

На правах рукописи

Би Дунсюэ

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В
МИКРО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Специальность 01.04.05 — Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2020 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Горелик Владимир Семенович

Официальные оппоненты: **Авакянц Лев Павлович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры общей физики
Осадчий Александр Валентинович,
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2020 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 на базе ФИАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П.Н. Лебедева РАН и на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03,
доктор физико-математических наук

А.С. Золотко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время активно развиваются технологии формирования и исследования микро-структурированных сред. Оптические свойства таких сред привлекли внимание многих исследователей [1–3] в связи с возможностью модификации макроскопических характеристик конденсированных сред при изменении их микроструктуры. Одним из важных примеров микро-структурированных сред являются мезопористые фотонные кристаллы [4, 5]. При заполнении микропор фотонных кристаллов диэлектриками могут быть созданы композитные материалы с новыми физическими свойствами [6, 7]. Другим важным примером микро-структурированных сред являются гетерогенные кристаллические порошки, состоящие из плотно упакованных микрочастиц алмаза или аморфного SiO_2 близких размеров, смеси микрочастиц с другими диэлектриками, а также суспензии твердотельных наночастиц заданных размеров в воде, этаноле или глицерине. Одним из наиболее эффективных методов исследования свойств микро-структурированных сред является лазерная спектроскопия спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света. Новое направление применения микро-структурированных сред связано с их использованием для увеличения интенсивности комбинационного рассеяния (КР) и нелинейно-оптических эффектов. Изучение спектров КР микро-структурированных сред даёт информацию об их составе и открывает возможности для создания новых оптических устройств, перспективных для приложений.

Цель работы.

Главной целью диссертации является выяснение закономерностей спонтанного и вынужденного КР в микро-структурированных средах. Ставилась задача исследования особенностей спектров КР в мезопористых глобулярных фотонных кристаллах, созданных на основе SiO_2 -опаловых матриц и заполненных различными диэлектриками. В диссертации изучались также мезопористые одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия, заполненные диэлектриками. Исследованы гетерогенные микроструктуры в виде микропорошков, смесей алмазных или кварцевых микрочастиц заданных размеров с диэлектриками, а также суспензии твердотельных наночастиц в жидкости, создаваемые на основе микроалмазов и наночастиц аморфного кварца заданных размеров.

Для достижения поставленных целей были решены следующие **задачи**:

1. Синтез мезопористых глобулярных фотонных кристаллов (SiO_2 -опаловых матриц) и одномерных фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия с различными периодами кристаллической решётки.

2. Заполнение мезопористых фотонных кристаллов различными диэлектриками.

3. Создание микроструктур, состоящих из микрочастиц алмаза или аморфного кварца близких размеров, и их смесей с различными диэлектриками, а также суспензий твердотельных наночастиц близких размеров в жидкости.

4. Изучение условий усиления интенсивности в спектрах спонтанного КР в микро-структурированных средах.

5. Исследование условий генерации вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в микро-структурированных средах.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Созданы новые композитные микро-структурированные среды на основе гетерогенных структур, построенных из микрочастиц алмазов или аморфного кварца близких размеров, между которыми введены различные диэлектрики.

2. Обнаружено резкое возрастание интенсивности спектров КР в диэлектриках при их введении в микро-структурированные среды.

3. Наблюдалось вынужденное низкочастотное рассеяние света на осцилляциях формы наночастиц алмазов и аморфного кварца близких размеров в жидкости с коэффициентом преобразования до 40%.

Практическая значимость работы определяется следующим.

1. Показана возможность создания высокочувствительных сенсоров молекулярных структур на основе анализа спектров КР химических соединений в результате их введения в мезопористые микроструктуры, в том числе в мезопористые фотонные кристаллы и микроструктуры, построенные из микрочастиц близких размеров.

2. Созданы источники направленного бигармонического лазерного излучения на основе эффекта вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния в суспензиях наноалмазов или сферических наночастиц аморфного кварца близких размеров в воде или этаноле.

Положения, выносимые на защиту.

1. При изменении периода кристаллической решётки фотонных кристаллов и введении различных диэлектриков в поры фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия и SiO_2 -опаловых матриц положение их стоп-зон сдвигается на 300 нм в видимой и инфракрасной областях спектра.

2. Наблюдается возрастание интенсивности спонтанного КР на несколько порядков для органических и неорганических диэлектриков, введённых в поры опаловых матриц или фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия, при условии близости частоты возбуждающего излучения к краю стоп-зон фотонного кристалла.

3. При возбуждении ВКР в этанольной суспензии наноалмазов (200–300 нм) узкополосными гигантскими импульсами рубинового лазера (694,3 нм) в спектре присутствуют стоксовы и антистоксовы компоненты с частотным сдвигом 1331 см^{-1} .

4. Коэффициент преобразования наносекундных импульсов рубинового лазера в вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние достигает 40% на сфероидальной моде наночастиц (250 нм) аморфного кварца с концентрацией 10^{13} 1/см^3 в воде с частотным сдвигом $\nu=0,6\text{ см}^{-1}$.

Методология и методы исследования.

В качестве методологической основы использовано фотон-фононное взаимодействие в микро-структурированных средах. Для исследования особенностей фотон-фононного взаимодействия использовались методы колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Достоверность полученных результатов обеспечена надёжностью применявшихся экспериментальных и теоретических методов, совпадением результатов аналитических расчётов с экспериментальными данными и подтверждается апробацией работы в научных статьях и на конференциях.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и в 8 материалах научных конференций. Список публикаций приведен на стр. 19 автореферата.

Результаты диссертации апробированы на 6 международных и российских научных конференциях:

1. IX Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики», Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2016.

2. XXV Съезд по спектроскопии, Москва, Институт спектроскопии РАН, 2016.

3. 3-rd China-Russia Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials, Wuhan (China), Hubei university, 2017.

4. X Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике», Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019.

5. SPM-2019-RCWDFM Joint International Conference combining the 3rd International Conference "Scanning Probe Microscopy" (SPM) and the 4th Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials (RCWDFM), Ekaterinburg, Ural Federal University, 2019.

6. 3-rd Symposium of the BRICS Association on Gravity, Astrophysics and Cosmology, Kazan, Kazan Federal University, 2019.

Личный вклад автора.

Все представленные в диссертации оригинальные результаты получены автором самостоятельно или при его участии. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в постановке цели и задач, при разработке оптимальных методов решения, в анализе полученных экспериментальных результатов, при написании статей и представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 126 страниц, в том числе 56 рисунков и 4 таблицы. Библиография содержит 183 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются выбор темы диссертации и её актуальность, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературы по теме диссертации, анализируется история исследований микро-структурированных сред и сообщаются характеристики исследуемых материалов. Приведены также сведения о видах спектров КР и способах повышении их интенсивности.

Во второй главе приводятся описание образов, сведения об экспериментальной установке и методике проведения анализа спектров отражения, пропускания, КР, ВКР и фотолюминесценции (ФЛ) в образцах для исследования.

Описание образцов даётся **в разделе 2.1**. В качестве объектов исследования были использованы фотонные кристаллы, в том числе глобулярные фотонные кристаллы на основе SiO₂-опаловых матриц и одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия, а также микроструктуры из микрочастиц алмаза или кварца близких размеров, включая микропорошки, смеси с различ-

ными диэлектриками и их суспензии в жидкости. В качестве диэлектриков, вводимых в поры фотонных кристаллов или микро-структурированных сред, были выбраны следующие твердотельные соединения: дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), оксид хрома (CrO_3), иодат калия (KIO_3), стильбен, РОРОР, РРО, а также жидкости: вода, глицерин, фенол, бензол, альфа-бромнафталин, этиловый спирт, перекись водорода, азотная кислота.

