

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ
П.Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Би Дунсюэ

Комбинационное рассеяние света в микро-структурированных средах

Специальность 01.04.05 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Горелик В. С.

Москва — 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Микро-структурированные среды	12
1.1.1 Фотонные кристаллы	12
1.1.2 Другие микро-структурированные среды	18
1.2 Комбинационное рассеяние.....	20
1.2.1 Спонтанное комбинационное рассеяние света первого и второго порядка в кристаллах	20
1.2.2 Методы увеличения интенсивности спектров комбинационного рассеяния	22
1.2.3 Вынужденное комбинационное рассеяние в суспензиях твердотельных наночастиц в жидкости	23
Глава 2 Методика эксперимента.....	25
2.1 Образцы для исследований.....	25
2.1.1 Фотонные кристаллы	25
2.1.2 Другие микро-структурированные среды	30
2.2 Принципиальные схемы экспериментальных установок	31
2.2.1 Схемы экспериментальных установок для исследования характеристик стоп-зон	31
2.2.2 Схемы экспериментальных установок для исследования спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции.....	33
Глава 3 Комбинационное рассеяние света в упорядоченных микро- структурированных средах.....	38
3.1 Теория стоп-зон в одномерном фотонном кристалле.....	38

3.2 Комбинационное рассеяние в упорядоченных микроструктурах на основе глобулярных фотонных кристаллов	42
3.2.1 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) SiO ₂ -опаловых матриц	42
3.2.2 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными жидкостями.....	43
3.2.3 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными твердотельными диэлектриками	45
3.2.4 Спектры фотолюминесценции и вторичного излучения глобулярных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) SiO ₂ -опаловых матриц	47
3.2.5 Спектры комбинационного рассеяния глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными диэлектриками	50
3.2.6 Зависимость интенсивности спонтанного комбинационного рассеяния диэлектрика, введённого в поры опаловой матрицы, от диаметра глобул SiO ₂	58
3.3 Комбинационное рассеяние в упорядоченных микроструктурах на основе одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия	60
3.3.1 Характеристики стоп-зон одномерных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) плёнок анодного оксида алюминия.....	60
3.3.2 Характеристики стоп-зон одномерных фотонных кристаллов на основе плёнок анодного оксида алюминия, заполненных диэлектриком	63
3.3.3 Спектры комбинационного рассеяния одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия, заполненной диэлектриками	64
Глава 4 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе микрочастиц близких размеров	67

4.1 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе микрочастиц алмазов близких размеров	67
4.1.1 Комбинационное рассеяние и фотолюминесценция в микрокристаллах алмазов.....	67
4.1.2 Комбинационное рассеяние в спрессованными смесях микрокристаллов алмазов близких размеров с диэлектриками	79
4.1.3 Комбинационное рассеяние в суспензиях твердотельных наночастиц алмазов близких размеров в жидкости.....	85
4.1.4 Локальное усиление спонтанного комбинационного рассеяния на поверхности одиночных алмазов.....	94
4.1.5 Вынужденное комбинационное рассеяние в суспензиях микрочастиц алмазов в жидкостях	99
4.2 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе сферических частиц кварца близких размеров.....	102
Заключение	109
Благодарности.....	110
Список литературы	111

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время активно развиваются технологии формирования и исследования микро-структурированных сред [1-7]. Оптические свойства таких сред привлекли внимание многих исследователей [8-10] в связи с возможностью модификации макроскопических характеристик конденсированных сред при изменении их микроструктуры. Одним из важных примеров микро-структурированных сред являются мезопористые фотонные кристаллы [11, 12]. При заполнении микропор фотонных кристаллов диэлектриками могут быть созданы композитные материалы с новыми физическими свойствами [13, 14]. 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.

Объекты исследования. Объектами исследований являются мезопористые фотонные кристаллы, включая глобулярные фотонные кристаллы на основе SiO_2 -опаловых матриц и одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия, а также микроструктуры на основе микрочастиц алмаза и кварца близких размеров, включая микропорошки, смеси на их основе с различными 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 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 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.

Научная новизна диссертации

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.

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.

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 сферической моде наночастиц (250 нм) аморфного кварца с концентрацией 10^{13} 1/см^3 в воде с частотным сдвигом $\nu=0,6 \text{ см}^{-1}$.

Апробация работы. 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.

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science:

1. Bi D., Gorelik V. S. Optical properties of ferroelectric photonic structures // *Ferroelectrics*. — 2020. — V. 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., Khmel'nitsky 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/abaе6с.

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. — V. 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.

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 и объём работы. 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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Микро-структурированные среды

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям так называемых микро-структурированных сред, макроскопические свойства которых видоизменяются с изменением микроскопических характеристик такого рода систем [15]. Микро-структурированные среды находят применения для создания новых типов сенсоров молекулярных соединений, при разработке селективных оптических фильтров, в качестве новых типов эффективных нелинейно-оптических преобразователей и для других приложений [7, 16-19].

В качестве образцов микро-структурированных сред были выбраны мезопористые фотонные кристаллы и микроструктуры на основе микрочастиц близких размеров, включая микропорошки, смеси на их основе с различными диэлектриками, а также суспензии твердотельных наночастиц в жидкости.

1.1.1 Фотонные кристаллы

Важным примером упорядоченных микро-структурированных сред являются так называемые фотонные кристаллы. Фотонные кристаллы представляют собой периодические структуры, в которых диэлектрическая проницаемость модулируется в виде кристаллической решётки, период которой существенно превышает атомные размеры. К настоящему времени наиболее разработанными являются фотонные кристаллы, период которых сопоставим с длинами волн инфракрасного, видимого или ультрафиолетового излучений [11, 12, 20-22].

История исследования фотонных кристаллов началась с работ Яблоновича Э. (Yablonovitch E.) и Джона С. (John S.), выполненных в конце 1980-х годов [11, 12]. Подобно запрещённой зоне электронов в полупроводниках, в энергетическом спектре фотонных кристаллов присутствует «запрещённая зона»

для фотонов. Фотонная «запрещённая зона» — это диапазон частот электромагнитного излучения, в котором «запрещено» распространение электромагнитных волн в любых направлениях внутри фотонного кристалла. В работе [12] было предсказано, что вблизи края запрещённой зоны групповая скорость электромагнитной волны должна аномально уменьшаться, что приводит к локализации фотонов, аналогичной андерсоновской локализации [23] электронов в полупроводниках. Аналогичное свойство электромагнитных волн в одномерных пространственно-периодических структурах было предсказано ранее в работе [24].

В реальных трёхмерных фотонных кристаллах запрет на распространение электромагнитной волны, как правило, осуществляется лишь для выделенных направлений в фотонном кристалле. В этом случае аналогом «запрещённой зоны» трёхмерного фотонного кристалла является так называемая «стоп-зона».

С начала 1990-х годов большинство исследований по фотонным кристаллам было сосредоточено на анализе механизмов формирования «запрещённых зон» и «стоп-зон» в фотонных структурах [25-28]. В дальнейшем были разработаны методы создания фотонных кристаллов, представляющих интерес для модуляции интенсивности спонтанного излучения атомов, для исследования процессов отражения и преломления света, а также для реализации новых нелинейно-оптических эффектов в фотонных кристаллах [17, 20, 21, 29]. В ряде работ устанавливались также условия для существования полной запрещённой зоны в трёхмерном фотонном кристалле [30, 31].

В настоящее время тематика исследований фотонных кристаллов существенно расширилась в связи с многочисленными применениями фотонных кристаллов: в волоконной оптике [32, 33], при создании интегральных схем нового типа в микроэлектронике [34], при исследовании нелинейно-оптических [35] и рефрактивных эффектов [36].

В последние годы фотонные кристаллы нашли применение в оптических устройствах, предназначенных для управления характеристиками

светового излучения [37], для создания новых химических и биологических сенсоров [38, 39], оптических декодеров [40], высокоэффективных волноводов [41], а также при исследовании топологических изоляторов и эффектов сверхпроводимостей [42-44].

В соответствии с периодичностью изменения показателя преломления, фотонные кристаллы можно разделить на три категории [45]: одномерные, двумерные и трёхмерные (см. Рис. 1).

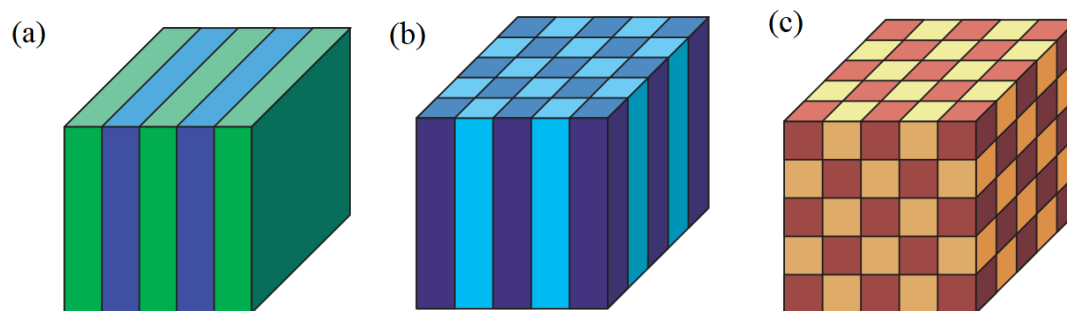


Рис. 1. Схематические представления фотонных кристаллов: (a) одномерного фотонного кристалла; (b) двумерного фотонного кристалла; (c) трёхмерного фотонного кристалла [45].

Если показатель преломления фотонного кристалла периодически изменяется в одном пространственном направлении (см. Рис. 1a), то он рассматривается как одномерный фотонный кристалл. Такие фотонные кристаллы могут быть синтезированы в виде чередующихся плоских слоёв двух типов материалов, параллельных друг другу с различными показателями преломления, и могут обнаруживать фотонно-кристаллические свойства в пространственном направлении, перпендикулярном слоям. Толщина и диэлектрическая проницаемость каждого слоя определяют оптические свойства фотонного кристалла. Соответственно, в двумерных и трёхмерных фотонных кристаллах показатель преломления периодически изменяется в двух и трёх пространственных направлениях (см. Рис. 1(b, c)).

Первый трёхмерный фотонный кристалл был создан Яблоновичем в 1990 году путём покрытия куска материала маской, состоящей из множества

треугольных отверстий, где отверстия каждого слоя формируют обратную алмазную структуру [46]. В 1991 году в совместной работе подразделения компании IBM и Массачусетского технологического института [47] сообщили об исследовании структуры фотонной зоны в двумерном диэлектрическом массиве с использованием метода когерентной микроволновой нестационарной спектроскопии. В 1996 Томас Краусс (Thomas Kraus) впервые продемонстрировал двумерный фотонный кристалл с периодом, сравнимым с длиной волны света в полупроводниках [48]. В работе [49] авторы представили экспериментальное и теоретические исследования распространения электромагнитных волн в одномерных и двумерных периодических структурах.

В настоящее время исследования фотонных кристаллов активно проводятся в ведущих научных лабораториях мира. С быстрым расширением технологий и материалов, в дополнение к традиционным методам механической обработки, появилось новые способы получения фотонных кристаллов с использованием самосборки, литографии, голографии и др. [34, 50-56].

Метод самосборки заключается в том, что микрочастицы близких размеров самоорганизуются, образуя трёхмерную регулярную структуру [34, 51]. В частности, этот метод осуществляется при осаждении на подложку сферических коллоидальных частиц [50].

Метод литографии основан на использовании маски из фоторезиста, нанесённой на поверхность подложки. Маска определяет геометрию протравленной области и позволяет впоследствии протравить материал подложки. Для формирования микрорельефа фоторезиста в зависимости от его чувствительности используются источники ультрафиолетового излучения или электронные, ионные и рентгеновские пучки [52-54]. В зависимости от различных способов литографии существуют следующие литографические технологии: наноимпринтная [54], интерференционная [53] и голографическая [52].

Фотонный кристалл можно приготовить по голографическому принципу [55, 56]. Фотонные кристаллы могут быть созданы на основе

формирования голограмм с чрезвычайно высокими контрастами показателя преломления. Развивается также метод голографической литографии, сочетающий в себе голографию и фотолитографию [52].

Основные характеристики фотонных кристаллов состоят в присутствии фотонной запрещённой зоне [11, 20, 57], фотонной локализации [12, 58] и в подавлении спонтанного излучения [59, 60].

Формирование фотонной запрещённой зоны связано с кристаллической структурой фотонного кристалла и с соотношением диэлектрических постоянных различных материалов, из которых состоит фотонный кристалл. Как выяснилось, полная фотонная запрещённая зона присутствует в том случае, когда отношение показателей преломления двух сред превышает определённое значение [27, 61]. В частности, случае кубической гранецентрированной решётки (ГЦК-решетки) в виде опаловой матрицы полная запрещённая зона возникает при отношении показателей преломления двух сред, большим 2,8 [62].

Дефекты, присутствующие в фотонных кристаллах, подразделяются на точечные, линейные и поверхностные. Точечные дефекты формируют в фотонном кристалле локализованные оптические «ловушки» [63, 64]. В случае линейного дефекта излучение локализуется вдоль линии дефекта. Введение линейных дефектов в фотонные кристаллы используется для изготовления лазерных волноводов [65]. Поверхностные дефекты аналогичны зеркалу и приводят к излучению отражению светового излучения в заданном направлении.

Подавление спонтанного излучения атомов или молекул в определённых спектральных интервалах — это ещё одна важная характеристика фотонных кристаллов [59]. Плотность фотонных состояний в фотонной запрещённой зоне близка к отражению нулю. Поэтому вероятность спонтанного излучения в спектральной области запрещённой зоны аномально падает. Если в фотонный кристалл дефект с высокой плотностью фотонных состояний, то в запрещённой зоне появляется резкий пик интенсивности спонтанного излучения. Возможность управления интенсивностью спонтанного излучения среды, из

которой построен фотонный кристалл, классифицируется как эффект Парселла [60, 66].

Среди всех фотонных кристаллов большое внимание было уделено глобулярным фотонным кристаллам на основе SiO_2 [67] и одномерным фотонно-кристаллическим плёнкам анодного оксида алюминия. В частности, активно исследовались опаловые матрицы [68], состоящие из плотно упакованных глобул кремнезёма (аморфного SiO_2). В 1989 году Филип Впервые синтезировал искусственные опаловые матрицы методом осаждения [69]. В работах [70, 71] была развита технология получения двумерных мезопористых фотонно-кристаллических плёнок на основе анодного оксида алюминия. Развитие направления, связанного с синтезом одномерных мезопористых фотонных кристаллов оксида алюминия, активно проводилось в работах [72-74]. При этом были получены мезопористые одномерные фотонно-кристаллические плёнки с порами, заполненными воздухом.

Благодаря относительно простому производственному процессу, низкой цене на сырье, химической стойкости и стабильным свойствам под действием лазера, опаловые матрицы на основе SiO_2 и мезопористые одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия имеют большие перспективы применения в оптике и являются одними из наиболее востребованных фотонных кристаллов. Исследование спектров КР исходных фотонных кристаллов и микро-структурированных сред на их основе позволяет проводить их характеризацию с целью установления состава, молекулярной структуры и фазового состояния диэлектриков, введённых в поры мезопористых матриц. Композитные фотонные микроструктуры на основе фотонных кристаллов, заполненные диэлектриками, открывают новые возможности для синтеза новых уникальных материалов гибридного типа, перспективных для создания высокочувствительных сенсоров и эффективных нелинейно-оптических преобразователей лазерного излучения.

1.1.2 Другие микро-структурированные среды

В последнее время большое внимание исследователей привлекают разупорядоченные микро-структурированные среды [75]. Важным примером разупорядоченных микро-структурированных сред являются фотонные стёкла, в частности, разупорядоченные опаловые матрицы. Опаловое фотонное стекло состоит из частиц аморфного SiO_2 близких размеров. В отличие от фотонного кристалла, в фотонном стекле нарушается кристаллический дальний порядок и сферические наночастицы SiO_2 упакованы в виде разупорядоченной в пространстве структуры. В фотонном стекле отсутствуют разрешённые и запрещённые для электромагнитного излучения зоны и нарушается закон сохранения квазиимпульса в процессах комбинационного рассеяния света. При этом, как показано в работах [76-78], в частично разупорядоченных фотонных структурах с сохранением ближнего порядка возможно наблюдение нелинейно-оптических процессов. В фотонном опаловом стекле, построенном из микрочастиц кварца, размер которых сопоставим с длиной волны светового излучения, траектория фотонов изменяется от баллистической к диффузионной, т.е. происходит локализация электромагнитного излучения в небольшой области исследуемого образца опаловой матрицы [58, 79]. В неупорядоченной структуре, образованной чередующимися слоями материала с положительным и отрицательным показателями преломления, эффекты локализации подавляются [80].

Разупорядоченные микро-структурированные среды можно подразделить на несколько типов. На Рис. 2а приведена одномерная структура, полученная в результате случайной последовательности из двух материалов: (чёрного и белого), Рис. 2б иллюстрирует двумерную разупорядоченную структуру, в которой квадраты материала с высоким показателем преломления (на рисунке чёрные) случайно распределены в среде с более низким показателем преломления. На Рис. 2с изображена трёхмерная структура, в которой сферы близких размеров с

высоким показателем преломления случайно распределены в матрице с низким показателем преломления. Этот случай как раз и соответствует опаловому фотонному стеклу. Дополнительное разупорядочение возникает в том случае, когда форма и размеры объектов, введенных в матрицу, отличаются [81].

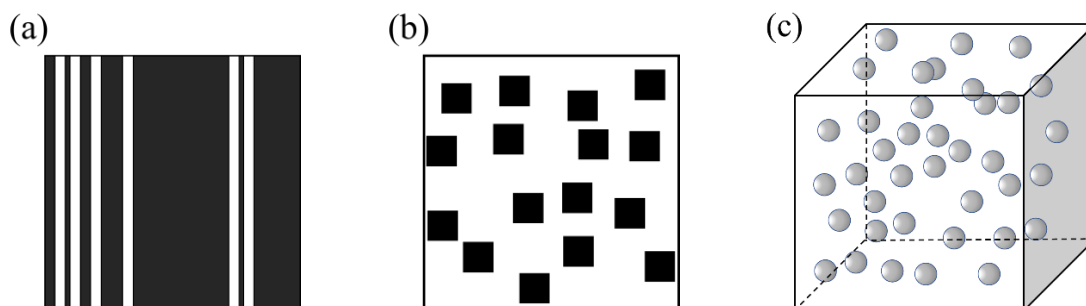


Рис. 2. Схематические представления разупорядоченных микро-структурированных сред: (a) одномерных; (b) двумерных; (c) трехмерных [82].

Другим примером разупорядоченной микро-структурированной среды является поликристаллический порошок, состоящий из плотноупакованных кристалликов близких размеров. В данной работе изучалась разупорядоченная микро-структурированная среда такого типа, построенная из микроалмазов близких размеров в диапазоне 0,1–1000 мкм. В диссертации были исследованы спрессованные гетерогенные смеси микроалмазов с органическими и неорганическими соединениями, а также суспензии твердотельных сферических наночастиц в жидкостях (воде или этаноле). Во всех упомянутых случаях сред распространение электромагнитного излучения характеризуется сильным рассеянием из-за случайного изменения показателя преломления двух типов микрочастиц, из которых построена разупорядоченная микро-структурированная среда.

К настоящему времени в разупорядоченных микро-структурированных средах обнаружен ряд новых физических явлений: случайная генерация лазерного излучения [83-86], диффузное оптическое изображение [87], концентрация солнечного излучения [88-90] и др. В одномерных разупорядоченных фотонных структурах наблюдалась андерсоновская локализация света [23, 91], так

называемые блоховские колебания [92, 93] и аномалии пропускания и поглощения света в разупорядоченной среде [94].

Если микроструктура состоит из микросфер или микрочастиц близкого размера, при лазерном возбуждении в ней происходит рассеяние Ми [95-98]. Когда размер частиц, составляющих микроструктуру, сравним с длиной волны падающего возбуждающего света, возникает резонанс Ми [99-101], при котором существенно усиливается взаимодействие между электромагнитными волнами и веществом. При этом может значительно повыситься интенсивность различных оптических эффектов, включая спонтанное комбинационное рассеяние [100-106], вынужденное комбинационное рассеяние [107] и другие нелинейно-оптические эффекты [99, 108-112].

Несмотря на то, что за последние пять лет исследования закономерностей рассеяния света в разупорядоченных микро-структурированных средах активно проводились как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения, изучение особенностей комбинационного рассеяния в гетерогенных микро-структурированных средах, построенных из микрочастиц близких размеров и различных диэлектриков до настоящего времени не проводились. Остаются также недостаточно изученными особенности спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния в суспензиях твердотельных наночастиц близких размеров в жидкостях, которые можно квалифицировать как фотонные жидкости.

1.2 Комбинационное рассеяние

1.2.1 Спонтанное комбинационное рассеяние света первого и второго порядка в кристаллах

Спонтанное комбинационное рассеяние (КР) света, называемое также Раман-эффектом, в отличие от упругого (рэлеевского [113]) рассеяния, характеризуется изменением частоты возбуждающего излучения [114-119].

Согласно квантовой теории спонтанного КР в кристаллах в элементарном процессе стоксова КР первого порядка происходит распад фотона возбуждающего излучения на фотон рассеянного излучения и оптический фонон (или на другую квазичастицу кристалла инфракрасной области спектра). Соответственно в этом процессе выполняется закон сохранения энергии и квазиимпульса, приводящий к следующим соотношениям:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\Omega; \hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}. \quad (1)$$

При этом $\omega_0, \omega', \Omega$ — частоты возбуждающего излучения, рассеянного излучения и соответствующей оптической моды кристалла соответственно. С учётом того, что частота $\Omega \ll \omega_0$, имеет место: $\omega_0 \approx \omega', k_0 \approx k$ и $k \approx 2k_0 \sin(\theta/2)$, где θ — угол рассеяния. Так как волновой вектор k_0 электромагнитного излучения видимого диапазона $k_0 \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, то при достаточно больших углах рассеяния θ волновой вектор возникающего в процессе стоксова рассеяния фонона также удовлетворяет соотношению $k \approx k_0 \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, т.е. соответствует области вблизи центра зоны Бриллюэна (точка Γ). Таким образом, волновой вектор возникающего в процессе КР первого порядка фонона существенно меньше граничных значений зоны Бриллюэна: $k \ll k_B \sim (\pi/a) \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$. При антистоксовом рассеянии света, в элементарном процессе КР происходит рождения фотона с большей энергией в результате неупругого столкновения с оптическим фононом. При этом закон сохранения энергии и квазиимпульса импульса принимает вид:

$$\hbar\omega_0 + \hbar\Omega = \hbar\omega'; \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}'. \quad (2)$$

В элементарном процессе стоксова КР второго порядка одновременно рождаются два фонона (оптических или акустических). При этом законы сохранения принимают вид:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2; \hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2; \vec{k}_1 \approx -\vec{k}_2. \quad (3)$$

Таким образом, в процессах КР второго порядка принимают участие фононы со всей зоны Бриллюэна. Интенсивность спектра КР второго порядка, как правило, существенно ниже (на два-три порядка) интенсивности спектра КР

первого порядка. При этом спектр КР второго порядка имеет вид континуума с пиками, соответствующими аномалиям плотности состояний. При определённых условиях в спектре КР второго порядка могут присутствовать также резкие пики, соответствующие связанным состояниям двух фононов-бифононам (фононным молекулам). В микро-структурированной среде оптический путь возбуждающего излучения существенно возрастает. В результате интенсивность спектра КР увеличивается и может стать сравнимой с интенсивностью спектра КР первого порядка. После открытия лазеров и создания эффективных спектрометров КР спектроскопия КР стала одним из важных методов изучения структуры и свойств вещества [120-122].

1.2.2 Методы увеличения интенсивности спектров комбинационного рассеяния

Эффективное сечение КР в кристаллах составляет $\sim 10^{-28} - 10^{-30}$ см² [123, 124]. Соответственно, при регистрации спектров интенсивность КР обычно на шесть-семь порядков меньше интенсивности возбуждающего излучения.

Для повышения интенсивности КР используются различные методы [125-133]: включая гигантское усиление электромагнитного поля вблизи поверхности островковых частиц металлов, резонансное комбинационное рассеяние [127-129], вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) [125, 126], а также спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [130, 131] и др. [132, 133].

При ВКР большая интенсивность возбуждающего излучения резко повышает вероятность процессов КР, пропорциональную интенсивности как падающего, так и рассеянного излучений. Это приводит к экспоненциальному возрастанию сигнала КР. В отличие от спонтанного КР, ВКР представляет собой нелинейно-оптический процесс [125, 126].

Хотя эти методы усиления рамановской спектроскопии были разработаны и применяются в последние годы, высокоинтенсивные лазеры и сложные процессы подготовки образцов по-прежнему ограничивают их широкое применение. С обновлением технологии изготовления фотонных кристаллов и других новых типов микроструктур, аномальное увеличение плотности фотонных состояний за счёт локализации света в микроструктурах или вблизи фотонной запрещённой зоны в фотонных кристаллах приводит к увеличению интенсивности спектра КР и снижению порога ВКР. Заполнение пор микро-структурированных сред исследуемым веществом стало новым способом увеличения интенсивности спектра КР [134, 135]. При этом мезопористые фотонные кристаллы, создаваемые на основе опаловых матриц и плёнок анодного оксида алюминия, а также микро-структурированные среды из частиц близких размеров весьма перспективны для усиления спектров спонтанного КР, а также для понижения порога ВКР.

1.2.3 Вынужденное комбинационное рассеяние в суспензиях твердотельных наночастиц в жидкости

В [136] зарегистрирован спектр низкочастотного спонтанного рассеяния света на сферических наночастицах кварца опаловой матрицы. В спектре присутствуют стоксовы и антистоксовы сателлиты, сдвинутых по частоте относительно возбуждающего излучения. При диаметрах сферических наночастиц SiO_2 $d = 100\text{--}400$ нм спектральные частотные сдвиги составили $\nu = 0,1\text{--}1,0$ см^{-1} , что существенно меньше характерных частот основных оптических мод молекулярных жидкостей и кристаллов. Теория дискретных спектров акустических волн в сферических изотропных частицах впервые была описана в классической работе Лэмба [137]. Впоследствии это направление получило развитие в ряде современных работ [138, 139]. Теория предсказывает наличие у сферической частицы различных типов волн (сфероидальных и торсионных), спектр которых зависит от скорости звука и размера колеблющейся частицы. Самая низкочастотная высокодобротная мода «дыхательного» (сфероидального) типа, аналогичная

дыхательной моде кластеров, присутствующих в стёклах и классифицированных как бозонный пик. В последнее время в фотонных кристаллах наблюдалось вынужденное рассеяние света на осцилляциях формы сферических наночастиц кварца [140, 141]. В работах [140, 141] такой вид вынужденного рассеяния света был классифицирован как вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света. Самая низкочастотная мода сферических наночастиц, разрешённая для процессов КР света, соответствует квантовым числам $n=1$ и $l=2$. Такая мода была названа сфероидальной [142-146]. Таким образом, в этом случае осуществляется вынужденное рассеяние света, на сфероидальной моде. Отметим, что рассеяние такого типа можно наблюдать и в фотонных стёклах, образованных из пространственно-разупорядоченных сферических наночастиц близкого размера.

Глава 2 Методика эксперимента

2.1 Образцы для исследований

Исследуемые образцы представляли собой микро-структурированные среды, включая фотонные кристаллы, микроструктуры на основе частиц близких размеров и композитные микроструктуры на их основе. Фотонные кристаллы в виде кристаллических решёток, построенных из частиц одинаковых размеров нанометрового масштаба. В диссертации исследовались трёхмерные глобулярные фотонные кристаллы (ГФК) — пористые опаловые матрицы, сформированные из сферических наноглобул аморфного кварца (SiO_2). Были исследованы также одномерные фотонные кристаллы анодного оксида алюминия в виде фотонно-кристаллических плёнок толщиной несколько десятков мкм.

Микро-структурированные среды из частиц близких размеров представляли собой микропорошки, микросмеси с прессованными диэлектриками и их суспензии. Микропорошки представляли собой плотноупакованные микрочастицы аморфного SiO_2 или микроалмазов близких размеров, без сохранения дальнего порядка при упаковке. В микропорошках вводились различные диэлектрики для создания микрокомпозитов с новыми физическими свойствами. Исследованные жидких микро-структурированных сред являлись суспензиями твердотельных наночастиц аморфного SiO_2 или микроалмазов близких размеров в различных жидкостях (воде, этаноле или глицерине), находящимися во взвешенном состоянии при малой концентрации.

2.1.1 Фотонные кристаллы

Одной из исходных пористых фотонных структур являлись трёхмерные ГФК в виде SiO_2 -опаловых матриц (см. Рис. 3) с различными диаметрами D глобул (см. Рис. 4).

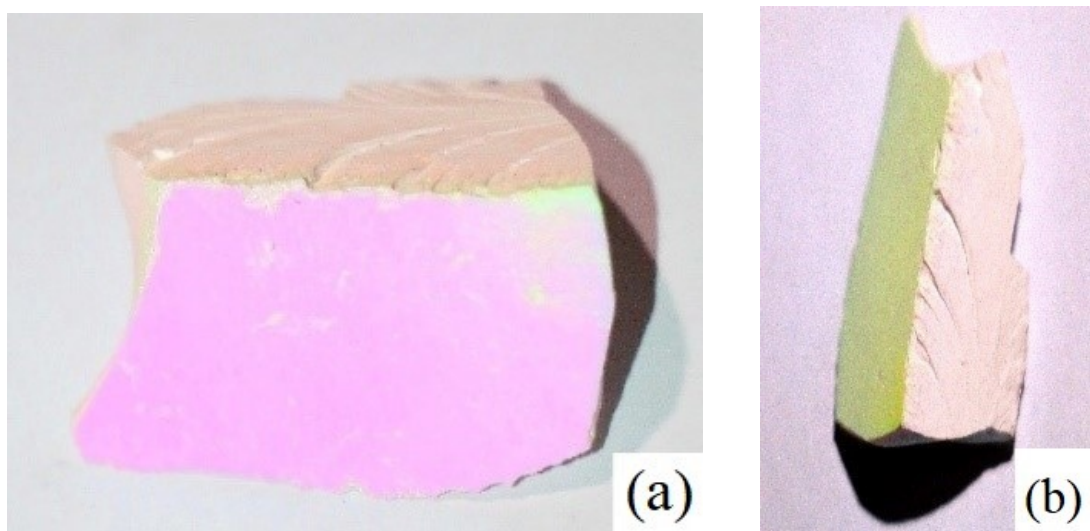


Рис. 3. Внешний вид поверхностей SiO₂-опаловой матрицы под различными (а, б) углами наблюдения.

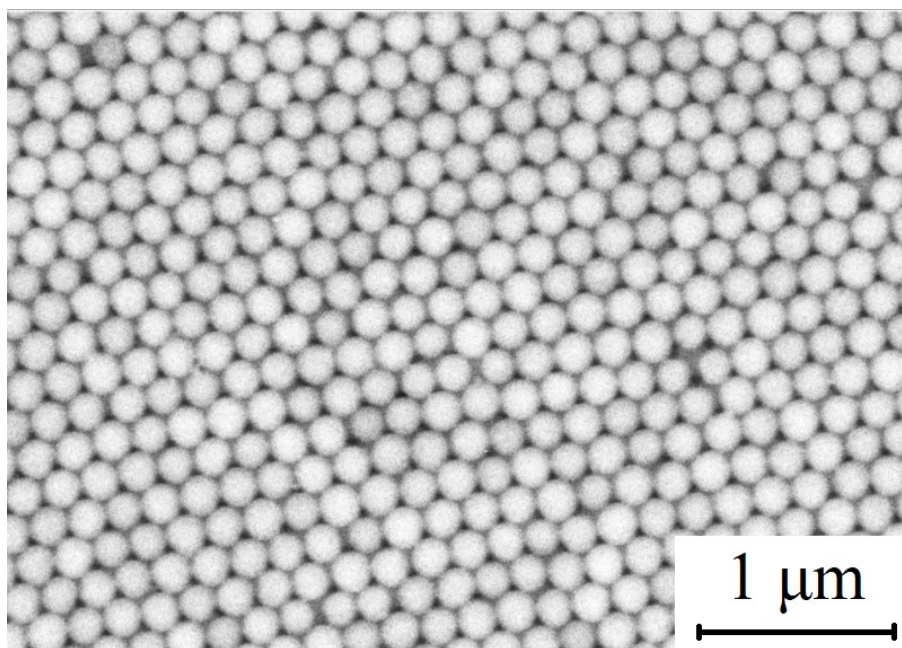


Рис. 4. Форма поверхности фотонных кристаллов опалового типа (111), полученная с помощью электронного микроскопа с размером наноглобул около 200 нм.

Структура таких кристаллов представляла гранцентрированную кубическую (ГЦК) решётку, построенную путём плотной упаковки сферических наночастиц (см. Рис. 4) аморфного кварца (кремнезёма). В диссертационной работе были синтезированы ГФК с различными размерами глобул в диапазоне 200–500 нм.

Исследовались также коммерческие образцы с заданными характеристиками опаловых матриц. При этом пористость опаловых матриц составляла 26% [68, 147]. Для направления (111) опаловую матрицу можно рассматривать как одномерный фотонный кристалл с периодом $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ [68]. Опаловые матрицы ГФК формировались путём самосборки [34, 51] из сферических наночастиц (наноглобул) аморфного кварца и их кластеров (см. Рис. 5), синтезированных по методу Штобера [148].

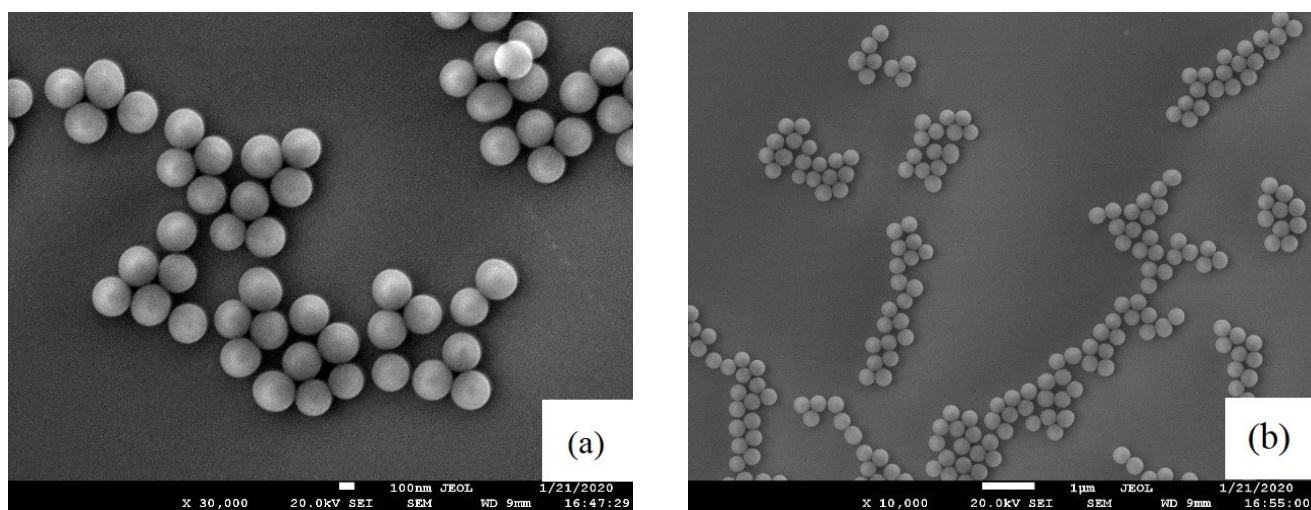


Рис. 5. Электронные фотографии SiO_2 наноглобул и кластеров, из которых формируются опаловые матрицы при различных (а, б) масштабах наблюдения.

Суть этого метода состоит в гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) в этиловом спирте в присутствии аммиака в качестве катализатора. Путём изменения концентраций химических реактивов, температуры и скорости перемешивания осуществлялось управление размерами синтезируемых наноглобул SiO_2 [148].

Фотографии одного из образцов, исследованных одномерных фотонных кристаллов (фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия), полученные при различных углах наблюдения, приведены на Рис. 6(а–с).

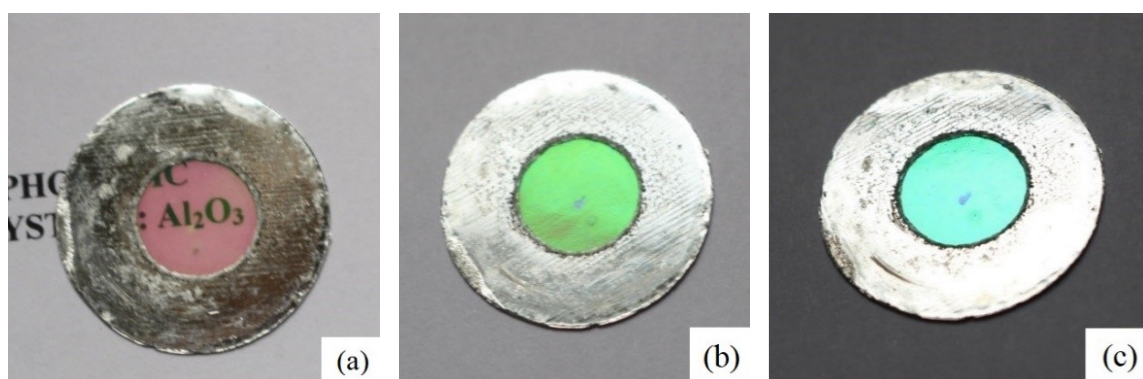


Рис. 6. Вид поверхности фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия при различных (а–с) углах наблюдения [149].

Основы технологии изготовления фотонных кристаллов в виде мезопористых фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия методом электрохимического травления изложены в работах [72, 73]. Суть таких технологий заключается в чередовании степени травления слоёв тонких алюминиевых пластинок во время их анодирования в электролите. В результате образуется «двухкомпонентная» фотонно-кристаллическая плёнка (см. Рис. 7), 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.

На основе анализа электронных фотографий боковой поверхности образца (см. Рис. 7) определялись толщина H и период a исследуемого одномерного фотонного кристалла: $H=77\text{мкм}$ (см. Рис. 7а) и $a=386\text{ нм}$ (Рис. 7б). Таким образом, обсуждаемая фотонно-кристаллическая плёнка насчитывала около 200 периодов, или 400 слоёв.

На Рис. 8 представлена микроскопическая структура лицевой поверхности плёнки в двух вариантах разрешения сканирующего микроскопа. В результате анализа лицевой поверхности были определены диаметр пор $d=55\text{--}85\text{ нм}$ и пористость $\Delta=0,40$ верхнего слоя образца. Пористость определялась с

помощью пиксельного анализа монохромного изображения лицевой поверхности исследуемой плёнки.