SiO_2 -опаловые матрицы формировались путём самосборки [8] из глобул оксида кремния, полученных методом Штобера [9]. Структура опаловых матриц представляет собой гранецентрированную кубическую решётку, построенную из плотноупакованных сферических частиц (глобул) аморфного кварца (SiO_2). Для направления (111) опаловую матрицу можно рассматривать как одномерный фотонный кристалл с периодом $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ [10].

Мезопористые одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия (см. Рисунок 1) изготавливались методом электрохимического травления [11]. Суть технологии заключается в чередовании степени травления слоёв тонких проводящих пластинок во время их анодирования в электролите. В результате образуется «двухкомпонентная» одномерная фотонно-кристаллическая плёнка, состоящая из большого числа двойных слоёв с различной степенью пористости. На основе этой технологии были синтезированы образцы одномерных фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия с различными периодами кристаллической решётки в диапазоне 200–500 нм.

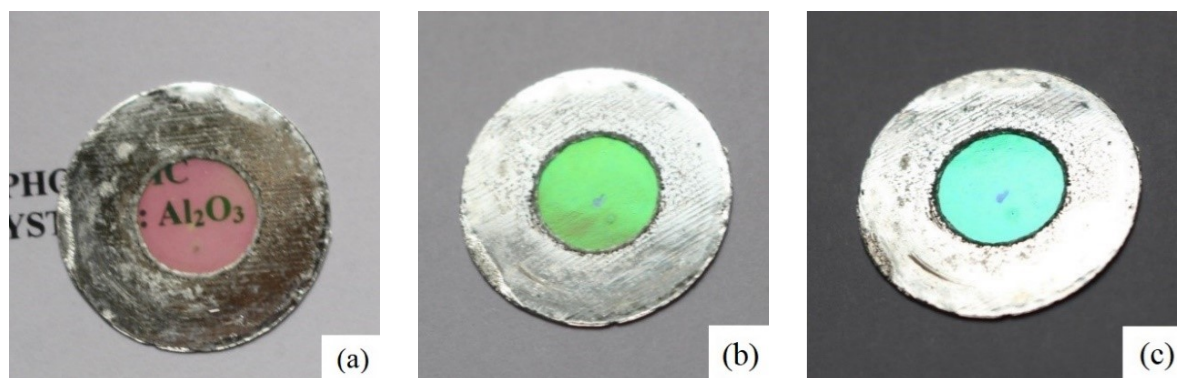


Рисунок 1. Вид поверхности фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия при различных (а–с) углах наблюдения.

Другие микро-структурированные среды синтезировались в виде порошков микрочастиц близких размеров, смесей на их основе с различными диэлектриками, а также их суспензий в жидкости. В качестве микрочастиц были выбраны микрористаллы алмазов и кварцевые порошки с заданными размерами.

В работе исследовались микрокристаллы алмазов с близкими размерами в диапазоне от 0,1 до 1000 мкм (см. Рисунок 2). Использовались коммерческие микрокристаллы алмазов, полученных при высоких температурах и высоких давлениях (методом HPHT) [12].

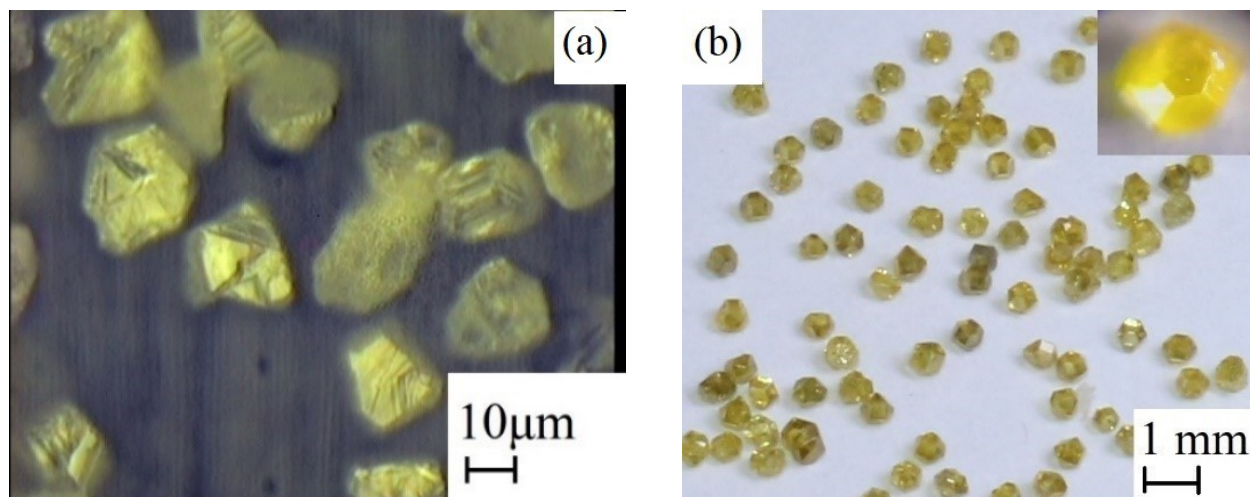


Рисунок 2. Фотографии микрокристаллов алмаза различных размеров; (a) — 15–17 мкм; (b) — 425–600 мкм.

Электронные фотографии сферических частиц кварца с заданными размерами, полученных методом Штобера [9], представлены на Рисунке 3.

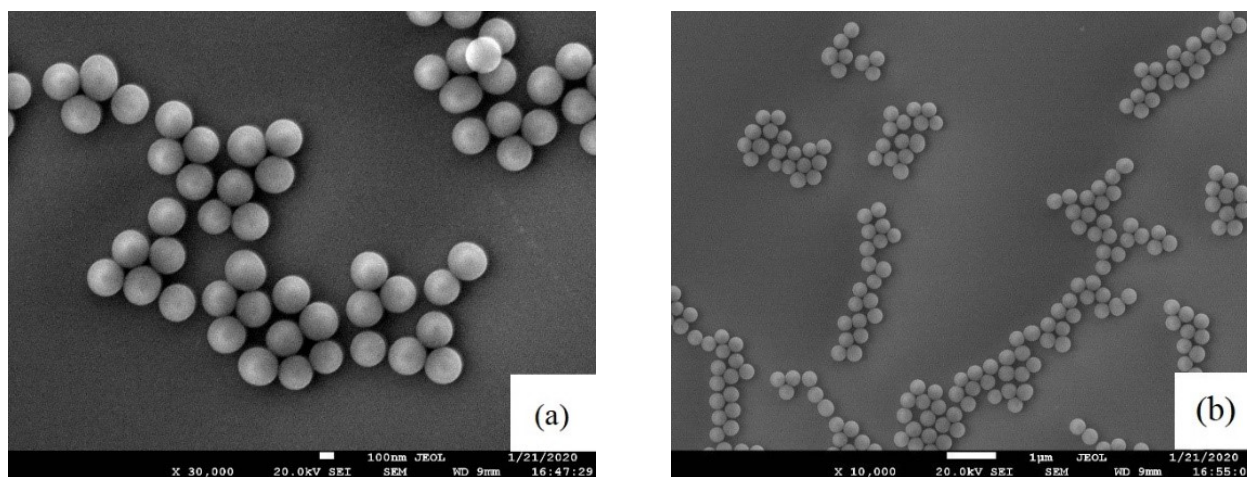


Рисунок 3. Электронные фотографии SiO₂ наноглобул при различных (а, б) масштабах наблюдения.

Композитные фотонные микропорошки получались путём смешивания микрокристаллов алмазов или сферических наночастиц аморфного кварца близких размеров с различными диэлектриками при дальнейшем их уплотнении с помощью пресса. Фотонные жидкости получались в виде суспензии микрочастиц

алмазов или сферических наночастиц аморфного кварца близких размеров, введённых при различных концентрациях в воду, этанол или глицерин.

В разделе 2.2 описывается методика эксперимента для исследования закономерностей спонтанного и вынужденного КР в микро-структурированных средах. Для возбуждения и регистрации спектров КР были использованы экспериментальные установки, приведённые на Рисунке 4.

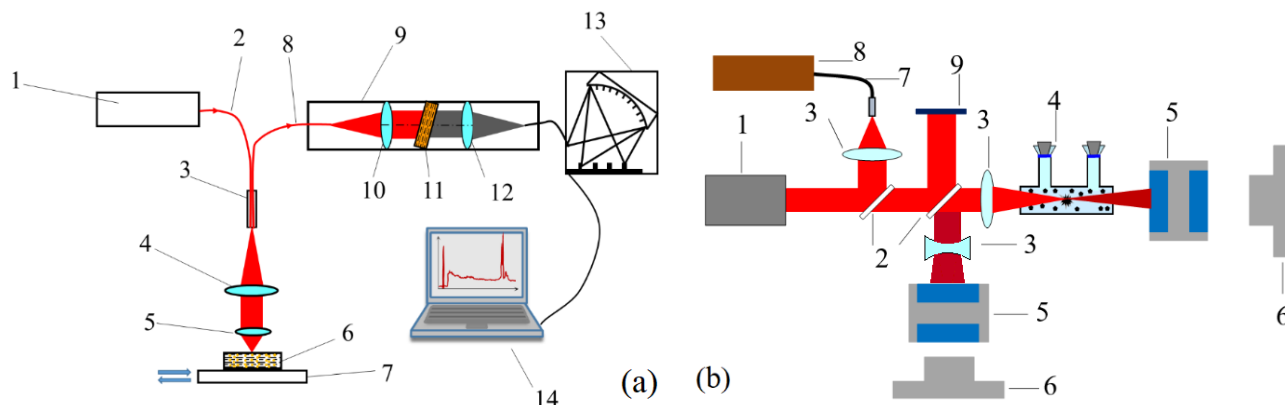


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки для возбуждения и регистрации спектров комбинационного рассеяния; (a) — регистрация спонтанного КР; 1 — лазер; 2, 8 — световоды; 3 — зонд; 4, 5, 10, 12 — линзы; 6 — образец; 7 — подложка; 9 — рефокусатор; 11 — фотонный кристалл; 13 — миниспектрометр; 14 — компьютер; (b) — регистрация вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния; 1 — рубиновый лазер; 2 — полупрозрачные пластины; 3 — линзы; 4 — кювета, заполненная жидкостью с частицами заданных размеров; 5 — интерферометры Фабри-Перо; 6 — экраны; 7 — световод; 8 — детектор возбуждающего излучения; 9 — зеркало.

Возбуждающее излучение с длиной волны 785 нм (1) поступает с помощью волоконно-оптического зонда (3) в микроскоп (4, 5) и фокусируется на поверхности образца (6) (см. Рисунок 4а). Спонтанное КР при геометрии «обратного рассеяния» через кварцевый световод (8), поступает на вход рефокусатора. В параллельный пучок рефокусатора помещается фотонный кристалл (11), служащий селективным светофильтром. При определённом угле падения вторичного излучения на фотонный кристалл (11), возбуждающее лазерное излучение отражается, а «очищенный» сигнал КР света проходит через светофильтр. Сигнал КР регистрируется с помощью миниспектрометра с многоэлементным приёмником. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} .

Для измерения спектрального сдвига при вынужденном низкочастотном комбинационном рассеянии в суспензии микрочастиц в жидкости использовался

интерферометр Фабри-Перо (см. Рисунок 4b), обеспечивающий возможность регистрации частотных сдвигов в диапазоне $0,3\text{--}8,3\text{ см}^{-1}$ ($9\text{--}250\text{ ГГц}$). Спектры анализировались в виде интерферограмм, наблюдаемых на экране (6) и имеющих вид чередующихся интерференционных колец.

В третьей главе приведены результаты исследований интенсивности спектров КР света в микро-структурированных средах, созданных на основе фотонных кристаллов. Были исследованы глобулярные фотонные кристаллы на основе SiO_2 -опаловых матриц и мезопористые одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия, а также микро-композитные структуры, заполненные различными диэлектриками.

На Рисунке 5 приведены спектры пропускания (а) и отражения (b) мезопористой одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия. Как видно из Рисунка 5а, в наблюдаемом спектре пропускания присутствует несколько стоп-зон. На краях стоп-зон фотонных кристаллов групповая скорость электромагнитной волны стремится к нулю. Это соответствует эффективной «остановке» света [13], т.е. существенной задержке электромагнитного излучения в среде. При этом увеличивается время взаимодействия возбуждающего излучения с веществом, введённым в поры фотонного кристалла, и резко возрастает вероятность процессов КР в веществе [7]. В связи с этим оптимальным условием для регистрации спектров КР веществ, введённых в мезопористые фотонные кристаллы, является близость длины волны возбуждающего излучения к краям стоп-зон фотонного кристалла.

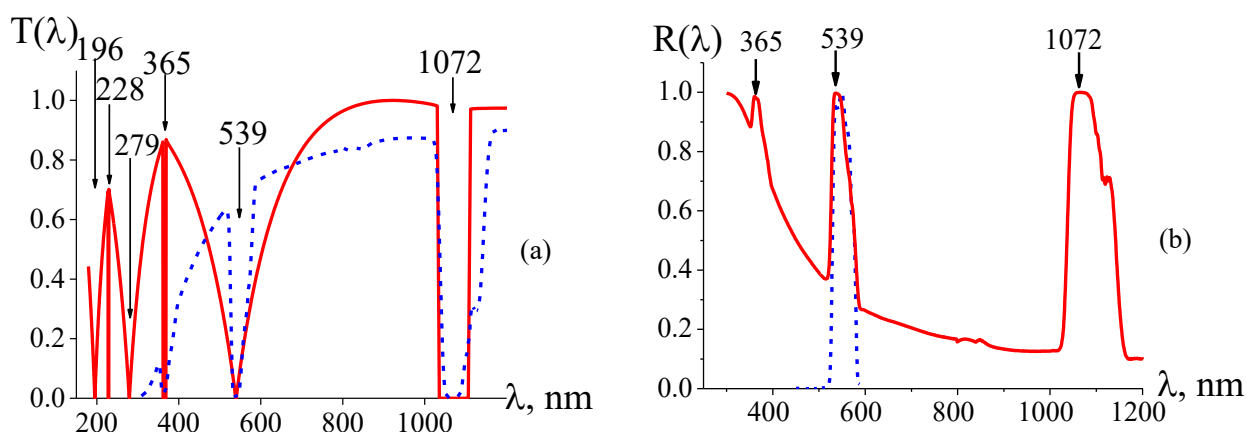


Рисунок 5. Спектральные характеристики мезопористой одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия; спектры пропускания, полученные экспериментально (пунктирная линия) и теоретически (сплошная линия) (а); спектры отражения, полученные экспериментально (пунктирная линия) и в результате расчёта (сплошная линия) (b).

На Рисунке 6 представлены спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) нескольких исходных опаловых матриц (заполненных воздухом) с различными диаметрами глобул (а) и заполненных диэлектриком $K_2Cr_2O_7$ (b).