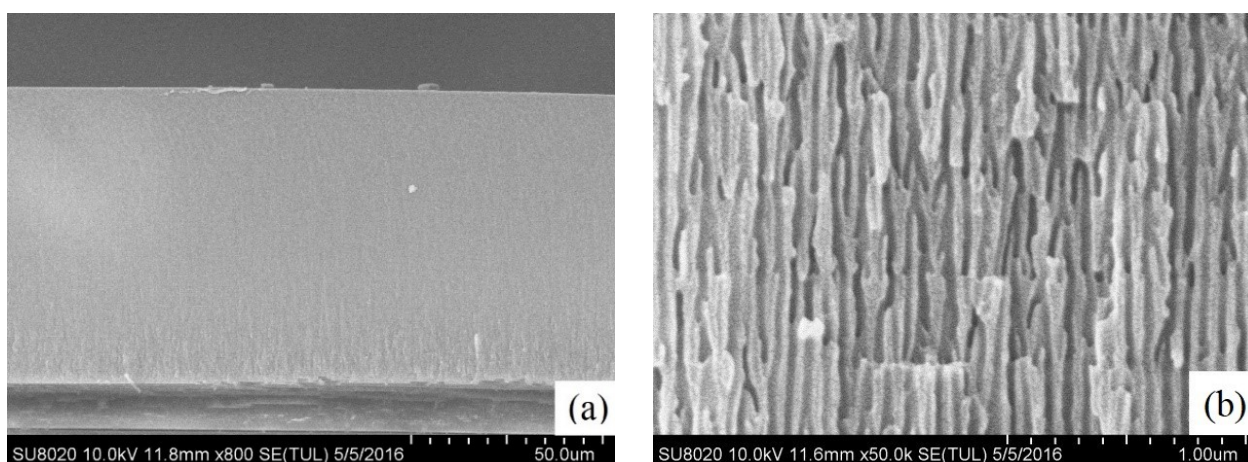


Рис. 7. Электронные фотографии боковой поверхности образца, полученные при сканировании с ценой деления 5 мкм (а) и 0,1 мкм (б) [149].

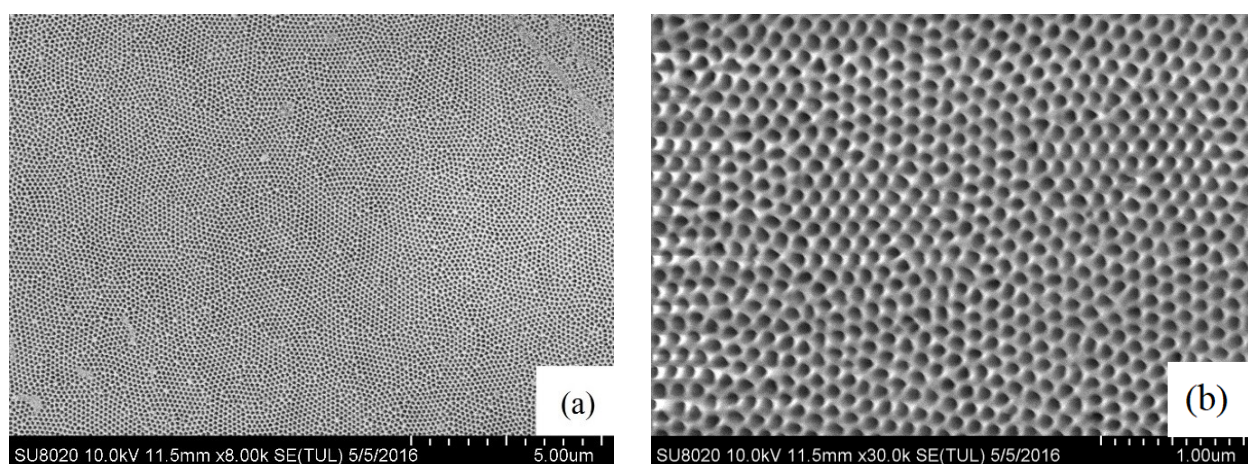


Рис. 8. Электронные фотографии верхнего слоя плёнки, полученные при сканировании с ценой деления 0.5 мкм (а); 0.1 мкм (б) [149].

Образцы мезопористых фотонных кристаллов заполнялись различными диэлектриками путём пропитки опаловых матриц и пористых плёнок анодного оксида алюминия с использованием растворов неорганических солей и расплавов органических соединений. После выпаривания несущих жидкостей в порах фотонных кристаллов кристаллизовались диэлектрики. Кристаллическая

решётка композитного фотонного кристалла формировалась в результате сушки, отжига и ультразвуковой обработки.

2.1.2 Другие микро-структурированные среды

Другие микро-структурированные среды структуры синтезировались в виде гетерогенных кристаллических порошков, состоящих из плотно упакованных микрочастиц близких размеров, смеси микрочастиц с различными диэлектриками, а также суспензии твердотельных наночастиц заданных размеров в жидкости. В качестве микрочастиц были выбраны микрокристаллы алмазов и сферические наночастицы аморфного кварца с заданными размерами.

Сферические наночастицы аморфного кварца с заданными размерами формировались в процессе синтеза методом Штобера.

Для формирования микро-структурированных сред на основе микрочастиц алмаза использовались коммерческие искусственные микроалмазы с близкими размерами в диапазоне от 0,1 до 1000 мкм. К настоящему времени используют различные технологии синтеза алмаза: метод химического парового осаждения (CVD) [150, 151], метод высокого давления и высокой температуры (метод HPHT) [152, 153] и др. В данной работе использовались коммерческие микрокристаллы алмазов, полученных методом HPHT. Микрокристаллы HPHT алмазов представляют собой микрочастицы близких размеров в виде многогранников (см. Рис. 9).

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.

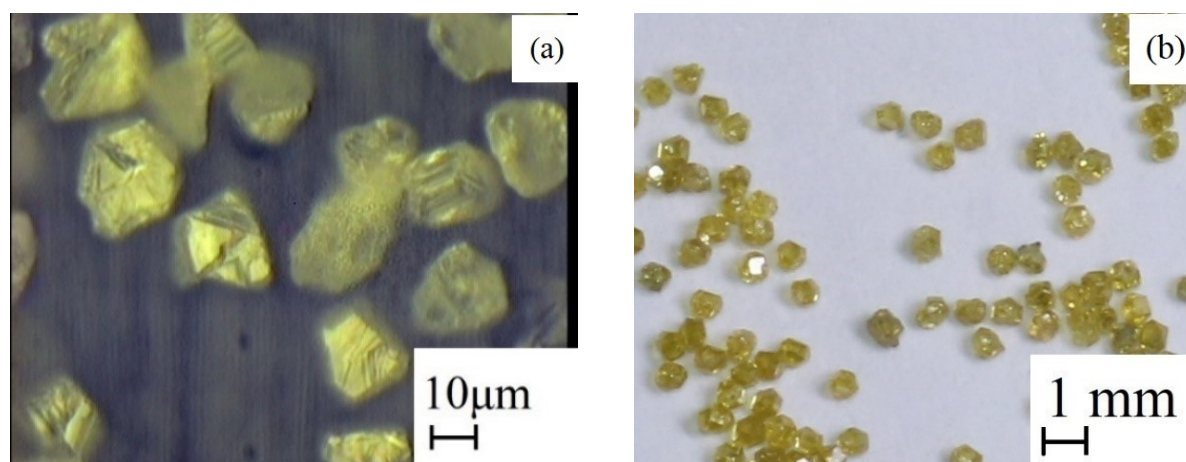


Рис. 9. Фотографии микрокристаллов алмаза различных размеров; (а) — 15–17 мкм; (b) — 425–600 мкм [154].

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

2.2 Принципиальные схемы экспериментальных установок

2.2.1 Схемы экспериментальных установок для исследования характеристик стоп-зон

Спектральные положения стоп-зон фотонных кристаллов и микро-композитных структур устанавливались на основе анализа их спектров отражения и пропускания. Принципиальная схема волоконно-оптической установки для исследования спектров отражения при угле падения, близком к нулю, представлена на Рис. 10.

От источника света (1) (галогенной лампы) широкополосное излучение по кварцевому волоконному световоду (2) падало на поверхность фотонного кристалла (4), укрепленного на тефлоновом держателе (3). Диаметр волоконных

световодов составлял 50 мкм, что обеспечивало возможность анализа спектра стоп-зон от небольших участков поверхности фотонного кристалла. Отражённое от поверхности фотонного кристалла излучение по световоду (5) поступало на входную щель миниспектрометра FSB-8 (6). Спектр в цифровом виде анализировался компьютером (7). Регистрировались спектры отражения широкополосного излучения от поверхности исходных фотонных кристаллов, а также от образцов фотонных кристаллов, заполненных различными диэлектриками. Спектры отражения регистрировались для ГФК и фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия.

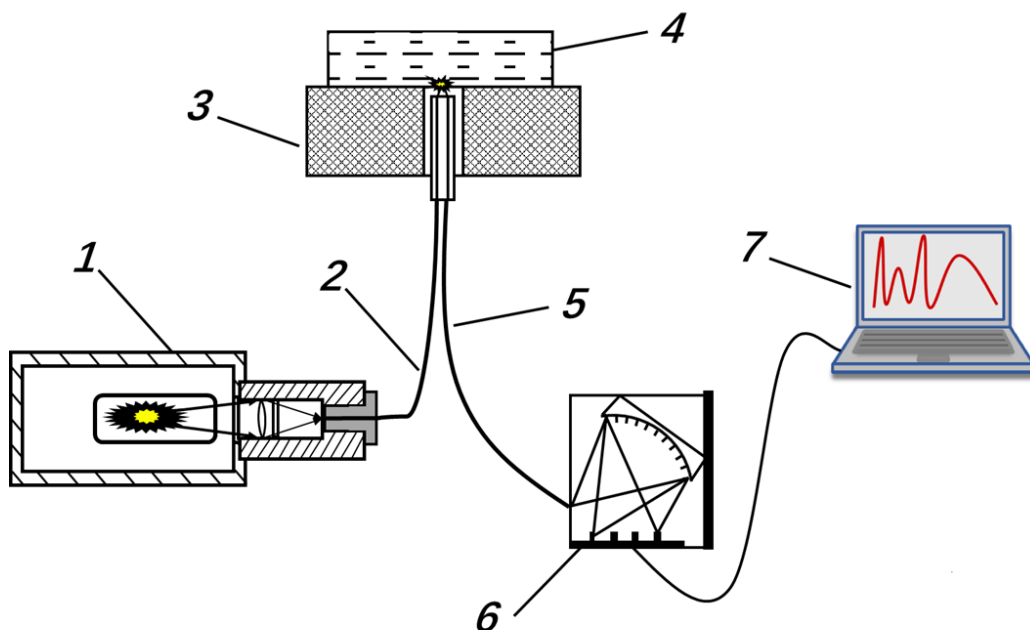


Рис. 10. Принципиальная схема установки для регистрации спектров отражения от поверхности фотонного кристалла: 1 — галогенная лампа; 2, 5 — световоды; 3 — тефлоновая пластинка; 4 — образец фотонного кристалла; 6 — миниспектрометр; 7 — компьютер [155].

Спектры пропускания анализировались только для фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия. Схема экспериментальной установки для исследования спектров пропускания приведена на Рис. 11. Свет от источника широкополосного излучения (1) проходил через собирающую линзу (2) и попадал на входную щель монохроматора (3). После монохроматора излучение с

фиксированной длиной волны в виде коллимированного линзой (2) пучка направлялось на поверхность фотонного кристалла (4). Сигнал, детектируемый приемником (5), анализировался в цифровом виде компьютером (6). Установка позволяла регистрировать спектры пропускания фотонных кристаллов при различных углах падения излучения на их поверхность.

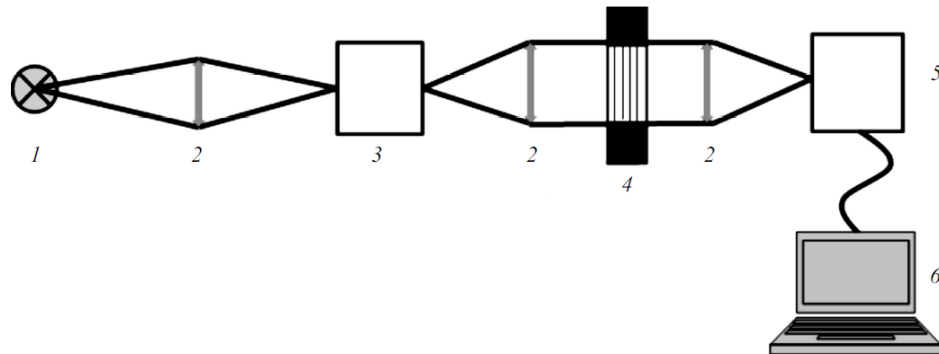


Рис. 11. Схема устройства для регистрации спектров пропускания излучения через фотонный кристалл; 1 — источник излучения; 2 — линзы; 3 — монохроматор; 4 — фотонный кристалл; 5 — приемник; 6 — компьютер [160].

2.2.2 Схемы экспериментальных установок для исследования спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции

Для возбуждения и регистрации спектров спонтанного КР была использована экспериментальная установка, приведенная на Рис. 12. Возбуждающее излучение с длиной волны 785 нм (1) с помощью волоконно-оптического зонда (3) поступает в микроскоп (4, 5) и фокусируется на поверхности образца (6). 180-градусный сигнал (геометрия «обратного» рассеяния) через кварцевый световод (8), поступает на вход рефокусатора. В параллельный пучок рефокусатора может быть помещен фотонный кристалл (11), который служит селективным светофильтром. При определенном 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 приемником. Компьютер (14) был предназначен для цифровой обработки и накопления спектров КР. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} .

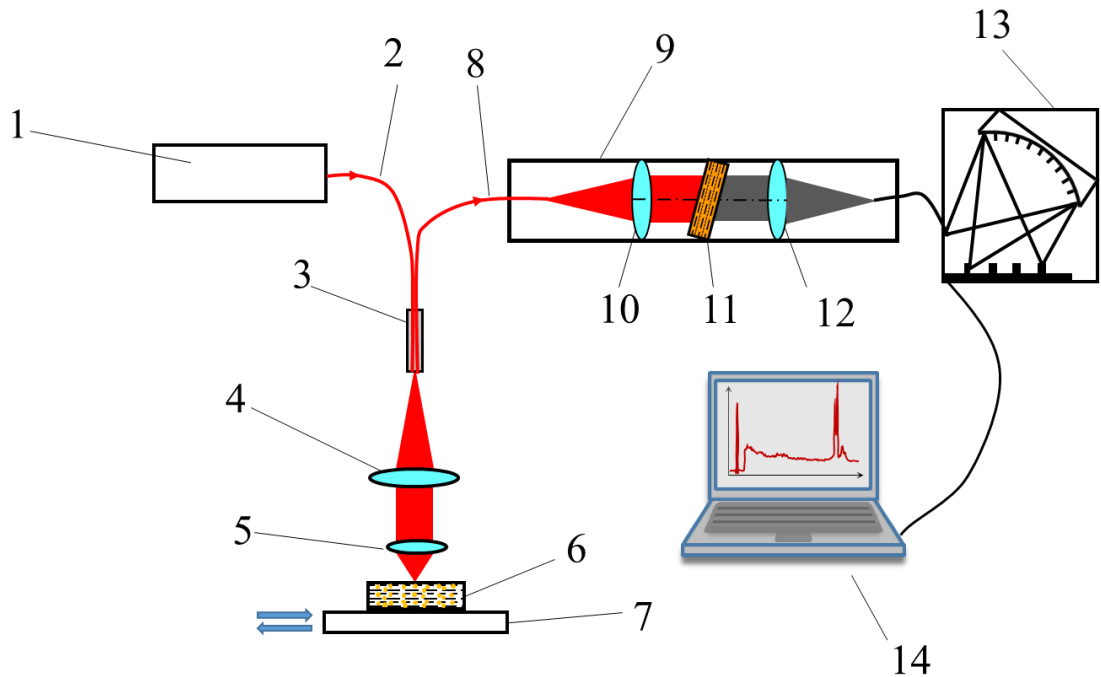


Рис. 12. Схема экспериментальной установки для возбуждения и регистрации спектров КР: 1 — лазер; 2, 8 — световоды; 3 — зонд; 4, 5, 10, 12 — линзы; 6 — образец; 7 — подложка; 9 — рефокусатор; 11 — фотонный кристалл; 13 — миниспектрометр; 14 — компьютер.

Исследование с высоким пространственным разрешением ($\sim 1 \mu\text{м}$) спектров спонтанного КР и фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов проводилось на установке, схема которой приведена на Рис. 13. В качестве источника возбуждающего излучения применялся непрерывный DPSS лазер (1) с длиной волны генерации $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ и мощностью 1 мВт. Лазерное излучение после полосового интерференционного фильтра (3) отражалось от дихроичного светоделителя (4) и микрообъективом (5) фокусировалось на образец (6). Излучение ФЛ и КР собиралось одним и тем же объективом (5) после прохождения дихроичного фильтра (4) и notch-фильтра (7). Это излучение фокусировалось на входную щель спектрометра SpectraPro-2300i (9) с охлаждаемой

светочувствительной CCD матрицей PIXIS-100. Регистрация спектров вторичного излучения и их первичная обработка проводились под управлением специализированной компьютерной программы WinSpec. Спектральное разрешение спектрометра составляло 0.3 нм, пространственное разрешение при регистрации спектров составляло ~1 мкм. Полный спектр вторичного излучения микроалмазов в диапазоне 550–800 нм регистрировался при экспозициях 1 с. Измерения проводились при комнатной температуре.

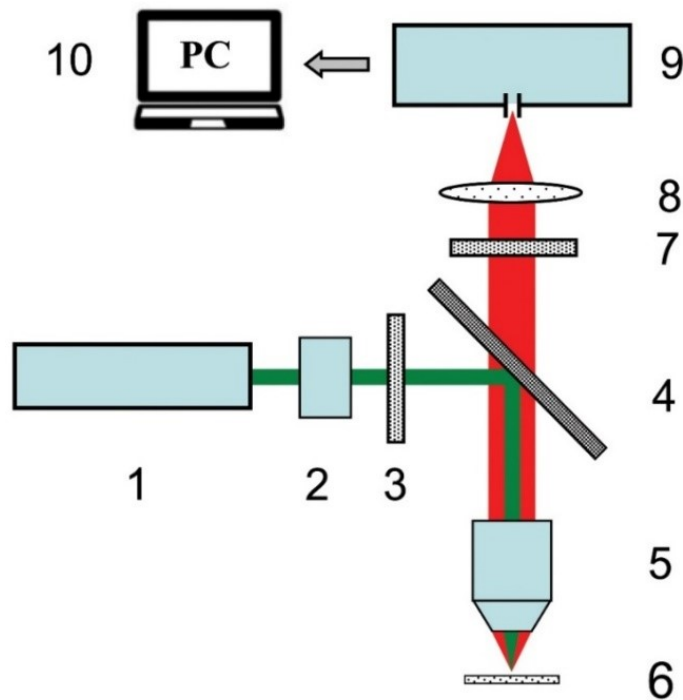


Рис. 13. Схема экспериментальной установки для наблюдения вторичного излучения в одиночных микроалмазах: 1 — лазер; 2 — аттенюатор; 3 — полосовой интерференционный светофильтр; 4 — дихроичный светоделитель; 5 — микрообъектив (x40); 6 — образец; 7 — нотч-фильтр; 8 — линза; 9 — спектрометр, 10 — компьютер [156].