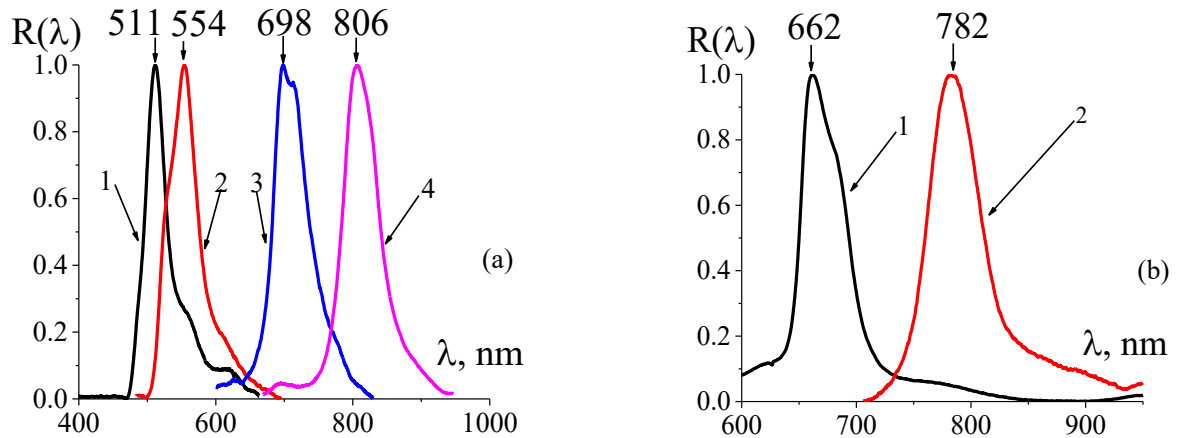


Рисунок 6. Спектры отражения мезопористых глобулярных фотонных кристаллов на основе SiO_2 -опаловых матриц с различными размерами глобул и заполненных диэлектриком; (a) — 240 (1); 300 (2); 350 (3) и 400 (4) нм; b — исходный фотонный кристалл (1) и заполненный диэлектриком $K_2Cr_2O_7$ (2).

Как видно из Рисунка 6а, в спектрах отражения SiO_2 -опаловых матриц присутствуют полосы, максимумы интенсивности которых смещаются в длинноволновую область при увеличении размеров глобул. Как видно из Рисунка 6б, в спектре отражения исходной SiO_2 -опаловой матрицы наблюдается отчётливая полоса отражения (кривая 1) с максимумом интенсивности на длине волны 662 нм. Для заполненного поликристаллом $K_2Cr_2O_7$ образца наблюдается сдвиг полосы отражения (кривая 2) в длинноволновую область. При этом длина волны максимума интенсивности полосы отражения, соответствующего спектральному положению стоп-зоны, оказалась близкой к длине волны возбуждающего излучения (785 нм).

Как показали результаты анализа спектров пропускания и отражения исследованных фотонных кристаллов, спектральные положения всех стоп-зон варьируются в зависимости от периода кристаллической решётки и угла падения излучения на поверхность фотонного кристалла в довольно широком спектральном диапазоне. Для оценки спектрального положения стоп-зон может быть использована формула (1):

$$m \cdot \lambda_m = 2a \cdot \sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2 \theta} \quad (m=1,2,3 \dots). \quad (1)$$

Здесь m — порядковый номер стоп-зоны, λ_m — длина волны, соответствующая центральному положению стоп-зоны, θ — угол падения излучения на образец, n_{ef} — эффективный показатель преломления, вычисляемый по формуле:

$$n_{ef}^2 = \eta n_1^2 + (1 - \eta) n_2^2 \quad (2)$$

Здесь η — объёмная доля первого слоя композита фотонного кристалла; n_1 , n_2 — показатели преломления слоёв композита фотонного кристалла.

Возрастание интенсивности спонтанного КР обнаруживается при введении диэлектриков в поры одномерных фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия или глобулярных фотонных кристаллов на основе SiO_2 -опаловых матриц.

На Рисунке 7 приведены зарегистрированные нормированные спектры КР исходного диэлектрика $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (а) и глобулярного фотонного кристалла (SiO_2 -опаловой матрицы), в поры которого было введено это же вещество (б). Как видно из сравнения спектров, интенсивности спектров КР исходного диэлектрика и вещества, присутствующего в порах SiO_2 -опаловой матрицы, сравнимы по величине. При этом вклад SiO_2 -опаловой матрицы в спектр КР оказывается незначительным вследствие малой интенсивности КР в аморфном кварце (см. вставку к Рисунку 7б). Использование возбуждающего излучения с длиной волны 785 нм обеспечивает полное отсутствие люминесценции SiO_2 -опаловых матриц. В то же время количество вещества в SiO_2 -опаловой матрице на два-три порядка меньше, чем при регистрации исходного соединения.

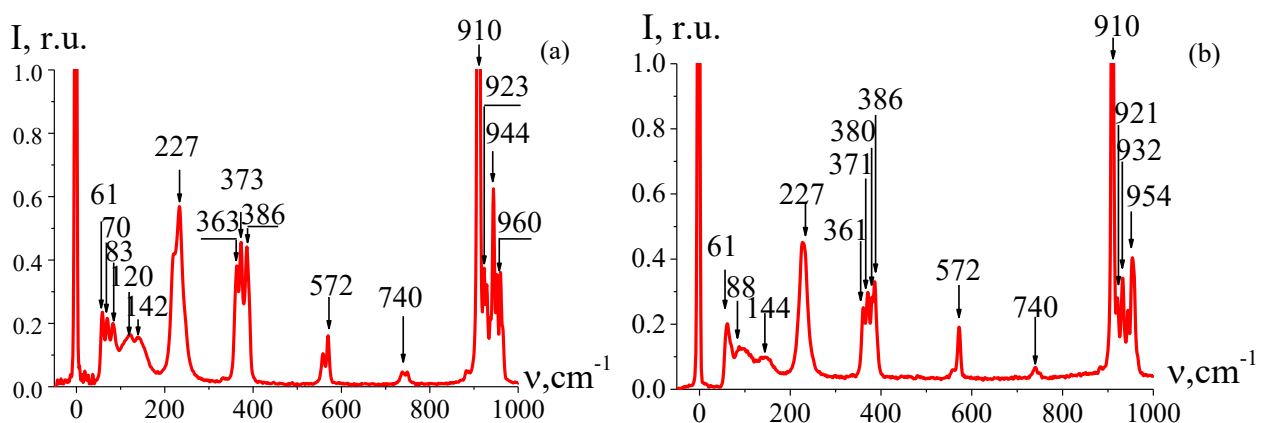


Рисунок 7. Нормированные спектры КР исходного диэлектрика $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (а), и композитной опаловой матрицы, заполненной $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (б) при возбуждении ближним инфракрасным лазерным излучением $\lambda=785\text{нм}$. На вставке к Рисунку 7б представлен спектр вторичного излучения в исходной SiO_2 -опаловой матрице при возбуждении ближним инфракрасным лазерным излучением $\lambda=785\text{нм}$.

Рисунок 8 иллюстрирует спектры КР микро-композитов на основе опаловой матрицы с различными размерами глобул, заполненных KIO_3 при возбуждении ближним инфракрасным лазерным излучением (785 нм). Все комбинационные пики KIO_3 , введённого в поры фотонных кристаллов, близки по частоте к соответствующим спутникам исходного диэлектрика KIO_3 . С учётом глубины проникновения лазерного излучения в глобулярные фотонные кристаллы и степени заполнения пор диэлектриком KIO_3 делается вывод о существенном возрастании эффективности КР диэлектрика KIO_3 , введённого в поры фотонных кристаллов, по сравнению с исходным материалом KIO_3 . Интенсивность КР при изменении размеров глобул фотонного кристалла с 300 до 400 нм возросла в шесть раз.

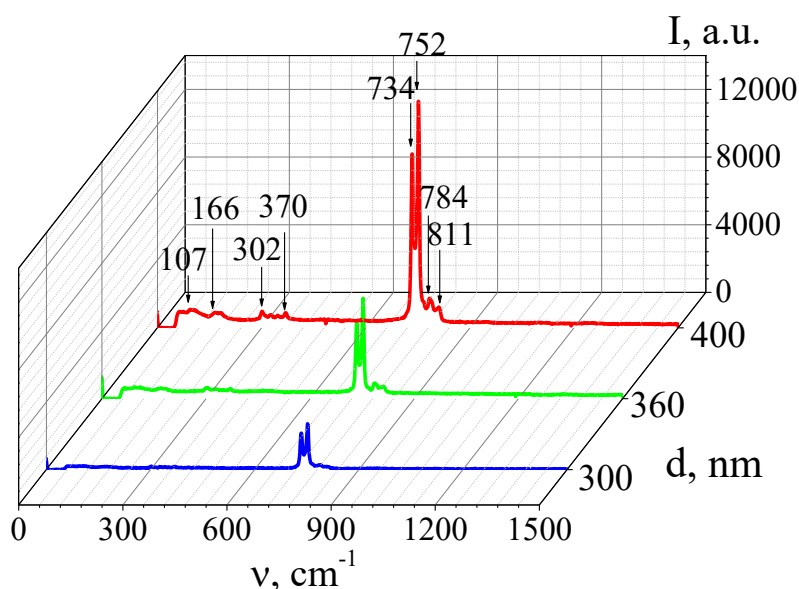


Рисунок 8. Спектры КР KIO_3 , введённого в поры опаловой матрицы с глобулами различных размеров: 300, 360 и 400 нм.

Таким образом, изменение периода кристаллической решётки фотонных кристаллов, а также введение диэлектрических кристаллических структур в поры фотонных кристаллов открывают возможности для повышения интенсивности спонтанного КР и для создания новых эффективных сенсоров на основе усиления в фотонном кристалле интенсивности КР в анализируемых диэлектриках. Другим фактором, который может привести к возрастанию интенсивности КР в фотонном кристалле, является рассеяние Ми [14] при близости длины волны возбуждающего излучения к размерам глобул фотонного кристалла. При этом траектория фотонов изменяется от баллистической до диффузионной, т.е. фактически резко увеличивается длина пути фотонов возбуждающего излучения в фотонном кристалле.

В четвертой главе приведены результаты исследований спектров КР в микро-структурированных средах на основе микрочастиц алмаза или сферических наночастиц аморфного кварца близких размеров, включая микропорошки, микросмеси на их основе с различными диэлектриками и их суспензии в жидкости.

На Рисунке 9 представлен вид спектра вторичного излучения одиночного алмаза при возбуждении лазером с длиной волны генерации 532 нм при различных интенсивностях. Как видно из Рисунка 9, в спектре вторичного излучения одиночного алмаза кроме фундаментального алмазного пика КР с частотой 1332 см^{-1} , присутствует интенсивная полоса фотолюминесценции. Максимумы ФЛ вблизи 576 и 637 нм относятся к бесфононным линиям (ZPL) ФЛ NV^0 и NV^- -центров, соответственно. Полосы фононных повторений ZPL NV-центров простираются в спектре до 800 нм. При повышении интенсивности лазерного излучения от 10^4 до 10^5 Вт/см^2 наблюдается известный эффект фотоионизации NV^- -центров и преобразование их в NV^0 -центры, что отражается в росте величины пика ZPL NV^0 -центра [15] (см. Рисунок 9b). При этом процесс носит обратимый характер: при снижении интенсивности лазерного излучения до исходного уровня вид спектра восстанавливается.

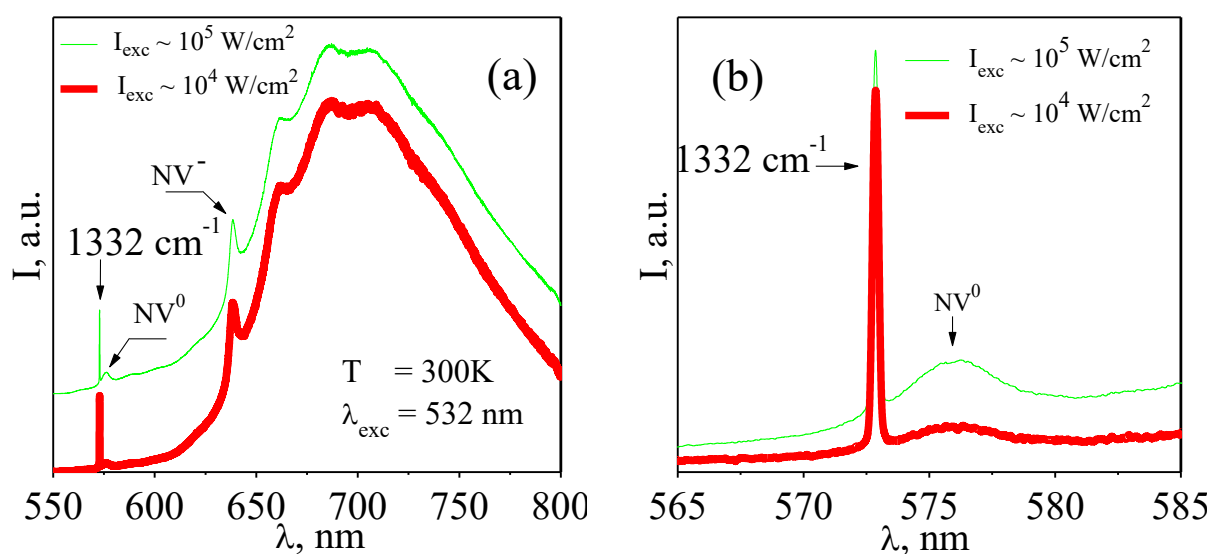


Рисунок 9. Спектры КР и ФЛ микроалмаза размером 300 мкм для двух интенсивностей лазерного излучения 10^5 Вт/см^2 (тонкая линия) и 10^4 Вт/см^2 (толстая линия): (a) — обзорный спектр; (b) — участок спектра, содержащий бесфононную линию NV^0 -центры.

Как видно из Рисунка 9, при возбуждении лазером с длиной волны генерации 532 нм в микрокристаллах алмаза наблюдаются интенсивные полосы фото-

люминесценции в области ожидаемого спектра КР. Это препятствует наблюдению полного спектра КР в микроалмазах при использовании в качестве возбуждающего излучения линии генерации с длиной волны 532 нм.

При возбуждении спектров КР этой же линией генерации (532 нм) массивного алмаза, искусственного бриллианта и CVD-алмазной пластинки толщиной 1 мм фотолюминесценция отсутствует и в спектре спонтанного КР обнаруживается резкий пик в области обертона фундаментальной оптической моды с частотой 2666 см^{-1} (см. Рисунок 10).