Для регистрации вынужденного комбинационного рассеяния в суспензии микрочастиц близких размеров в жидкости была использована экспериментальная установка, представленная на Рис. 14. Рубиновый лазер (1)

генерировал излучение на длине волны $\lambda_0=694.3$ нм с длительностью импульса $\tau \approx 20$ нс, максимальной энергией в пучке $E_{\max}=0.6$ Дж, спектральной шириной $\Delta\nu = 0.015 \text{ см}^{-1}$, расходимостью пучка $3.5 \cdot 10^{-4}$ рад. Возбуждающее излучение фокусировалось на кювете (3) с помощью линзы (2) с фокальным расстоянием 5 см. Кювета была заполнена жидкостью (этанолом или водой), в которую были помещены микрочастицы или сферические наночастицы аморфного кварца близких размеров. Сигнал ВКР фокусировался линзой (2) на входное окно рефокусатора (4), используемого для ослабления возбуждающего излучения. Сигнал ВКР передавался через одножильный световод (5) к спектрометру модели FSD-8 (6). Дальнейшее хранение и обработка информации проводилась компьютером (7). Разрешение спектрометра составляло 1 нм.

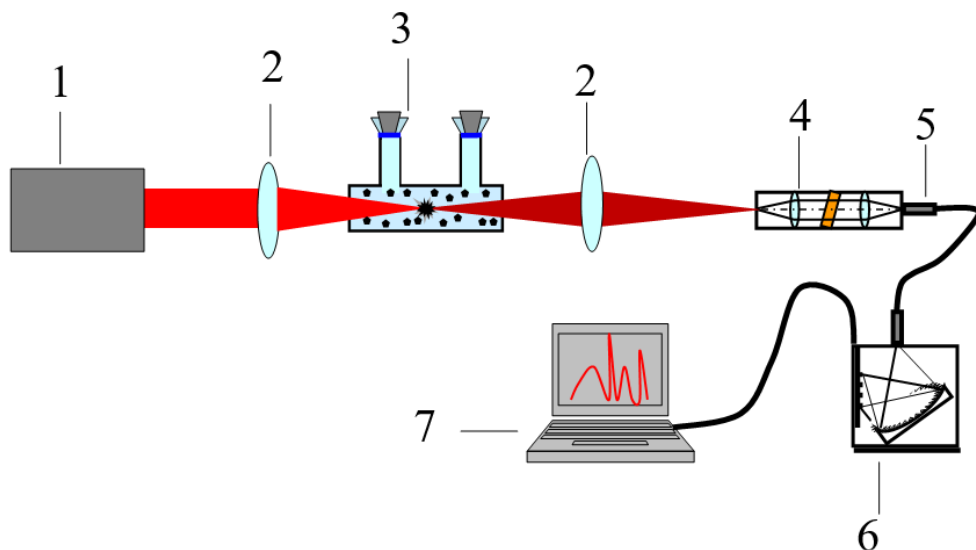


Рис. 14. Схема экспериментальной установки для регистрации ВКР в суспензии микрочастиц близких размеров в жидкости; 1 — рубиновый лазер; 2 — фокусирующая линза; 3 — кювета, заполненная жидкостью с частицами заданных размеров; 4 — рефокусатор; 5 — световод; 6 — спектрометр FSD-8; 7 — компьютер [157].

Регистрация компонент вынужденного рассеяния на сфероидальной моде в микроалмазах или частиц кварца с помощью интерферометра была

проведена с использованием экспериментальной установки, схема которой приведена на Рис. 15.

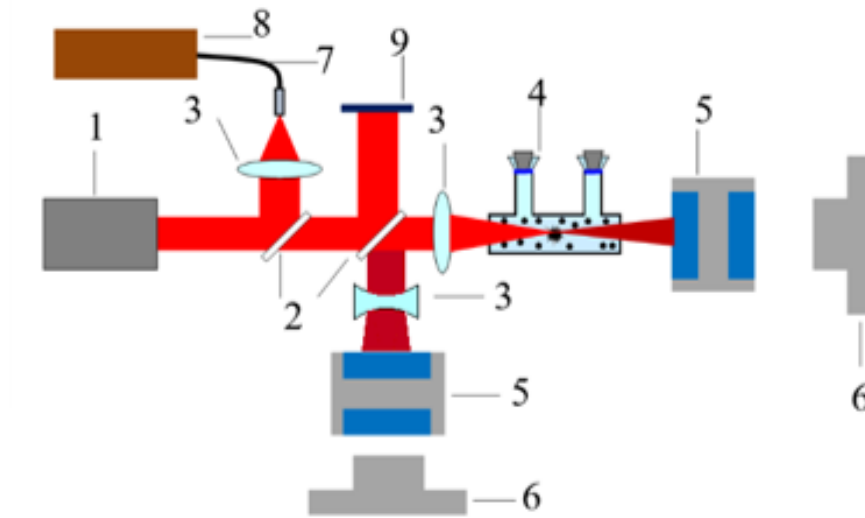


Рис. 15. Схема установки для возбуждения вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния в суспензии микрочастиц в жидкости с использованием интерферометра Фабри-Перо: 1 — рубиновый лазер; 2 — полупрозрачная пластина; 3 — линзы; 4 — кювета, заполненная жидкостью с частицами заданных размеров; 5 — интерферометр Фабри-Перо; 6 — экраны; 7 — световод; 8 — детектор возбуждающего излучения; 9 — отражающее зеркало [157].

Для измерения спектрального сдвига в спектрах ВКР в суспензии микрочастиц в жидкости использовался интерферометр Фабри-Перо, обеспечивающим возможность регистрации частотных сдвигов в диапазоне $0.3\text{--}8.3\text{ см}^{-1}$ ($9\text{--}250\text{ ГГц}$). Спектр ВКР в суспензии микрочастиц в жидкости регистрировался в виде интерферограмм, которые наблюдались на экране (6) и имели вид чередующихся интерференционных колец.

Глава 3 Комбинационное рассеяние света в упорядоченных микро-структурированных средах

В данной главе приводятся результаты исследований КР света в упорядоченных микро-структурированных средах, включая мезопористых фотонных кристаллах на основе SiO₂-опаловых матриц и анодного оксида алюминия, а также созданных на их основе микро-композитных структурах, заполненных различными диэлектриками.

3.1 Теория стоп-зон в одномерном фотонном кристалле

Периоды кристаллической решетки фотонных кристаллов близки к величине длины волны, вследствие чего к ним не применимы методы лучевой теории, а используются квантово-механический или максвелловский (классическая электродинамика) подходы. Для описания оптических свойств периодических структур была использована модель Кронига-Пенни [158, 159]. При этом закон дисперсии $\omega(k)$ электромагнитных волн в рассматриваемой структуре одномерного фотонного кристалла находится из соотношения:

$$\cos(ka) = \cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2) \quad (4)$$

Здесь $a = a_1 + a_2$ — период структуры, состоящей из чередующихся слоёв толщиной a_1 , a_2 и с показателями преломления n_1 и n_2 , $k_1 = n_1 \frac{\omega}{c}$; $k_2 = n_2 \frac{\omega}{c}$, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме. Так как $|\cos(ka)| \leq 1$, в спектре дисперсионных кривых, $\omega(k)$ в соответствии с (4), присутствуют фотонные стоп-зоны.

Зная закон дисперсии $\omega(k)$, можно рассчитать коэффициенты отражения $R(\omega)$ и пропускания $T(\omega)$, дисперсию эффективного показателя преломления $n(\omega)$, спектральные зависимости для групповой скорости

электромагнитных волн в фотонном кристалле $V_g(\omega)$ и эффективной массы фотонов $m_{ef}(\omega)$, используя соотношения [160]:

$$R(\omega) = \left| \left(\frac{ck(\omega)}{\omega} - 1 \right) / \left(\frac{ck(\omega)}{\omega} + 1 \right) \right|^2 \quad (5)$$

$$T(\omega) = 1 - R(\omega) \quad (6)$$

$$|n(\omega)| = \frac{ck(\omega)}{\omega} \quad (7)$$

$$V_g(\omega) = \frac{d\omega}{dk} \quad (8)$$

$$m_{ef}(\omega) = \frac{\hbar}{\frac{d^2\omega}{dk^2}} \quad (9)$$

Для расчёта зависимости $k(\omega)$ по формуле (4) необходимо знать дисперсию показателей преломления $n_1(\lambda)$, $n_2(\lambda)$ слоёв, которая задаётся формулой Коши:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (10)$$

Здесь A и B — коэффициенты, которые находятся в результате сопоставления теории с экспериментом.

Показатель преломления первого слоя плёнки $n_1(\lambda_m)$ в области m -той стоп-зоны рассчитывается из выражения:

$$n_1(\lambda_m) = \sqrt{(1 - \delta) \cdot n_{Al_2O_3}^2(\lambda_m) + \delta \cdot n_{air}^2} \quad (11)$$

Здесь δ — пористость слоя, $n_{Al_2O_3}(\lambda_m)$ и n_{air} — показатели преломления оксида алюминия и воздуха. Ширина $\Delta\lambda_m$ и спектральное положение λ_m стоп-зоны с порядковым номером m связаны с показателями преломления слоёв известным соотношением [161]:

$$\frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m} = \frac{4 n_1(\lambda_m) - n_2(\lambda_m)}{\pi n_1(\lambda_m) + n_2(\lambda_m)} \quad (12)$$

Из соотношения (12) получаем формулу для расчёта показателя преломления $n_2(\lambda_m)$ второго слоя:

$$n_2(\lambda_m) = n_1(\lambda_m) \frac{4\lambda_m - \pi\Delta\lambda_m}{4\lambda_m + \pi\Delta\lambda_m} \quad (13)$$

Эффективный показатель преломления образца связан с показателями преломления слоёв следующим соотношением:

$$n_{ef}(\lambda_m) = \sqrt{n_1^2(\lambda_m) \frac{a_1}{a} + n_2^2(\lambda_m) \frac{a_2}{a}} \quad (14)$$

Здесь толщины слоёв $a_1 = a_2 = \frac{a}{2}$ равны между собой в соответствии с технологией изготовления плёнок. Центральное положение λ_m стоп-зон задаётся известным соотношением [147]:

$$m\lambda_m = 2a\sqrt{n_{ef}^2(\lambda_m) - \sin^2(\theta)}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

Здесь m — порядковый номер стоп-зоны, λ_m — длина волны, соответствующая центральному положению стоп-зоны, n_{ef} — эффективный показатель преломления образца, θ — угол падения излучения на образец. При нормальном падении излучения на образец формула (15) приводится к виду:

$$m\lambda_m = 2an_{ef}(\lambda_m) \quad (16)$$

Из соотношения (16) для периода структуры получаем:

$$a = \frac{m\lambda_m}{2n_{ef}(\lambda_m)} \quad (17)$$

Зная период a структуры образца, спектральное положение λ_m и ширину стоп-зон $\Delta\lambda_m$, можно рассчитать значения показателей преломления $n_1(\lambda_m)$ и $n_2(\lambda_m)$ смежных слоёв для второй ($m=2$) и третьей ($m=3$) стоп-зон с использованием соотношений (12), (14) и (16):

$$n_1(\lambda_m) = \frac{m\lambda_m}{2a\sqrt{\eta + (1-\eta)\left(\frac{4\lambda_m - \pi\Delta\lambda_m}{4\lambda_m + \pi\Delta\lambda_m}\right)^2}} \quad (18)$$

$$n_2(\lambda_m) = \frac{m\lambda_m}{2a\sqrt{\frac{16\pi\eta\lambda_m\Delta\lambda_m}{(4\lambda_m - \pi\Delta\lambda_m)^2} + 1}} \quad (19)$$

Таким образом, рассчитав значения n_1 , n_2 , n_{ef} , $a = a_{th}$ можно рассчитать коэффициенты отражения $R(\omega)$ и пропускания $T(\omega)$, дисперсию эффективного показателя преломления $n(\omega)$, спектральные зависимости для групповой скорости электромагнитных волн в фотонном кристалле $V_g(\omega)$ и эффективной массы фотонов обсуждаемого фотонного кристалла по формулам (5,6,7,8,9).

В качестве примеров на Рис. 16 приводятся спектры пропускания мезопористой одномерной фотонно-кристаллической плёнки оксида алюминия, дисперсионные зависимости электромагнитного излучения в ней и спектральные зависимости групповой скорости $V_g(\lambda)$.

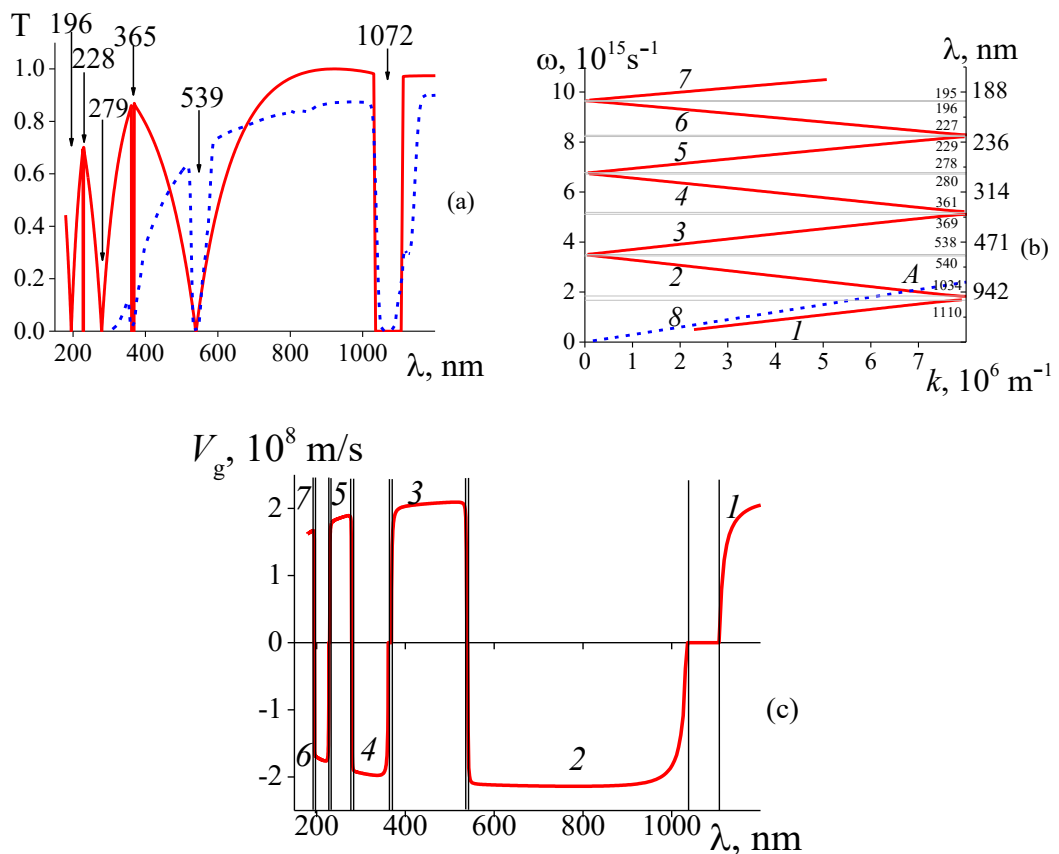


Рис. 16. Спектральные характеристики фотонных кристаллов анодного оксида алюминия; спектры пропускания одномерной фотонно-кристаллической плёнки оксида алюминия, полученные экспериментально (пунктирная линия) и теоретически (сплошная линия) (a); дисперсионные зависимости электромагнитного излучения $\omega(k)$ в фотонно-кристаллической плёнке (b); зависимости групповой скорости $V_g(\lambda)$ от длины волны (c) [149].

Как видно из Рис. 16, в спектрах пропускания мезопористой одномерной фотонно-кристаллической плёнки оксида алюминия присутствуют некоторые стоп-зон, соответствующий максимумам отражения электромагнитного излучения от поверхности фотонного кристалла. При близости к краям стоп-зон групповая скорость фотонов стремится к нулю, что приводит к аномальному повышению плотности фотонных состояний. Высокие плотности фотонных состояний вблизи краёв стоп-зон фотонных кристаллов приводит к резкому возрастанию интенсивности КР света, а также открывают возможность для локального возбуждения оптических гармоник, параметрического рассеяния света, гиперкомбинационного рассеяния и других нелинейно-оптических процессов в том случае, когда в поры мезопористого фотонного кристалла вводятся нелинейно-оптические среды [162].

3.2 Комбинационное рассеяние в упорядоченных микроструктурах на основе глобулярных фотонных кристаллов

3.2.1 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) SiO₂-опаловых матриц

На Рис. 17 представлены спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) нескольких исходных опаловых матриц (заполненных воздухом) с различными диаметрами глобул. Измерения спектров отражения проводились по схеме, представленной на Рис. 10 (см. главу 2). Как видно из этого рисунка, в спектрах отражения SiO₂-опаловых присутствуют спектральные полосы, максимумы интенсивности которых смещаются в длинноволновую область при увеличении размеров глобул. Наблюдаемые спектральные сдвиги могут быть рассчитаны с использованием формулы (15). Для глобулярного фотонного кристалла $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ — период кристаллической решётки фотонного кристалла, D — диаметр глобул, θ — угол падения электромагнитного излучения на поверхность (111) глобулярного фотонного кристалла; эффективный

показатель преломления получается по формуле: $n_{ef}^2 = n_1^2\eta + n_2^2(1-\eta)$; $\eta = 0,26$ — пористость опаловой матрицы, n_1 и n_2 показатели преломления глобул опаловой матрицы и вещества, введённого в поры фотонного кристалла.

Полученные экспериментальные данные о спектральном положении стоп-зон необходимы для установления оптимальных условий при исследовании различных процессов взаимодействия электромагнитного излучения с фотонным кристаллом, в частности, фотон-фононных процессов — КР света и его аналогов.

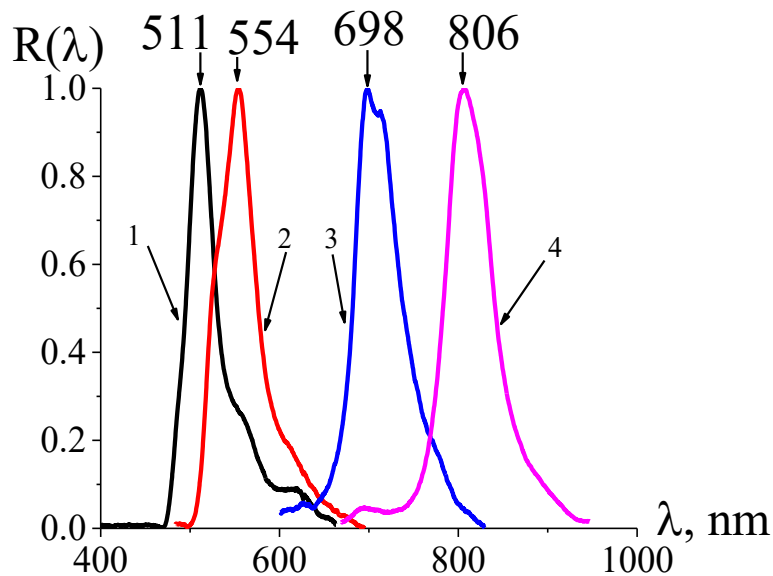


Рис. 17. Спектры отражения исходных мезопористых глобулярных фотонных кристаллов на основе SiO_2 -опаловых матриц с различными размерами глобул: 1 — 240 нм, 2 — 300 нм, 3 — 350 нм, 4 — 400 нм.

3.2.2 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными жидкостями

Поры искусственных опаловых матриц (мезопористых глобулярных фотонных кристаллов) заполнялись различными органическими и неорганическими веществами. После этого анализировались соответствующие спектры отражения по методике, представленной в главе 2. На Рис. 18 приведены

спектры отражении от поверхности (111) исходных опаловых матриц и образцов, заполненных различными жидкостями.