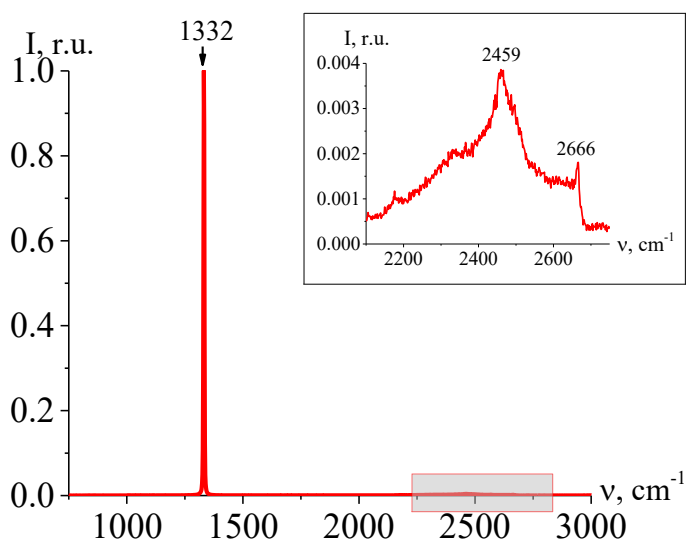


Рисунок 10. Спектр спонтанного КР в CVD-алмазной пластинке толщиной 1 мм.

На Рисунке 11 приведены спектры КР и фотолюминесценции в порошках на основе микрочастиц алмаза близких размеров при экспозиции 1 с, полученные при возбуждении ближним инфракрасным лазерным излучением с длиной волны генерации 785 нм. При этом фотолюминесценция сильно ослабляется и регистрируется полный спектр КР. В качестве исходных образцов микрокристаллов алмаза размеры микрочастицы алмаза изменялись в диапазоне 1,1–48 мкм.

Спектры КР в микропорошках алмаза содержат только одну резкую линию с частотой 1331 см^{-1} , соответствующую фундаментальной моде (см. Рисунок 11). В спектре КР микроалмазов размером 43–48 мкм, кроме основной линии 1331 см^{-1} , имеется широкая полоса при 1401 см^{-1} . В области спектра КР второго порядка наблюдается также широкая полоса с максимумом вблизи 2620 см^{-1} . В определённом диапазоне размеров алмазных частиц ($d = 1,1\text{--}48\text{ мкм}$) спектральная интенсивность КР монодисперсных алмазных частиц возрастает (см. Рисунок 11).

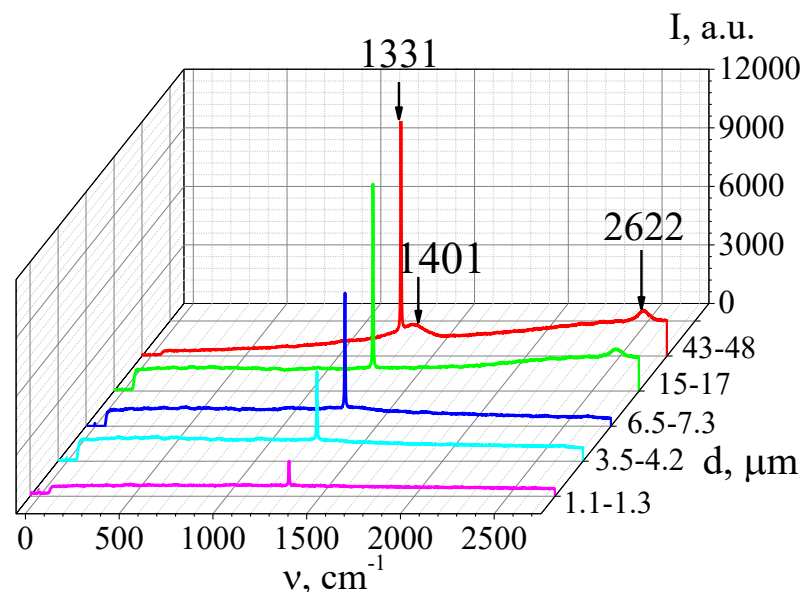


Рисунок 11. Спектры КР в микрокристаллах алмаза с различными размерами частиц, зарегистрированные при экспозиции, равной 1 с.

На Рисунке 12 приведены спектры КР одиночных микрокристаллов алмазов различных типов: «жёлтого» алмаза НРНТ и «белого» алмаза (алмазной керамики). Из сравнения спектров КР монодисперсных алмазных порошков (см. Рисунок 11) со спектрами одиночных алмазных микрокристаллов (см. Рисунок 12) видно, что во всех спектрах присутствует фундаментальная линия (1331 см^{-1} для порошка и 1332 см^{-1} для одиночных алмазов).

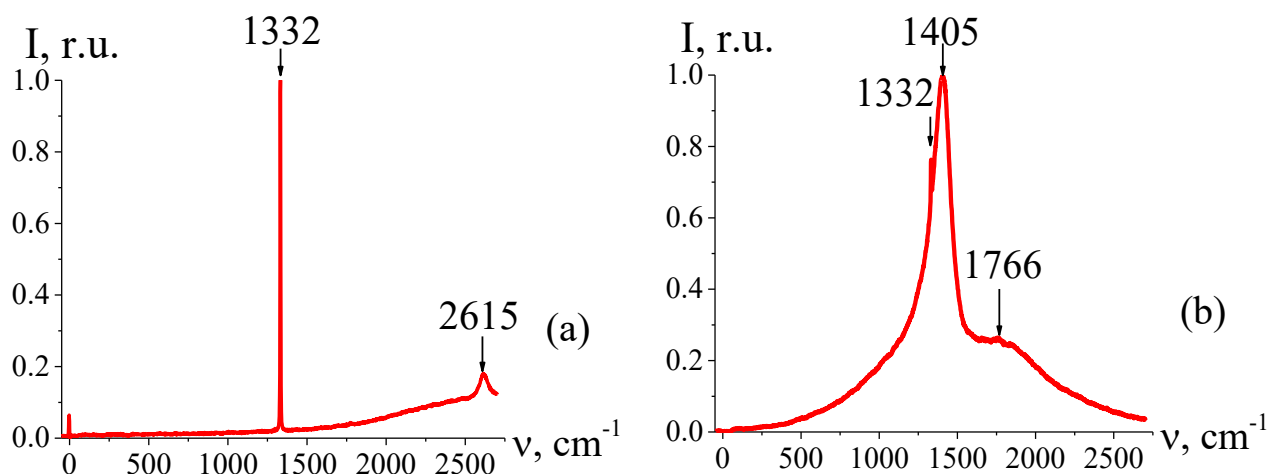


Рисунок 12. Спектры КР одиночных микрокристаллов алмазов различных типов: «жёлтого» НРНТ алмаза (а) и «белого» алмаза (алмазной керамики) (б) при возбуждении ближним инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 785 нм.

Наблюдаются также различия в области спектра КР второго порядка. Особый интерес представляет спектр КР алмазной керамики (см. Рисунок 12b), зарегистрированный при экспозиции 0,2 с. При этом интенсивность полос КР второго порядка превышает интенсивность линии 1332 см^{-1} КР первого порядка. Наблюдаемые пики интенсивности в таком спектре соответствуют двухфононным переходам с участием связанных и свободных пар акустических фононов с границы зоны Бриллюэна [16].

Возрастание интенсивности спонтанного КР диэлектриков, было обнаружено в смесях на основе микрочастиц алмаза или сферических частиц аморфного кварца близких размеров. На Рисунке 13 показаны спектры КР диэлектрика KIO_3 , в микросмесях с микрочастицами алмаза близких размеров. Как видно из этого рисунка, во всех спектрах КР композитов присутствуют основные пики алмаза с частотой 1331 см^{-1} , а также линии КР KIO_3 . Интенсивность спектра КР KIO_3 возрастает с увеличением размера алмазных микрочастиц от 1,1 до 48 мкм.