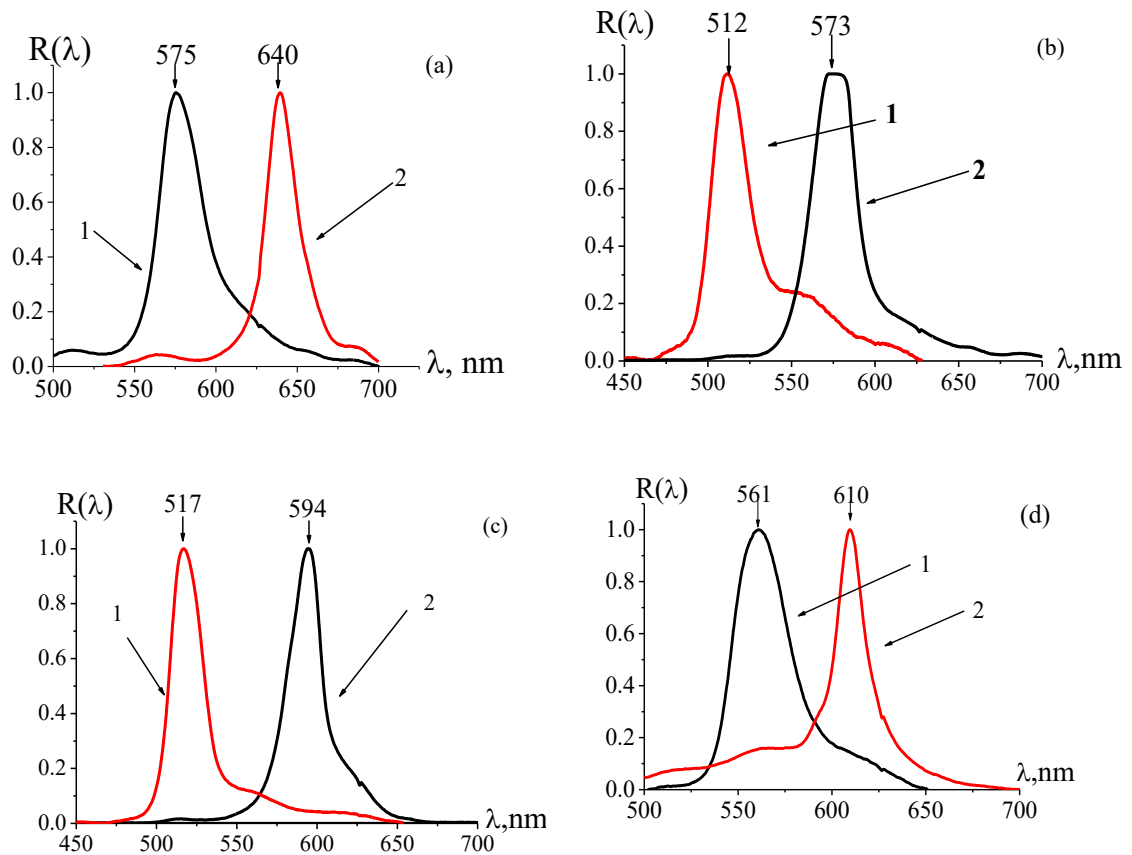


Рис. 18. Спектры отражения исходных глобулярных фотонных кристаллов на основе SiO_2 -опаловых матриц (1) и микро-композитных структур (2), заполненных различными жидкостями: (а) — этанолом, (б) — бензолом, (с) — фенолом, (д) — азотной кислотой.

Как видно из Рис. 18, в спектрах отражения наблюдаются довольно большие частотные сдвиги спектрального положения стоп-зон в длинноволновую область в результате пропитки жидкостями пор глобулярных фотонных кристаллов. Величина таких сдвигов зависит от типа вводимой в опаловую матрицу жидкости, а также от угла падения θ электромагнитного излучения (см. формулу (15)). Таким образом, на основе созданной методики могут быть разработаны чувствительные рефрактивные сенсоры молекулярных жидкостей в результате анализа зависимости спектрального положения стоп-зоны от эффективного показателя преломления фотонного кристалла. Как уже отмечалось, при условии близости

частоты возбуждающего излучению к спектральному положению краёв стоп-зон, задаваемому формулой (15), ожидается аномальное возрастание эффективности процессов КР в жидкостях, введённых в поры глобулярного фотонного кристалла. Это открывает возможности для создания высокочувствительных сенсоров гидрофильных жидких молекулярных структур, в частности, водных сред, введённых в поры опаловой матрицы.

3.2.3 Характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными твердотельными диэлектриками

Заполнение пор опаловых матриц водорастворимыми твердотельными неорганическими соединениями ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3) проводилось путём пропитки пор глобулярного фотонного кристалла водными растворами этих соединений с последующим испарением воды при нагревании образцов до температуры 90 °С. В таблице 1 представлены параметры образцов опаловых матриц, заполненных различными химическими соединениями. Как видно из этой таблицы, количество вещества, введённого в поры фотонных кристаллов, составляло ~0,01 г, т.е. существенно меньше массы исходного фотонного кристалла (0,1–0,2 г).

Таблица 1. Параметры исследуемых образцов, заполнения различными неорганическими соединениями: m_0 — начальная масса образцов до заполнения; Δm — масса химических соединений, введённых в поры фотонных кристаллов.

№	Поликристаллы	m_0 , г	Δm , г	Массовые концентрации заполнения (масс. %)
1	$K_2Cr_2O_7$	0,1911	0,0119	6,23
2	CrO_3	0,1612	0,0075	4,65

На Рис. 19 представлены зарегистрированные спектры отражения широкополосного излучения галогеновой лампы исходных глобулярных фотонных кристаллов (кривые 1) и образцов, заполненных различными неорганическими

соединениями (кривые 2). Как видно из Рис. 19, в спектре отражения исходных опаловых матриц наблюдаются отчётливые полосы отражения (кривые 1) с максимумом интенсивности на длине волны 662 нм. Для заполненных неорганическими соединениями образцов наблюдается сдвиг полос отражения (кривые 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).

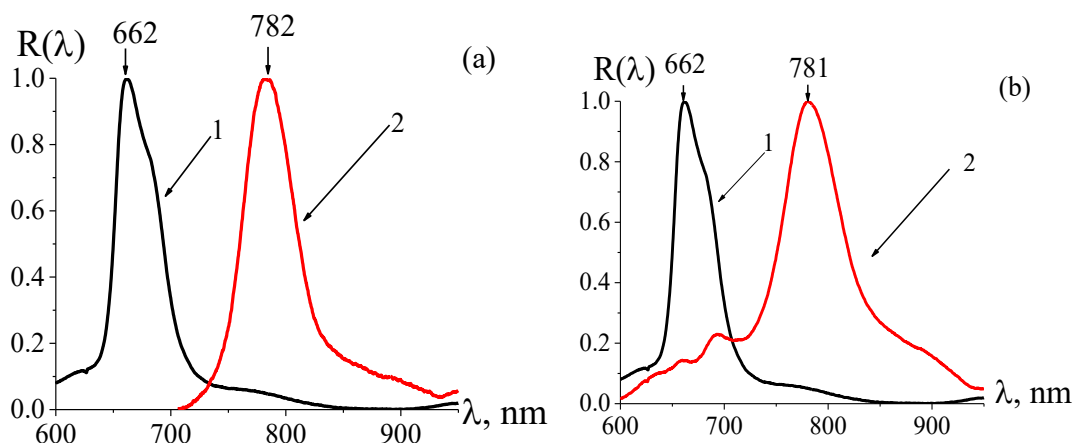


Рис. 19. Спектры отражения исходных фотонных кристаллов (1) и микро-композитных фотонных структур на их основе, заполненных различными неорганическими соединениями (2): (а) — опаловая матрица, заполненная $K_2Cr_2O_7$; (б) — опаловая матрица, заполненная CrO_3 [155].

В таблице 2 представлены сведения об изменениях спектров отражения nano-композитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями относительно спектров отражения исходных фотонных кристаллов.

Таблица 2. Сравнение спектров отражения nano-композитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями и исходных фотонных кристаллов: λ_0 — спектральное положение стоп-зон в спектре отражения исходных фотонных кристаллов; λ_1 — спектральное положение стоп-зон в спектре отражения nano-композитных фотонных кристаллов,

заполненных неорганическими соединениями; $\lambda_1 - \lambda_0$ — сдвиг спектральных положений стоп-зон после заполнения неорганическими соединениями; $\Delta\lambda_0$ — ширина спектра отражения исходных фотонных кристаллов; $\Delta\lambda_1$ — ширина спектра отражения nano-композитных фотонных кристаллов, заполненных неорганическими соединениями; $\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_0$ — значение изменения ширины спектра отражения.

	Поликристаллы	λ_0	λ_1	$\lambda_1 - \lambda_0$	$\Delta\lambda_0$	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_0$
1	$K_2Cr_2O_7$	662	782	120	43	52	9
2	CrO_3	662	781	119	43	68	15
3	KIO_3	662	782	120	43	79	36

3.2.4 Спектры фотолюминесценции и вторичного излучения глобулярных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) SiO_2 -опаловых матриц

Как следует из теории распространения электромагнитных волн в фотонном кристалле, при приближении длины волны лазерного излучения к краям стоп-зон резко падает групповая скорость излучения, т.е. происходит эффективная остановка света. При этом аномально возрастают эффективности различных фотон-фононных процессов, в частности, КР на оптических модах кристаллических структур. Таким образом, открываются новые возможности для исследования КР в условиях сильного взаимодействия электромагнитных волн с диэлектрическими средами. Глобулы исходных опаловых матриц, заполненных воздухом, состоят из аморфного кремнезёма (SiO_2), характеризующегося очень малой интенсивностью КР. Таким образом, при введении в поры исходной опаловой матрицы комбинационно-активных диэлектриков при определённых условиях можно ожидать аномального возрастания интенсивности КР в соответствующих средах. Мешающим для регистрации спектров КР может быть

ФЛ. В связи с этим были проделаны эксперименты по регистрации спектров ФЛ в исходных опаловых матрицах.

На Рис. 20 приведены спектры ФЛ обсуждаемых опаловых матриц, полученные при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн. длинами волн: 369, 382 и 410 нм в коротковолновой области спектра.

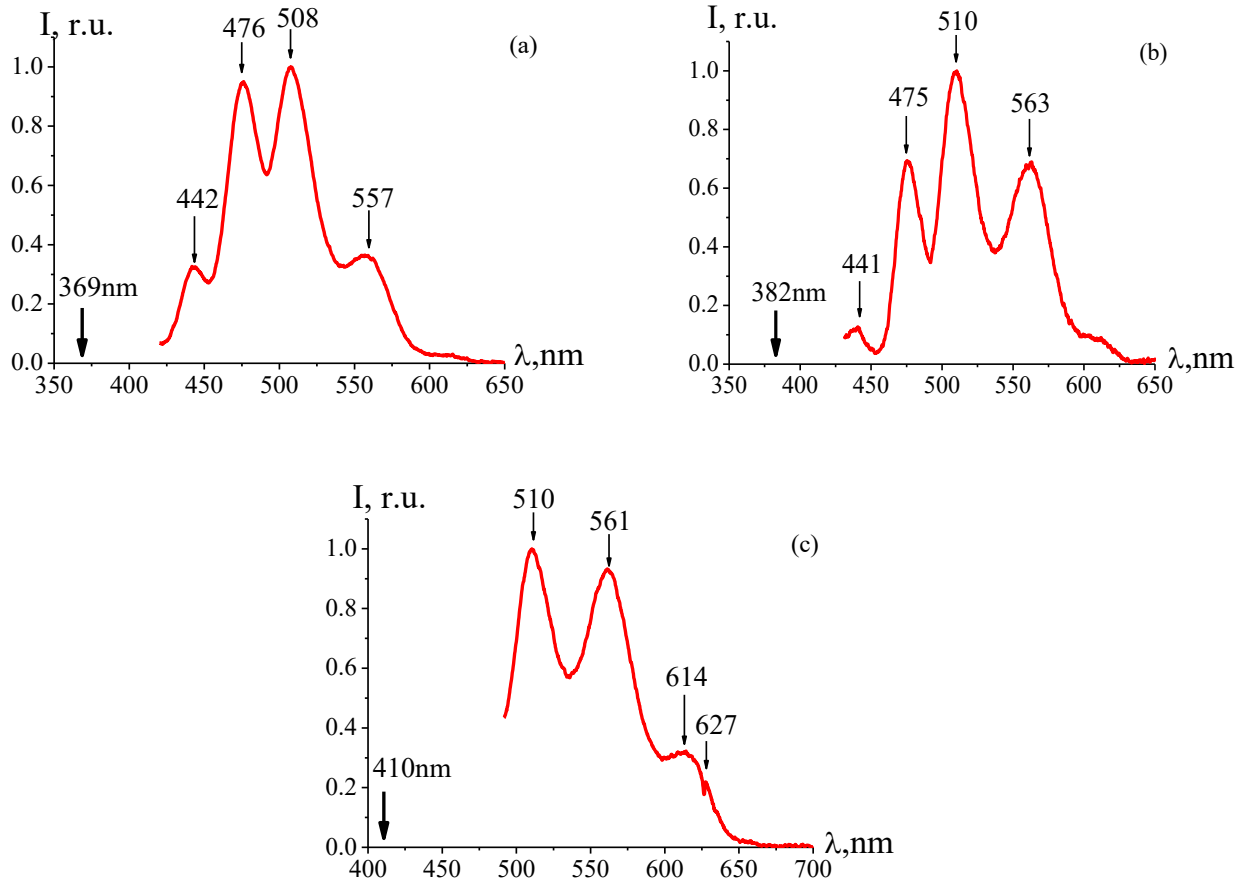


Рис. 20. Спектр люминесценции SiO_2 -опаловых матриц при возбуждении лазерными диодами с различными длинами волны: (a) — 369 нм, (b) — 382 нм, (c) — 410 нм.

Эффективность возбуждения ФЛ в опаловых матрицах при использовании излучения ближнего ультрафиолетового диапазона с мощностью ~ 10 мВт оказалась довольно высокой: спектры ФЛ регистрировались при небольших экспозициях (1–10 с). Спектральные положения основных пиков в спектрах ФЛ несущественно изменялись с изменением длины возбуждающего излучения. Это является характерным свойством спектров ФЛ.

Таким образом, использование коротковолновых источников возбуждающего излучения для регистрации спектров КР в глобулярных фотонных кристаллах, сформированных на основе глобул кремнезёма (аморфного SiO_2) оказывается нецелесообразным в связи с больше фоном люминесценции в этом случае. На Рис. 21 представлен спектр вторичного излучения исходной (заполненной воздухом) мезопористой SiO_2 -опаловой матрицы, возбуждаемого инфракрасным ($\lambda=785$ нм) лазерным излучением.

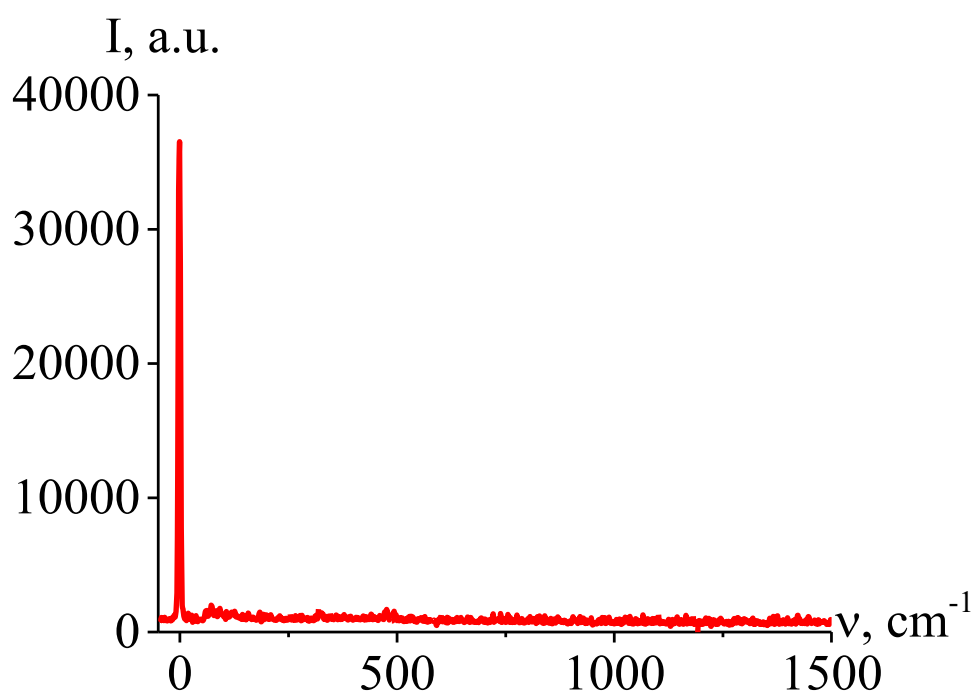


Рис. 21. Спектр вторичного излучения незаполненной SiO_2 -опаловой матрицы при возбуждении лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона ($\lambda=785$ нм). Время экспозиции — 200с.

Как видно из Рис. 21, в спектре вторичного излучения обсуждаемого фотонного кристалла люминесцентный фон практически отсутствует, что открывает возможность для регистрации соответствующих спектров КР диэлектриков, введённых в поры обсуждаемого типа фотонного кристалла.

3.2.5 Спектры комбинационного рассеяния глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными диэлектриками

Для исследования спонтанного КР необходимо регистрировать спектры вторичного излучения веществ при их возбуждении монохроматическими источниками излучения — лазерами. При этом часто мешающим явлением является присутствие спектра ФЛ, имеющего непрерывный характер и препятствующий установить вид соответствующего спектра КР. Для устранения фона люминесценции в нашей работе в качестве источника возбуждающего излучения был использован лазер, генерирующий инфракрасное излучение с длиной волны $\lambda=785$ нм (см. главу 2).

В качестве объектов для исследования КР, введённых в поры фотонных кристаллов, были выбраны сегнетоэлектрики (иодат калия) и твердотельные неорганические структуры ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3), а также органические молекулярные кристаллы.

На Рис. 22 представлены зарегистрированные нормированные спектры КР исходного поликристалла $K_2Cr_2O_7$ (Рис. 22а) и глобулярного фотонного кристалла, в поры которого было введено это же вещество. (Рис. 22б).

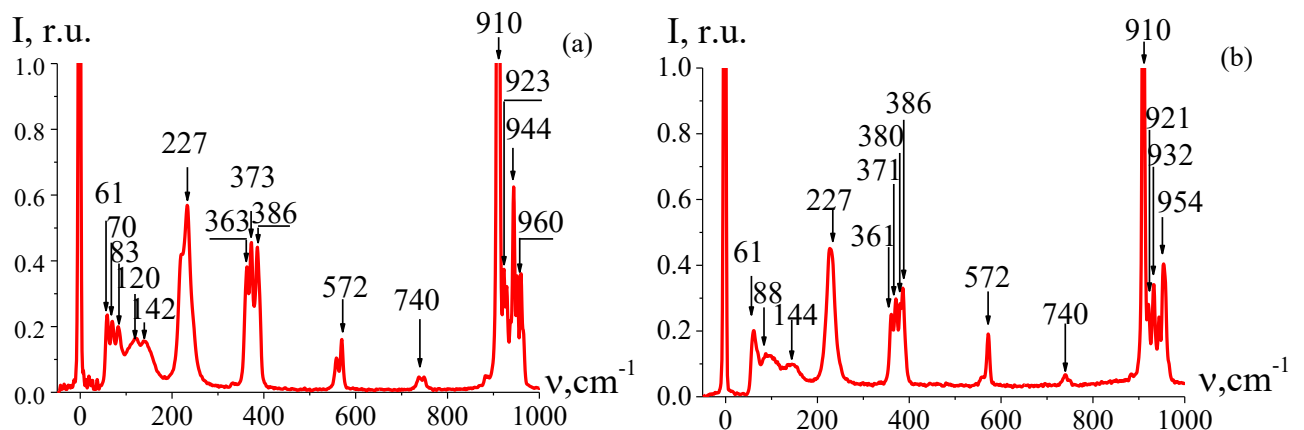


Рис. 22. Нормированные спектры КР исходного поликристалла $K_2Cr_2O_7$ (а), и нано-композитной опаловой матрицы, заполненной $K_2Cr_2O_7$ (б) [155].

В спектре спонтанного КР обнаруживаются интенсивные резкие полосы, соответствующие внутримолекулярным модам с частотами 910–960 см⁻¹, а также решёточные моды, соответствующие трансляционным (60–140 см⁻¹) и либрационным (227–386 см⁻¹) колебаниям. Как видно из сравнения Рис. 22а и 22б, спектр КР вещества, введённого в опал, очень близок по своему виду к спектру КР исходного кристалла K₂Cr₂O₇. Интенсивности спектров КР исходного поликристалла и вещества, присутствующего в порах опаловой матриц, оказываются сравнимыми по величине. В то же время количество вещества в опаловой матрице на несколько порядков меньше, чем при регистрации исходного соединения.

Эффективность возбуждения спектров КР в фотонном кристалле на несколько порядков выше по сравнению с обычной методикой регистрации спектров КР. Наблюдение такого эффекта может быть связано с несколькими причинами. Как отмечалось выше, посвящённой теории распространения электромагнитных волн в фотонных кристаллах, эффективность взаимодействия света с веществом должна резко возрастать при приближении частоты возбуждающего излучения к краю стоп-зон. При этом групповая скорость электромагнитной волны резко падает, т.е. происходит эффективная «остановка» света [163, 164]. Это приводит к эффекту комбинационной опалесценции в фотонном кристалле — аномальному увеличению интенсивности КР. Но для реализации эффекта комбинационной опалесценции необходимо обеспечить условие близости частоты возбуждающего излучения к краям соответствующих стоп-зон. Это может быть достигнуто при изменении размеров глобул фотонного кристалла или путём изменения угла падения возбуждающего излучения на поверхность фотонного кристалла (см. формулу (15)). Другим фактором, который может привести к возрастанию эффективности возбуждения КР в фотонном кристалле может быть рассеяние Ми [95, 102] 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 вследствие «андерсоновской» локализация света в веществе.

Таким образом, введение диэлектрических кристаллических структур в поры фотонных кристаллов открывает возможность для создания новых эффективных сенсоров наночастиц на основе усиления в фотонном кристалле интенсивности комбинационном рассеянии света в диэлектрике. При этом вклад опаловой матрицы в спектр КР оказывается незначительным вследствие малой интенсивности КР в аморфном кварце. Использование возбуждающего излучения с длиной волны 785 нм обеспечивает полное отсутствие люминесценции опаловых матриц. Таким образом, в данном случае вклад вторичного излучения исходной опаловой матрицы в спектр КР нанокompозита оказывается несущественным. Как видно из Рис. 19, длина волны возбуждающего излучения ($\lambda=785$ нм) близка к длинноволновому краю первой стоп-зоны фотонного кристалла — нанокompозитной опаловой матрицы. В этом о случае ожидается повышение интенсивности КР в глобулярном фотонном кристалле, что и подтверждается экспериментом.

На Рис. 23 представлены спектры КР исходного поликристалла CrO_3 (Рис. 23а) и нано-композитной опаловой матрицы, заполненной CrO_3 (Рис. 23б) при экспозиции 200с. Спектр КР нано-композитной опаловой матрицы (см. Рис. 23б) близок к спектру КР исходного поликристалла CrO_3 (см. Рис. 23а). Интенсивность спектра КР нано-композитной опаловой матрицы, заполненной очень малым количеством анализируемого вещества CrO_3 (7,5 мг) сравнима с интенсивности спектра КР исходного поликристалла CrO_3 (с массой $m \sim 1\text{г}$). Таким образом, использование нано-композитных опаловых матриц для регистрации спектров КР увеличивает и в данном случае интенсивность соответствующих спектров КР на несколько порядков.

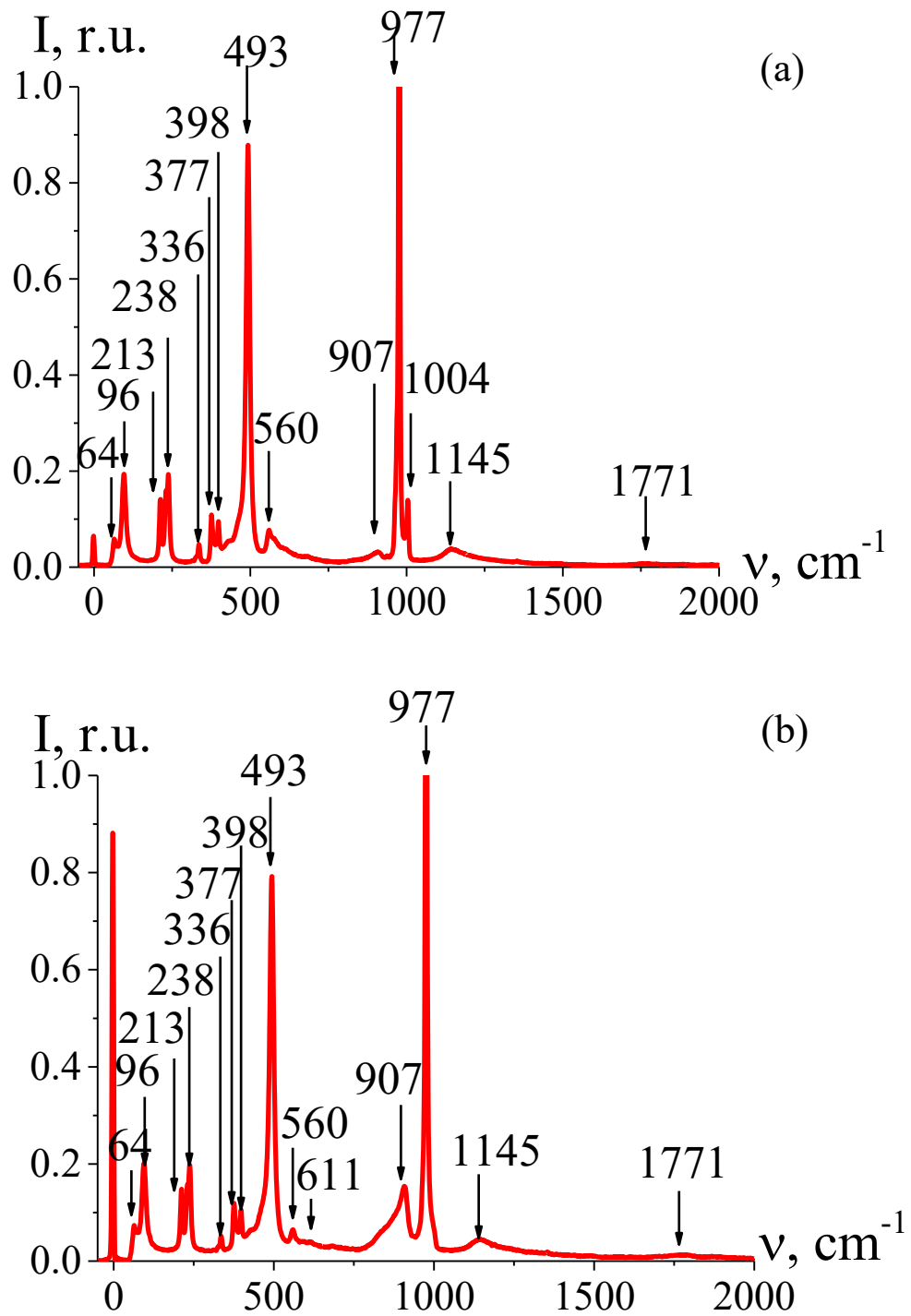
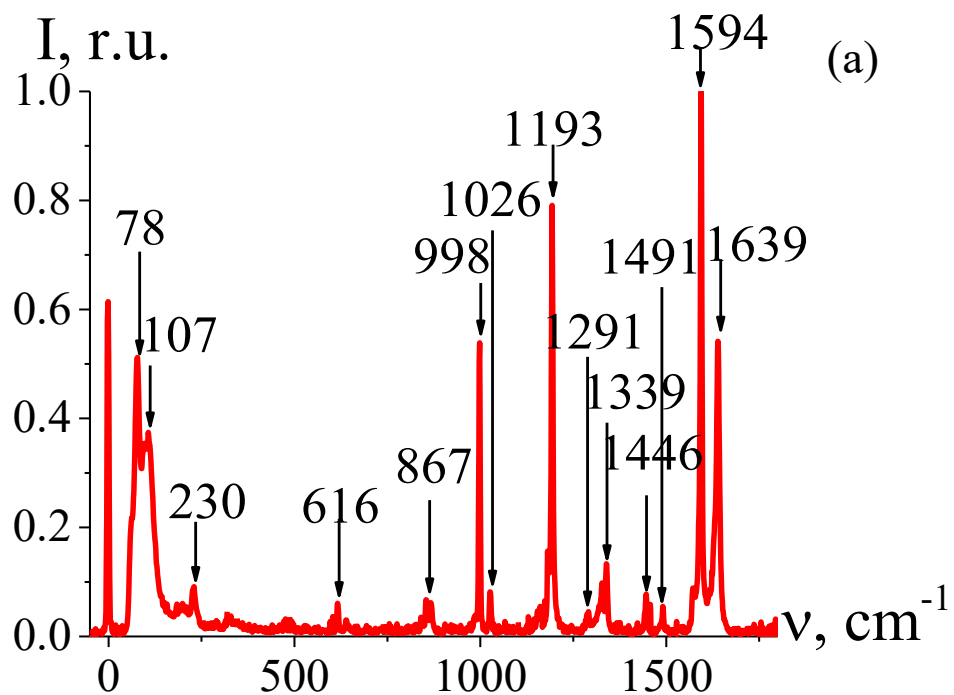


Рис. 23. Нормированные спектры КР исходного поликристалла CrO_3 (a), и нано-композитной опаловой матрицы, заполненной CrO_3 (b) [155].

Как и в случае кристалла $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в спектре КР опаловой матрицы, заполненной CrO_3 , присутствует интенсивная узкая полоса 977 cm^{-1} , обусловленная дыхательной полносимметричной модой, а также решёточные и либрационные

моды в области более низких частот. Наблюдаемый спектр в композитной опаловой матрице хорошо коррелирует со спектром КР исходного поликристалла CrO_3 . Вследствие близости показателей преломления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrO_3 , спектры стоп-зон в этих кристаллах также должен быть похожими. Таким образом и в этом случае ожидается усиление эффективности возбуждения КР и резкого уменьшения групповой скорости электромагнитной волны возбуждающего излучения, т.е. к существенной задержке электромагнитного излучения в среде. При этом увеличивается время взаимодействия возбуждающего излучения с неорганическим веществом, введённым в поры фотонного кристалла, а также резко возрастает плотность фотонных состояний, связанная с вероятностью процессов КР в веществе.

Другой важный пример анализа процессов фотон-фононного взаимодействия был реализован при заполнении пористой опаловой матрицы органическими молекулярными кристаллами, содержащими несколько бензольных колец. Рис. 24 иллюстрирует спектры КР органического молекулярного кристалла стильбена и опаловой матрицы, в поры которой были введены наночастицы стильбена при его расплавлении.



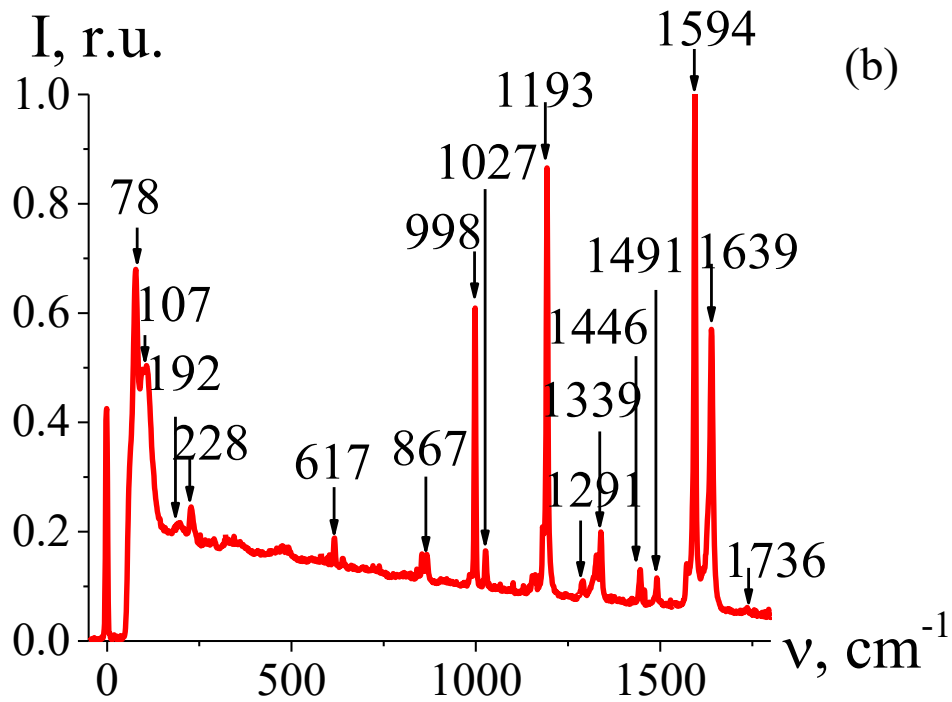


Рис. 24. Спектры КР в исходном стильбене (а) и в глобулярном фотонном кристалле на основе SiO_2 -опаловой матрицы, заполненной стильбеном (b).

Из Рис. 24(а, b) видно, что спектры КР исходного стильбена и микрокомпозиционных фотонных структур, заполненных стильбеном, в основном совпадают. В спектре КР опала, заполненного стильбеном, в области частот колебаний бензольного кольца наблюдаются очень интенсивные высокочастотные моды, характерные для этого соединения и совпадающие по частотам со спектром КР поликристаллического порошка. В области низких частот в спектре КР фотонного кристалла присутствует небольшой фон, но форма полос КР и в этом случае аналогична спектру свободного порошка стильбена. С учётом количества стильбена, введённого в поры опаловой матрицы, эффективность возбуждения спектров КР в опаловой матрице также сильно возрастает.

Для иллюстрации эффекта комбинационной опалесценции при изменении угла падения возбуждающего излучения на поверхность фотонного кристалла были выполнены исследования ВКР в глобулярных фотонных

кристаллах, заполненных жидкостями. На Рис. 25 приведены зарегистрированные спектры ВКР бензола в опаловой матрице, при различных углах падения лазерного излучения на поверхность (111). Спектры ВКР регистрировались при зеркальной геометрии рассеяния (угол падения равнялся углу отражения) с использованием миниспектрометра с многоэлементным приёмником, регистрирующим спектр ВКР в широком спектральном диапазоне. В качестве источника возбуждающего излучения был использован твердотельный импульсный лазер YAG: Nd³⁺, генерирующий гигантские импульсы с длиной волны генерации $\lambda=532$ нм (вторая оптическая гармоника). Частота следования импульсов генерации составляла 10 Гц, длительность импульсов 10 нс и энергия в каждом импульсе около 20 мДж. Учитывая очень малую толщину активной среды для ВКР (~мкм) в микрокомпозитном глобулярном фотонном кристалле был реализован очень низкий порогового возбуждения ВКР.

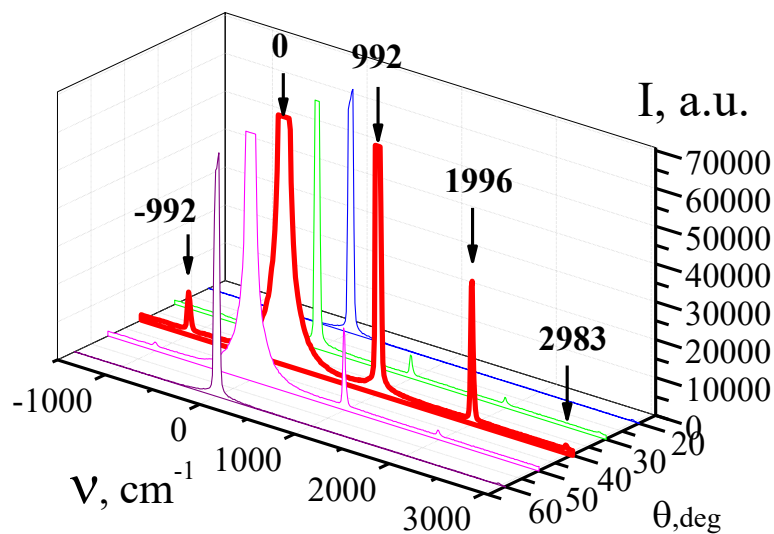


Рис. 25. Спектры ВКР в глобулярном фотонном кристалле, заполненном бензолом, возбуждённым импульсным лазером YAG: Nd³⁺ с длиной волны 532 нм при углах падения $\theta=20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ и 60° [162].

Первая Стоксова компонента в спектрах ВКР появлялась при плотности мощности возбуждающего излучения на поверхности фотонного кристалла $0,09$ ГВт/м². На Рис. 26 представлена зависимость интенсивности первой

стоксовой компоненты ВКР бензола, введённого в поры микро-композитной фотонной структуры на основе SiO₂-опаловой матрицы, от угла падения возбуждающего излучения на поверхность микро-композитной фотонной структуры. Как видно из этого рисунка, наибольшая интенсивность ВКР соответствует определённому углу падения $\theta=40^\circ$. При отклонении от этого угла интенсивность ВКР быстро падала (см. Рис. 25, 26). При оптимальном угле падения ($\theta_0=40^\circ$) в спектре ВКР наблюдалось несколько стоксовых и антистоксовых компонент. Эффект вынужденной комбинационной опалесценции обусловлен аномальным замедлением групповой скорости лазерного излучения в том случае, когда его длина волны приближается к спектральному положению стоп-зоны в соответствии с формулой (15).

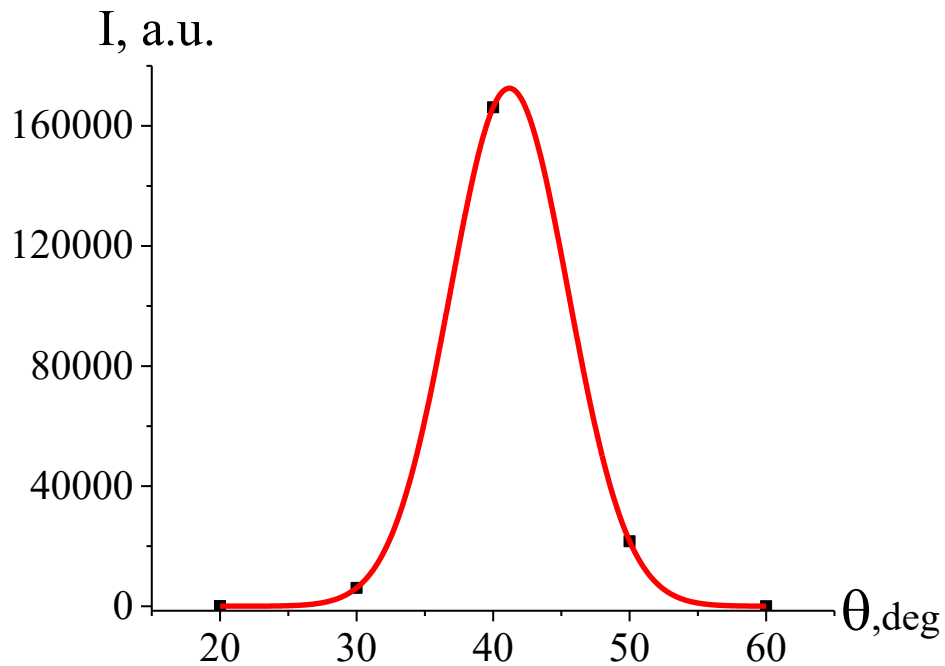


Рис. 26. Зависимость интенсивности ВКР бензола, введённого в поры SiO₂-опаловой матрицы, от угла падения возбуждающего излучения на поверхность микро-композитной фотонной структуры. Точки соответствуют экспериментальным результатам, линия соответствует результатам подгонки экспериментальных данных.