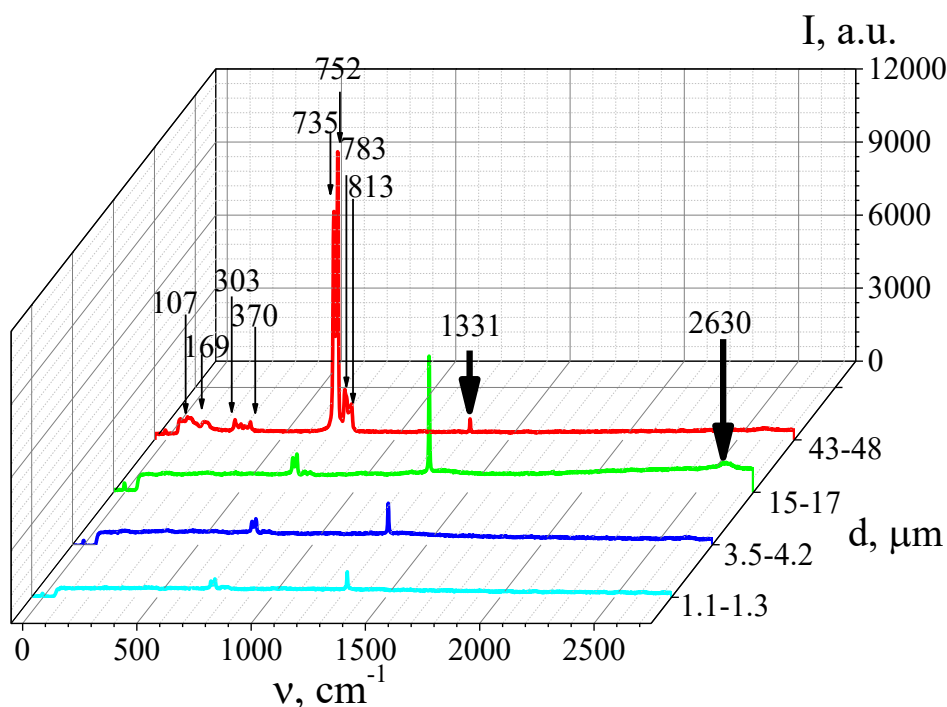


Рисунок 13. Зависимость интенсивности спектра КР поликристаллов KIO_3 , в смесях с микрочастицами алмаза от размера d микроалмазов. Жирные стрелки соответствуют линиям алмаза.

Были зарегистрированы спектры КР следовых количеств (нанogramм) неорганических и органических соединений ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, стильбена, РОРОР, РРО и смеси глицерина с РОРОР), присутствующих на острие одиночного алмаза размером около 1,0 мм. При этом наблюдаются интенсивные спектры КР, коррелирующие

со спектрами исходных соединений. Такие свойства можно объяснить локальным усилением эффективного электромагнитного поля, возбуждающего вследствие металлизации приповерхностной области острого алмазного наконечника.

Рисунок 14 иллюстрирует сравнение спектров возбуждающего излучения рубинового лазера (a) и стоксовой компоненты вынужденного низкочастотного рассеяния в суспензиях наночастиц в жидкостях (b–d). Сдвиг частоты вынужденного низкочастотного рассеяния в суспензии наноалмазов в этаноле на сфероидальной моде составляет $\nu = 1,5 \text{ см}^{-1}$ ($f = 45 \text{ ГГц}$) (см. Рисунок 14b). На Рисунке 14 (c, d) приведены интерферограммы спектров вынужденного низкочастотного рассеяния на сфероидальной моде наночастиц SiO_2 в воде, зарегистрированные для геометрии рассеяния вперед (c) и назад (d). Эффективность преобразования импульсного возбуждающего излучения в низкочастотное стоксово рассеяние, направленное вперед, достигала 40%.

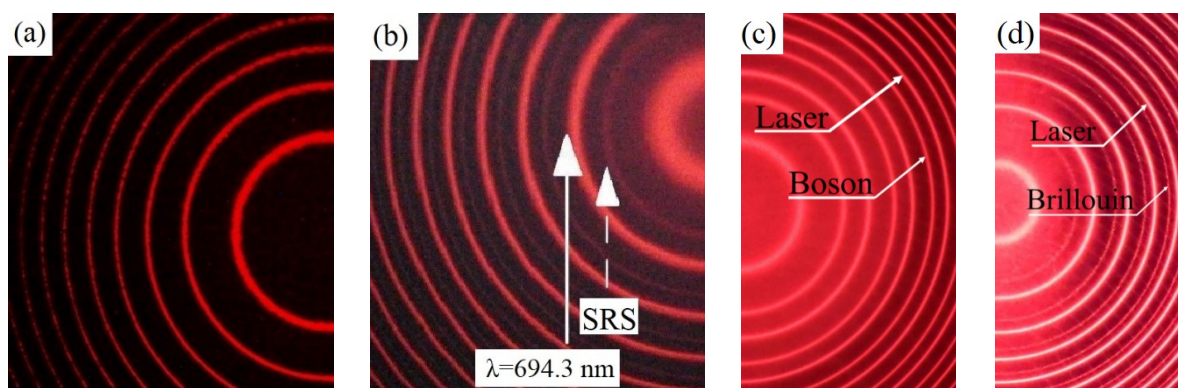


Рисунок 14. Интерферограммы Фабри-Перо рубинового лазера (a), вынужденного низкочастотного рассеяния света наноалмазов в этаноле (b), вынужденного низкочастотного рассеяния света сферических наночастиц аморфного кварца в воде, соответствующие рассеянному излучению вперед (c) и назад (d).

Таким образом, вынужденное низкочастотное рассеяние света в фотонных жидкостях обеспечивает возможность генерации бигармонического лазерного излучения с регулируемым сдвигом частоты в гигагерцовом диапазоне, перспективного для резонансного возбуждения молекулярных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем.

1. Разработан метод управления характеристиками стоп-зон мезопористых фотонных кристаллов (SiO_2 -опаловых матриц и фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия) при изменении периода кристаллической решётки и введении в их поры различных твёрдых и жидких веществ.

2. Обнаружен эффект резкого возрастания интенсивности КР органических и неорганических соединений при их введении в поры фотонных кристаллов и фотонных смесей. Разработан метод обнаружения следовых количеств вещества вблизи острых алмазных наконечников.

3. Обнаружено присутствие связанных состояний пар фононов (фононных молекул) с большой энергией связи в микрокристаллах алмазов заданных размеров в условиях фононного конфайнмента в микро-структурированной среде.

4. Показано, что в микроалмазах, полученных при высоких температурах и высоких давлениях присутствуют NV-центры с большой концентрацией.

5. Установлено, что при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера (694,3 нм) суспензии микроалмазов в этаноле наблюдается эффективное ВКР на фундаментальной моде алмаза с генерацией стоксовых и антистоксовых компонент.

6. Обнаружено направленное вперёд вынужденное низкочастотное рассеяние света на сфероидальной моде микрочастиц алмаза и сферических наночастиц аморфного кварца в жидкости с частотным сдвигом $0,1\text{--}1\text{ см}^{-1}$ и высоким коэффициентом преобразования (до 40%).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации автора в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science:

1. Bi D., Gorelik V. S. Optical properties of ferroelectric photonic structures // *Ferroelectrics*. — 2020. — Vol. 559, № 1. — P. 36–44. DOI: 10.1080/00150193.2020.1722004.

2. Gorelik V. S., Tcherniega N. V., Schevchenko M. A., Skrabatun A. V., Bi Dongxue, Baranov A. N., Kudryavtseva A. D., Maresev A. N. Stimulated Raman scattering of light in suspension of diamond microparticles in ethanol and in water // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2020. — Vol. 237. — P. 118418. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118418.