3.2.6 Зависимость интенсивности спонтанного КР диэлектрика, введённого в поры опаловой матрицы, от диаметра глобул SiO₂

В таблице 3 представлены параметры исследованных образцов микро-композитных фотонных структур на основе SiO₂-опаловых матриц, заполненных диэлектриками КЮ₃ при различных диаметрах глобул.

Таблица 3. Параметры исследуемых образцов, заполненных диэлектриками КЮ₃. m_0 — начальная масса исходных образцов SiO₂-опаловых матриц до заполнения КЮ₃; Δm — масса диэлектрика КЮ₃, введённого в поры микро-композитных фотонных структур.

№	Размер наноглобулы, нм	m_0 , г	Δm , г	Массовая концентрация заполнения (%)
1	300	0,1826	0,0111	6.08
2	360	0,1565	0,0150	9.58
3	400	0,1488	0,0078	5.24

На Рис. 27 приведены спектры спонтанного КР сегнетоэлектрика КЮ₃, возбуждаемого инфракрасным (785 нм) лазерным излучением. Рис. 27а соответствует спектру КР исходного образца КЮ₃, полученного при экспозиции 5 с. Рис. 27 (b–d) соответствуют спектрам КР опаловых матриц, заполненных КЮ₃, с различными размерами глобул ($D=300$, 360 и 400 нм). Спектры КР зарегистрированы при той же экспозиции (5с). Масса исходных сегнетоэлектриков была сравнима с максимальной массой (0,0150 г) диэлектриков, введённых в поры опаловых матриц. Как видно из Рис. 27(b–d), фотолюминесцентный фон от опаловой матрицы отсутствует. Частоты КР-пигов КЮ₃, введённого в поры опаловой матрицы, близки к частотам в спектре КР исходного сегнетоэлектрика. Учитывая глубину проникновения лазерного излучения в глобулярные фотонные кристаллы и степень заполнения пор сегнетоэлектриками, интенсивность КЮ₃, вводимого в фотонные структуры, возростала в несколько раз.

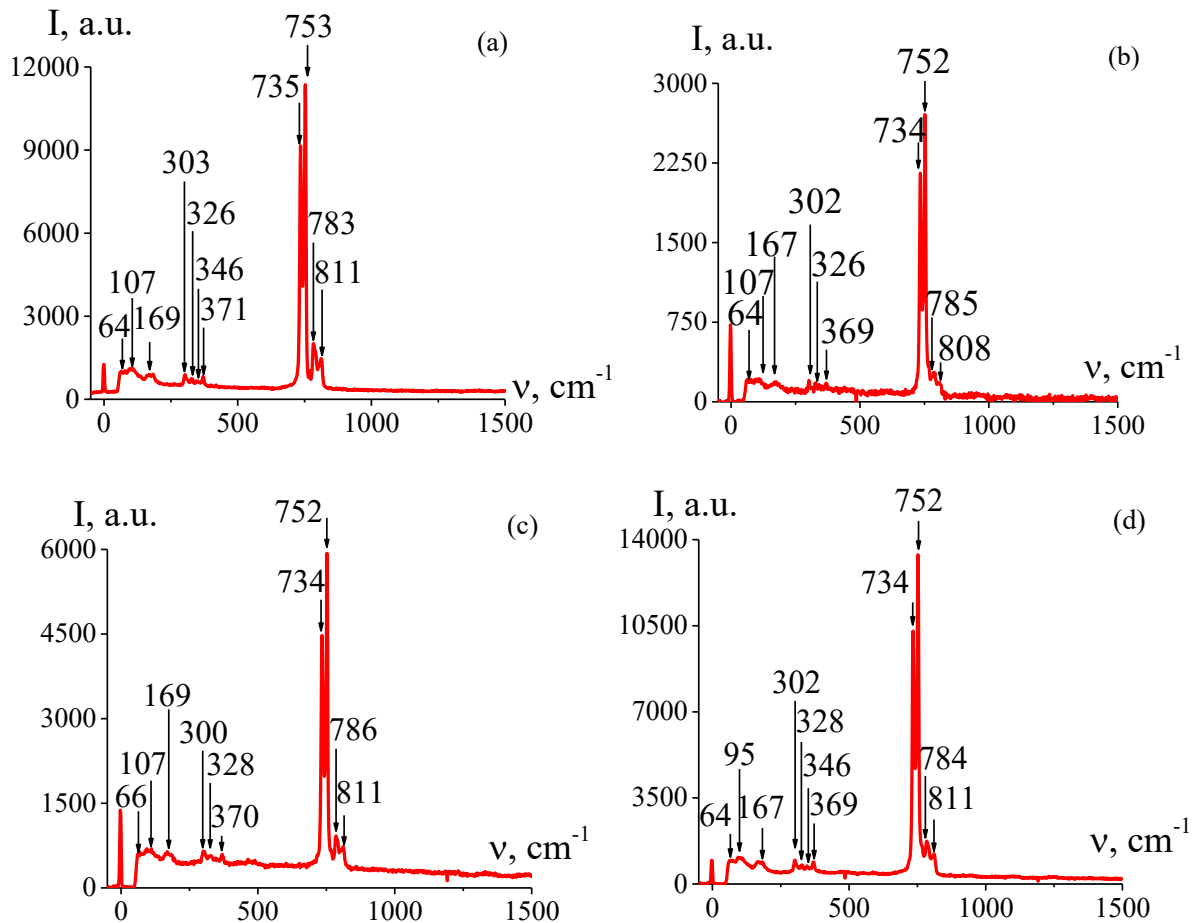


Рис. 27. Спектры КР диэлектрика KIO_3 , возбуждаемых инфракрасным (785 нм) лазерным излучением; (a) — спектр КР исходного сегнетоэлектрика KIO_3 ; (b–d) — спектры КР KIO_3 , введенного в поры опаловых фотонных структур с глобулами различных размеров D : 300 (b), 360 (c), 400 (d) нм [154].

Соответствующая зависимость иллюстрируется на Рис. 28. Наблюдаемый эффект роста интенсивности КР с изменением размеров глобул также объясняется на основе формулы (15) (при нормальном угле падения $\theta=0$). Таким образом эффект комбинационной опалесценции в микро-композитном фотонном кристалле может быть реализован как при изменении угла падения возбуждающего излучения на его поверхность, так и при изменении периода соответствующих кристаллических решёток.

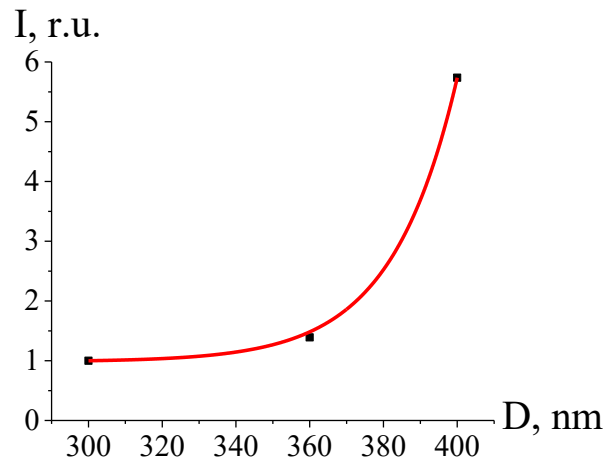


Рис. 28. Зависимость интенсивности КР KIO_3 , введённого в SiO_2 -опаловую матрицу от диаметра D кварцевых глобул [154].

3.3 Комбинационное рассеяние в упорядоченных микроструктурах на основе одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия

3.3.1 Характеристики стоп-зон одномерных фотонных кристаллов на основе исходных (заполненных воздухом) плёнок анодного оксида алюминия

Спектры пропускания и отражения исходных (заполненных воздухом) фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия приведены на Рис. 29–31. Спектр пропускания в широком спектральном диапазоне (см. Рис. 29а) был зарегистрирован в Институте физики твёрдого тела Хэфэйского научно-исследовательского института физических наук Китайской академии наук (Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, г. Хэфэй, КНР). Полный спектр отражения (см. Рис. 29б; пунктирная кривая) фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия в области первых трёх стоп-зон был рассчитан из спектра пропускания, изображённого на Рис. 29а. На этом же рисунке присутствует полученный экспериментально спектр отражения (Рис. 29б; сплошная кривая) в области второй стоп-зоны, зарегистрированный по методике, изложенной в главе 2. Как видно из Рис. 29а, при нормальном падении в спектрах пропускания электромагнитного излучения

фотонно-кристаллической плёнкой обнаруживаются резкие минимумы в области первой, второй и третьей стоп-зон с длинами волн 1063, 536 и 361 нм соответственно.

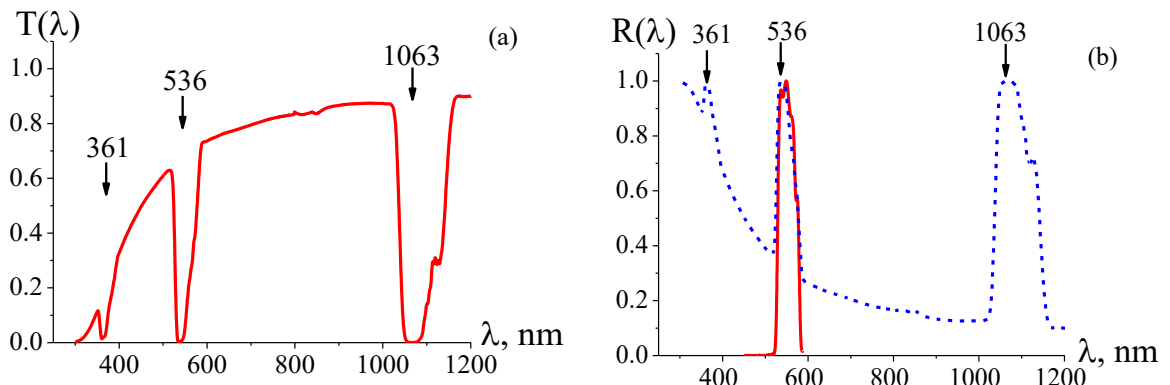


Рис. 29. Спектры пропускания (а) и отражения (б) образца мезопористой одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия; пунктирная кривая построена в результате расчёта с использованием данных по спектрам пропускания (а), сплошная кривая получена из эксперимента с использованием методики, представленной в главе 2 (см. Рис. 10) [149].

Рис. 30 иллюстрирует спектры пропускания исходной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия в диапазоне длин волн электромагнитного излучения галогенной лампы 400–1200 нм при различных углах падения широкополосного излучения на поверхность (111) фотонного кристалла. На Рис. 31 приведён спектр пропускания исследуемой фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия при различных углах падения широкополосного излучения дейтериевой лампы в диапазоне 320–600 нм на поверхность исследуемой плёнки. Как видно из Рис. 30 и 31, при увеличении угла падения излучения на поверхность плёнки положения минимумов, соответствующих спектральным положениям стоп-зон, сдвигаются в коротковолновую область. Кроме того, наблюдается уменьшение коэффициента пропускания в коротковолновой части спектра, обусловленное сильным светорассеянием на каналах фотонно-кристаллической плёнки с уменьшением длины волны электромагнитного излучения.

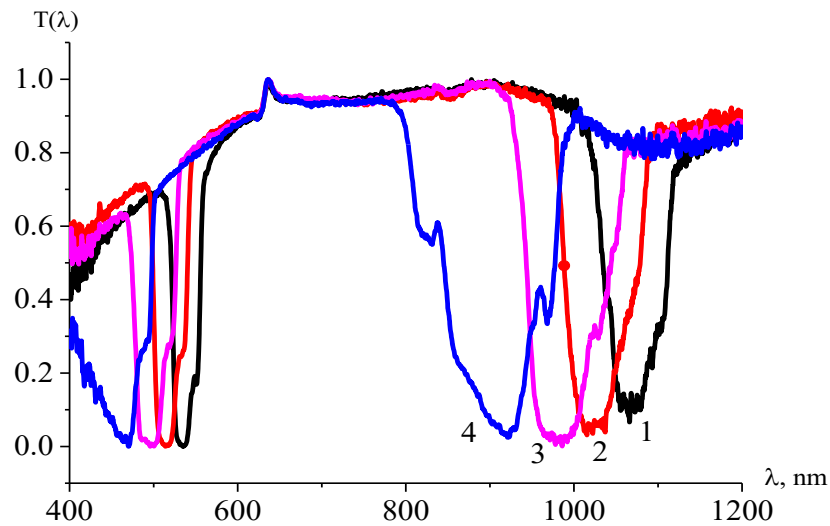


Рис. 30. Спектры пропускания излучения в диапазоне 400–1200 нм фотонно-кристаллической плёнкой при различных углах падения света (кривые 1 — 0°, 2 — 20°, 3 — 30°, 4 — 45°) [165].

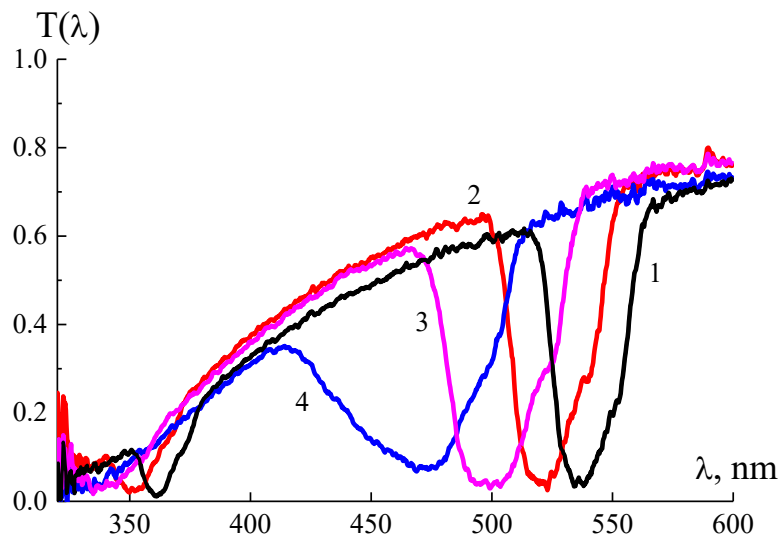


Рис. 31. Спектры пропускания излучения в диапазоне 320–600 нм фотонно-кристаллической плёнкой при различных углах падения света (кривые 1 — 0°, 2 — 20°, 3 — 30°, 4 — 45°) [165].

Как показали результаты анализа спектров пропускания и отражения исследованных фотонно-кристаллических плёнок анодного оксида алюминия,

спектральные положения всех стоп-зон варьируются в зависимости от периода кристаллической решётки и угла падения излучения на поверхность плёнки в довольно широком спектральном диапазоне. Для оценки спектрального положения стоп-зон может быть использована формула (15). В отличие от глобулярного фотонного кристалла, для одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия $a = a_1 + a_2$ — период фотонно-кристаллической решётки; $a_1 = a_2$ — толщины слоёв; n_{ef} — эффективный показатель преломления фотонного кристалла, вычисляемый по формуле

$$n_{ef}^2 = \frac{a_1}{a_1 + a_2} n_1^2 + \frac{a_2}{a_1 + a_2} n_2^2, \quad (20)$$

где n_1, n_2 — показатели преломления однородных слоёв фотонно-кристаллической плёнки.

3.3.2 Характеристики стоп-зон одномерных фотонных кристаллов на основе плёнок анодного оксида алюминия, заполненных диэлектриком

Заполнение наноканалов мезопористого одномерного фотонного кристалла анодного оксида алюминия осуществлялось водным раствором KIO_3 с последующим нагреванием образца до $90\text{ }^\circ\text{C}$. В таблице 4 представлены параметры образца, заполненного KIO_3 . Как видно из этой таблицы, количество вещества, введённого в поры фотонных кристаллов, составляло $0,005\text{ г}$, т.е. было существенно меньше массы исходного фотонного кристалла ($\sim 0,2\text{ г}$).

Таблица 4. Параметры фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия, заполненного сегнетоэлектриком KIO_3 , m_0 — начальная масса образцов до заполнения; Δm — масса KIO_3 , введённого в поры фотонных кристаллов.

Диэлектрики	$m_0, \text{ г}$	$\Delta m, \text{ г}$	Массовые концентрации (масс. %)
KIO_3	0,2053	0,0058	2,83

На Рис. 32 представлен зарегистрированный спектр отражения широкополосного излучения галогеновой лампы исходной одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия (кривая 1) и образца, заполненного KIO_3 (кривая 2). Как видно из Рис. 32, для исходной одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия максимум интенсивности полосы отражения (кривая 1) соответствовал длине волны 525 нм. При введении KIO_3 в наноканалы фотонно-кристаллической плёнки эта полоса смешалась до 598 нм.

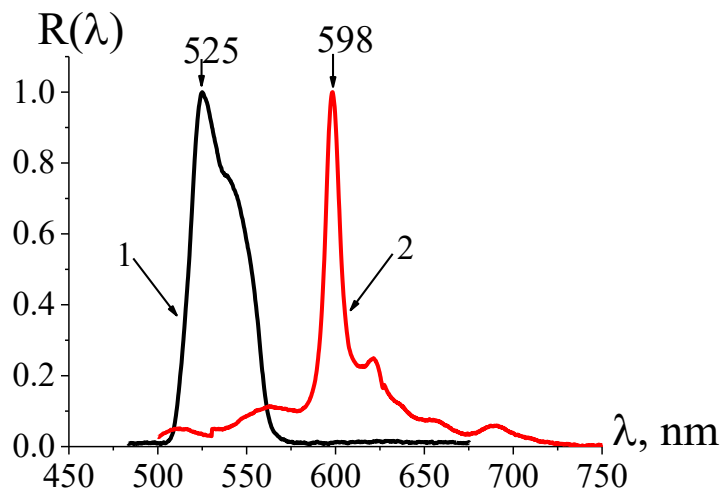


Рис. 32. Спектры отражения исходной одномерной мезопористой фотонно-кристаллической плёнки (1) и nano-композитной фотонной структуры, заполненная KIO_3 (2) [155].

3.3.3 Спектры комбинационного рассеяния одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия, заполненной диэлектриками

На Рис. 33 представлены нормированные спектры КР исходного KIO_3 (а) и поликристалла, введённого в поры одномерной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия (b) при экспозиции 400 с.