3. Gorelik V. S., Tcherniega N. V., Shevchenko M. A., Pyatyshev A. Yu., Bi D., Khmelnsky R. A., Umanskaya S. F. High efficiency stimulated low-frequency Raman

scattering in a water suspension of dielectric submicron particles // Laser Phys. Lett. — 2020. — Vol. 17, № 10. — P. 105401. DOI: 10.1088/1612-202X/abae6c.

4. Горелик В. С., Савинов С. А., Сычев В. В., Bi D. Вторичное излучение в микроалмазах с NV-центрами // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 6. — С. 939–942. DOI: 10.31857/S0023476120060168.

5. Горелик В. С., Bi Dongxue, Fei Guang Tao, Xu Shao Hui, Gao Xu Dong. Комбинационное рассеяние света в нанокompозитных фотонных кристаллах // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55, № 4. — С. 385–394. DOI: 10.1134/S0002337X19040067.

6. Горелик В. С., Скрабатун А. В., Bi Dongxue. Микрокристаллические алмазные порошки как перспективные объекты для генерации многочастотного вынужденного комбинационного рассеяния // Оптика и спектроскопия. — 2019. — Т. 126, Вып. 5. — С. 616–621. DOI: 10.21883/OS.2019.05.47661.10-19.

7. Горелик В. С., Скрабатун А. В., Би Д. Комбинационное рассеяние света в микрокристаллах алмаза // Кристаллография. — 2019. — Т. 64, № 3. — С. 402–406. DOI: 10.1134/S002347611903010X.

8. Свербиль П. П., Горелик В. С., Bi Dongxue, Fei Guang Tao, Xu Shao Hui, Gao Xu Dong. Угловые зависимости спектров пропускания фотонно-кристаллических пленок на основе оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. — 2019. — Т. 127, Вып. 4. — С. 548–550. DOI: 10.21883/OS.2019.10.48355.176-19.

9. Gorelik V. S., Sverbil P. P., Filatov V. V., Bi Dongxue, Fei Guang Tao, Xu Shao Hui. Transmission spectra of one-dimensional porous alumina photonic crystals // Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications. — 2018. — Vol. 32, № 24. — P. 6–10. DOI: 10.1016/j.photonics.2018.08.004.

10. Горелик В.С., Яшин М.М., Bi Dongxue, Fei Guang Tao. Спектры пропускания и оптические свойства мезопористого фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. — 2018. — Т. 124, Вып. 2. — С. 171–177. DOI: 10.21883/OS.2018.02.45519.177-17.

11. Горелик В. С., Войнов Ю. П., Щавлев В. В., Bi Dongxue, Shang Guo Liang, Fei Guang Tao. Спектроскопия стоп-зон мезопористых фотонно-кристаллических пленок на основе оксида алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2017. — № 2. — С. 73–81. DOI: 10.7868/S0207352817020068.

Публикации автора по теме диссертации в материалах конференций:

1. Bi D., Gorelik V.S. / Optical properties of ferroelectric photonic structures // Abstract Book of «SPM-2019-RCWDFM Joint International Conference combining the 3rd International Conference "Scanning Probe Microscopy" (SPM) and the 4th Russia-

China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials (RCWDFM)», Ekaterinburg, Russia, 2019, P. 91.

2. Gorelik V.S., Bi D. / Relativity properties of phonons in diamond crystal // Abstract Book of «3-rd Symposium of the BRICS Association on Gravity, Astrophysics and Cosmology», Kazan, Russia, 2019, P. 38–39.

3. Bi D., Горелик В.С., Ма Д., Цуй С., Юрасов Н.И., Юрасова И.И. / Оптические свойства глобулярных фотонных кристаллов с различными размерами частиц // Третья часть трудов Десятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике», Москва, Россия, 2019, С. 50–53.

4. Bi D., Горелик В.С., Романовская А.К., Скрабатун А.В. / Комбинационное рассеяние света в микрокристаллах алмаза // Третья часть трудов Десятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике», Москва, Россия, 2019, С. 69–72.

5. Галкин Н.К., Синягин А.В., Bi Dongxue, Физина Е.К., Юрасова И.И. / Контроль скорости роста нанокластеров SiO_2 при различном соотношении числа молей компонентов системы (вода-растворитель) // Первая часть трудов Десятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике», Москва, Россия, 2019, С. 241–244.

6. Gorelik V.S., Bi Dongxue, Fei Tao Guang / Optical properties of mesoporous photonic crystals, filled by dielectrics, ferroelectrics and piezoelectrics // Journal of Advanced Dielectrics (3-rd China-Russia Workshop on Dielectirc and Ferreolectric Materials), Wuhan, China, 2017, 7(6), P. 1750038.

7. Горелик В.С., Войнов Ю.П., Щавлев В.В., Би Дунсюэ, Shang Guo Liang, Fei Guang Tao / Спектроскопия стоп-зон мезопористых одномерных фотонных кристаллов на основе оксида алюминия // Сборник тезисов конференции «XXV Съезд по спектроскопии», Москва Троицк, Россия, 2016, С. 422–423.

8. Щавлев В.В., Горелик В.С., Войнов Ю.П., Би Дунсюэ, Shang Guo Liang, Fei Guang Tao / Множественные стоп-зоны в мезопористых фотонных кристаллах на основе оксида алюминия // Фундаментальные проблемы оптики — 2016: Сборник трудов IX Международной конференции, Санкт-Петербург, Россия, 2016, С. 360–362.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРУЕМОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

1. Engelbrecht J., et al., Waves in microstructured materials and dispersion // Philosophical Magazine. 2005. Vol. 85, № (33–35). P. 4127–4141.

2. Craster R.V., Makwana M. Modelling microstructured media: periodic systems and effective media, in *Dynamic Localization Phenomena in Elasticity, Acoustics and Electromagnetism*. 2013, Springer. P. 1–17.
3. Dell’Isola F., Eremeyev V.A. Some Introductory and Historical Remarks on Mechanics of Microstructured Materials, in *Advances in Mechanics of Microstructured Media and Structures*. 2018, Springer. P. 1–20.
4. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical review letters*. 1987. Vol. 58, № 20. P. 2059–2062.
5. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical review letters*. 1987. Vol. 58, № 23. P. 2486–2489.
6. Zhou J. et al. Thermally tuning of the photonic band gap of SiO₂ colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO₃. *Applied Physics Letters*. 2001. Vol. 78, № 5. P. 661–663.
7. Gorelik V. et al. Transmission spectra of one-dimensional porous alumina photonic crystals. *Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications*. 2018. Vol. 32. P. 6–10.
8. Vlasov Y.A. et al. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 289–293.
9. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*. 1968. Vol. 26, №1. P. 62–69.
10. Reynolds A. et al., Spectral properties of opal-based photonic crystals having a SiO₂ matrix. *Physical Review B*. 1999. Vol. 60, № 16. P. 11422–11426.
11. Wang B. et al. Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina. *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, № 36. P. 365601.
12. Bundy F. et al. Man-made diamonds. *Nature*. 1955. Vol. 176, № 4471. P. 51–55.
13. Soljačić M. et al. Photonic-crystal slow-light enhancement of nonlinear phase sensitivity. *JOSA B*. 2002. Vol. 19, № 9. P. 2052–2059.
14. Mie G. Contribution to the optics of turbid media specifically colloidal metal particles. *Ann. Phys. (Leipzig)*. 1908. Vol. 25, № 3. P. 377–425.
15. Manson N., Harrison J., Sellars M. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics. *Physical Review B*. 2006. Vol. 74, № 10. P. 104303.
16. Аникьев А., Едгорбеков Д. Взаимодействие длинноволновых возбуждений в кристаллах. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41, №1. С. 130–133.