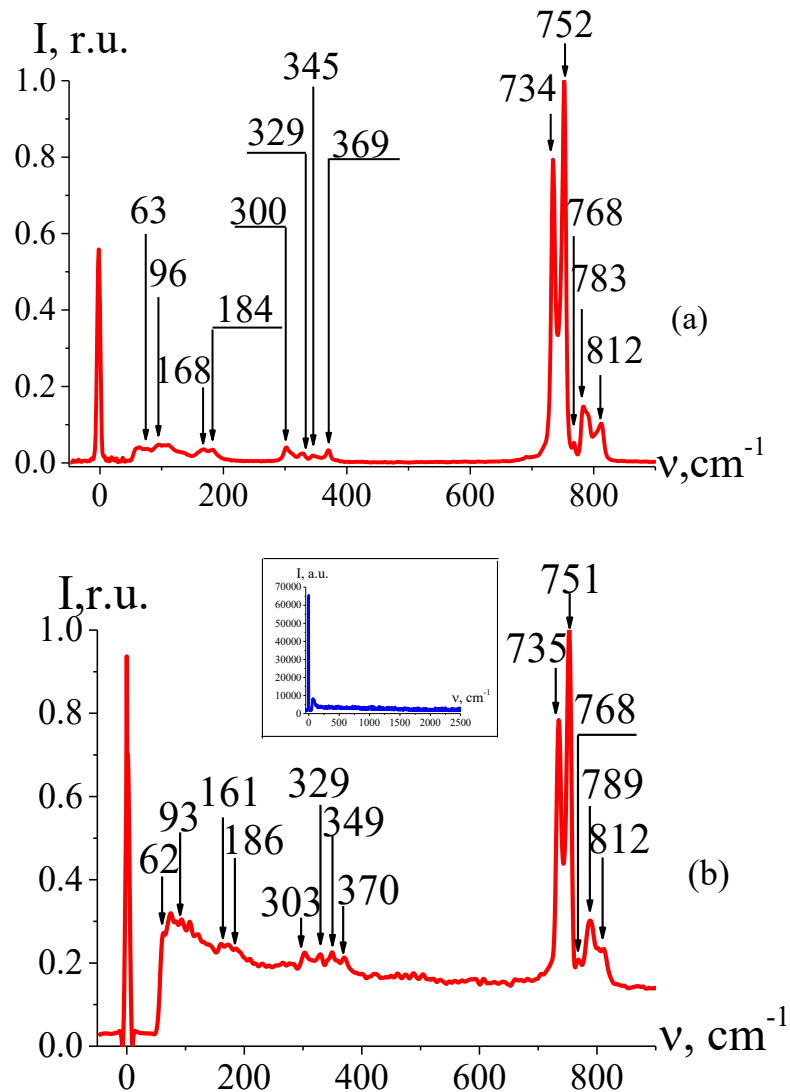


Рис. 33. Нормированные спектры КР исходного поликристалла KIO_3 (a) и одномерной фотонно-кристаллической плёнки, заполненной KIO_3 (b). На вставке к Рис. 33b представлен спектр КР фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия при экспозиции 400с [155].

В спектрах КР исходного поликристалла KIO_3 и нано-композитного фотонного кристалла, заполненной KIO_3 , имеются некоторые отличия: присутствует небольшой фон в спектрах КР анодного нано-композита (см. Рис. 33b). Однако, наиболее интенсивные линии КР, характерные для исходного KIO_3 , присутствуют в спектрах нанокомпозита. Вклад в наблюдаемый спектр нанокомпозита исходной фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида

алюминия оказывается несущественным (см. вставку к Рис. 33b). Количество вещества, введённого в поры анодного оксида алюминия, на три порядка меньше количества исходного иодата калия.

Таким образом, использование фотонно-кристаллической плёнки анодного оксида алюминия позволяет на несколько порядков повысить интенсивность спектров КР анализируемых неорганических соединений. Несмотря на то, что в данном случае частота возбуждающего излучения КР не находится вблизи края стоп-зоны, также наблюдается возрастание интенсивности КР, по сравнению с исходным веществом. Такой эффект может быть обусловлен резким возрастанием интенсивности рассеяния света на неоднородностях фотонно-кристаллической плёнки (рассеянием Ми) и «локализацией фотонов» в области дефектов, размер которых сопоставим с длиной волны возбуждающего излучения в веществе.

Глава 4 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе микрочастиц близких размеров

4.1 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе микрочастиц алмазов близких размеров

4.1.1 Комбинационное рассеяние и фотолюминесценция в микрокристаллах алмазов

Спектры КР одиночных микроалмазов размером 300 мкм были получены с использованием рамановского микроскопа по схеме, приведённой на Рис. 13. При этом в качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный лазер YAG: Nd³⁺, генерирующий вторую оптическую гармонику с длиной волны 532 нм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность одиночного микрокристалла, внедренного в индиевую подложку. На Рис. 34 приведён спектр вторичного излучения одиночного образца микроалмаза при интенсивности падающего на образец излучения 10^4 и 10^5 Вт/см².

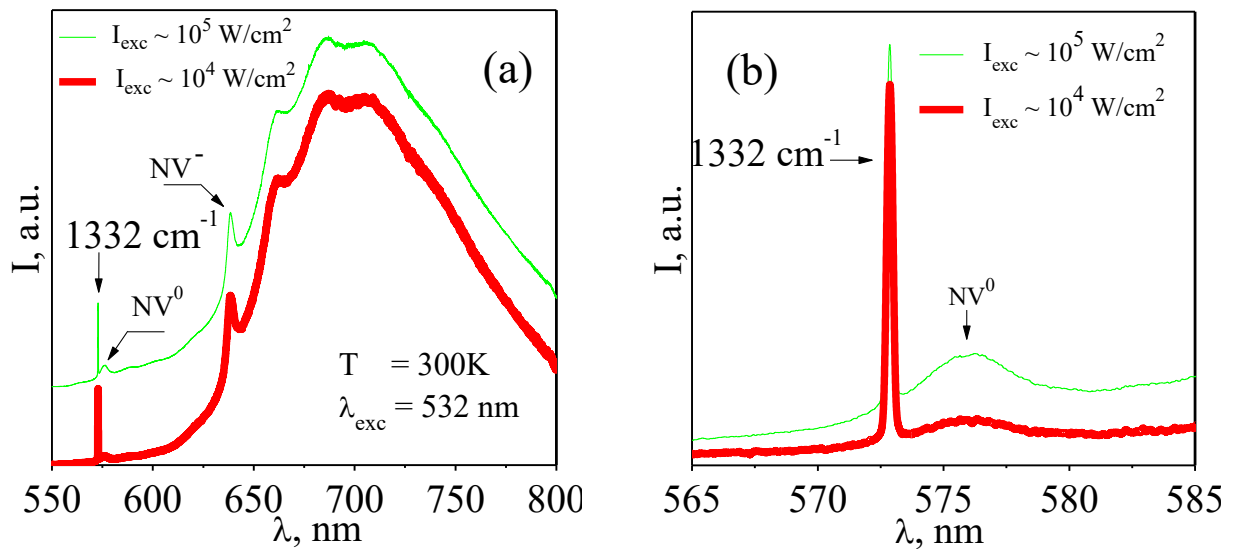


Рис. 34. Спектры КР и ФЛ микроалмаза размером 300 мкм для двух интенсивностей лазерного излучения 10^5 Вт/см² (тонкая линия) и 10^4 Вт/см² (толстая линия): (a) — обзорный спектр; (b) — участок спектра, содержащий бесфонную линию NV⁰-центры [156].

Как видно из этого рисунка, кроме фундаментального пика КР с частотой 1332 см^{-1} , в наблюдаемом спектре присутствует интенсивная полоса ФЛ. Максимумы ФЛ вблизи 576 и 637 нм обусловлены присутствием в микроалмаза так называемых NV^0 и NV^- -центров [166]. Полосы фононных повторений NV -центров наблюдаются в спектре до 800 нм. При повышении интенсивности лазерного излучения на образце от 1 до 10 кВт/см^2 наблюдается известный эффект фотоионизации NV^- -центров и преобразование их в NV^0 -центры [167]. Это проявляется в росте интенсивности пика NV^0 -центра (см. Рис. 34b). При этом процесс носит обратимый характер: при снижении интенсивности лазерного излучения до исходного уровня вид спектра восстанавливается. При выполнении экспериментов не было обнаружено заметных изменений в спектрах вторичного излучения как при картировании отдельного образца, так и при его замене на другой образец из данной серии. Это свидетельствует о высоком качестве микрокристаллов и отсутствии неоднородностей в пространственном распределении NV -центров в образце.

Как видно из Рис. 34, при возбуждении лазером с длиной волны генерации 532 нм в спектрах вторичного излучения микроалмаза, кроме комбинационных пиков, присутствуют интенсивные полосы ФЛ, препятствующие регистрации полного спектра КР, включающего в себя полосы КР второго порядка. В связи с этим в диссертации были выполнены измерения спектров КР обсуждаемых образцов при возбуждении лазерным излучением с длиной волны генерации 785 нм (тёмно-красное излучение) с использованием схемы эксперимента, приведённой на Рис. 12. При этом интенсивность ФЛ была существенно подавлена.

На Рис. 35(a, b) приведены спектры КР в исходных алмазных микропорошках с размерами частиц 0,1 и 0,2–0,3 мкм при возбуждении излучением с длиной волны 785 нм, при экспозиции 100 с. Как видно из этих рисунков, в спектрах КР в микропорошках алмазов присутствует фундаментальный пик с частотой 1331 см^{-1} [168, 169]. Наблюдается также интенсивный фон в широком

спектральном диапазоне. В низкочастотной области спектров проявляются многочисленные пульсации, природа которых не установлена. В спектре КР микроалмаза с размерами 0,2–0,3 мкм обнаруживается дополнительная полоса с частотой 1390 см^{-1} , которую можно отнести к КР второго порядка, соответствующего возникновению пары акустических фононов с противоположно направленными квазиимпульсами с границы зоны Бриллюэна.

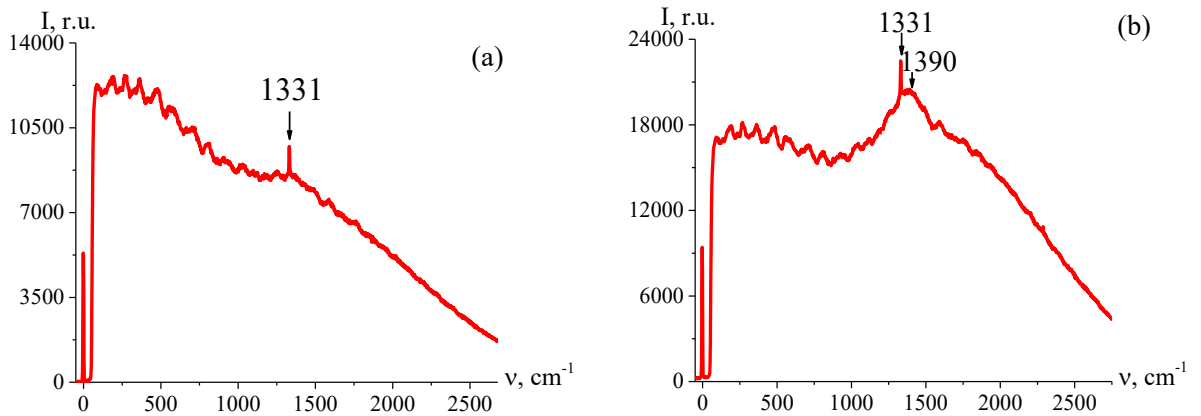


Рис. 35. Спектры КР монодисперсных микрокристаллов алмаза с различными размерами d при экспозиции 100 с: (a) $d = 0,1\text{ }\mu\text{м}$; (b) $d = 0,2\text{--}0,3\text{ }\mu\text{м}$.

Для регистрации спектров КР в микропорошках микрокристаллов алмаза с большими размерами необходимое время экспозиции существенно уменьшалось. На Рис. 36(а–е) приведены спектры спонтанного КР в микропорошках алмаза с размерами d в диапазоне 1–180 мкм при экспозиции, равной 1 с. В этих спектрах всегда присутствует фундаментальная линия с частотой 1331 см^{-1} . Для размера $d = 43\text{--}48\text{ }\mu\text{м}$, кроме основной линии 1331 см^{-1} , наблюдается также широкая полоса при 1401 см^{-1} , соответствующая двухфононным переходам. Начиная с $d = 3,5\text{--}4,2\text{ }\mu\text{м}$, в области спектра КР второго порядка наблюдается также широкая полоса с максимумом вблизи 2620 см^{-1} . В соответствии с данными о частотах критических точек фононных ветвей алмаза [170, 171], можно сделать вывод о том, что полоса около 1030 см^{-1} соответствует двухфононному переходу 2TA (L) , а 1400 см^{-1} — 2TA (K) .

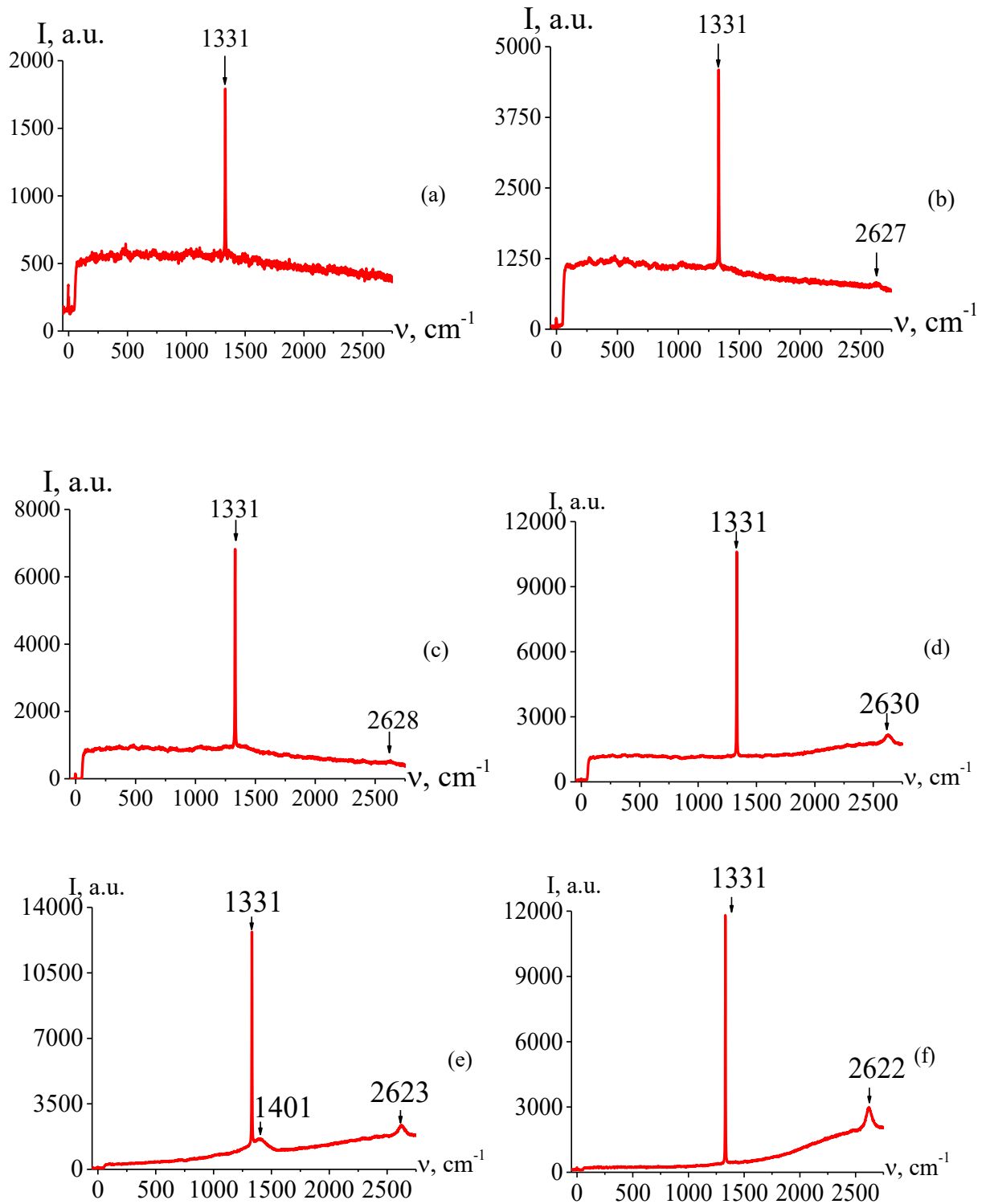


Рис. 36. Спектры КР в микропорошках микрокристаллов алмаза с различными размерами частиц: (а) — 1,1–1,3 мкм, (б) — 3,5–4,2 мкм, (с) — 6,5–7,3 мкм, (д) — 15–17 мкм, (е) — 43–48 мкм, (ф) — 150–180 мкм.

Рис. 37 иллюстрирует рост интенсивности КР при увеличении размера d до 43–48 мкм, а затем её насыщение при дальнейшем увеличении размера алмазных микрочастиц.

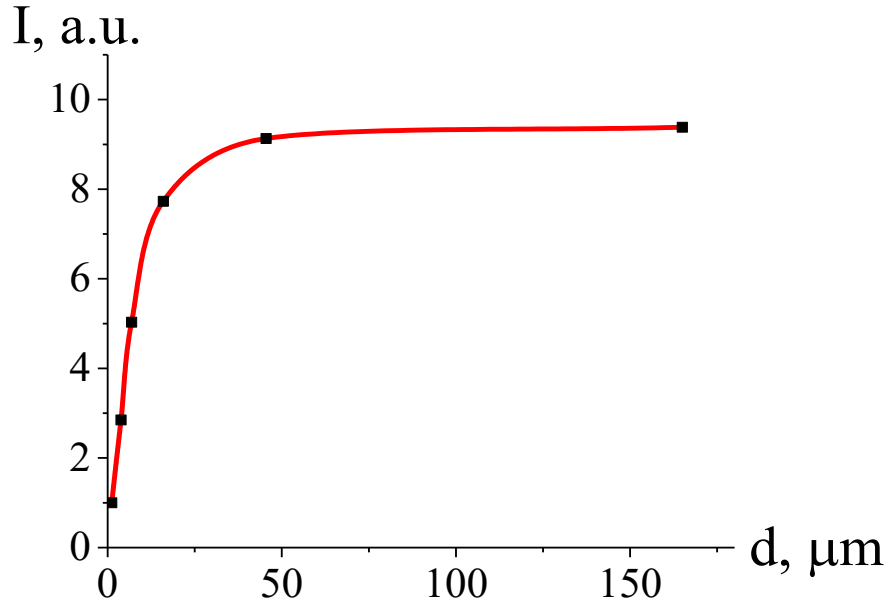


Рис. 37. Зависимость относительной интенсивности фундаментального комбинационного пика от размера микрочастиц алмаза.

Значение частоты пика 2620 см^{-1} , соответствующее КР второго порядка существенно выше частоты точного обертона оптического фонона в центре зоны Бриллюэна (2664 см^{-1} -точка Γ [172]). Обертон с частотой 2664 см^{-1} — наблюдавшегося ранее в объёмных монокристаллах алмазов [10], классифицированы как проявление бифонона (фононной молекулы), т.е. связанного состояния двух оптических фононов [173, 174]. Интенсивность этого пика для массивного образца была примерно в 10^4 раз ниже, чем интенсивность КР на основной линии (1332 см^{-1}). Как видно из Рис. 36, интенсивность пика обертона (2620 см^{-1}) всего в несколько раз меньше, чем интенсивность фундаментальной моды (1331 см^{-1}).

Общая теория связанных состояний в кристаллах типа алмаза была развита в работах [173, 174]. При этом закон дисперсии оптических фононов вблизи

центра зоны Бриллюэна алмаза для скалярной модели изотропного кристалла задаётся в виде:

$$E_{opt}^2(p) = E_0^2 - s^2 p^2; \quad E_{opt}(p) = \hbar \omega_{opt}(k); \quad p = \hbar k; \quad E_0 = \hbar \omega_0. \quad (21)$$

Здесь $E_{opt}(p)$, p — энергия и квазиимпульс оптического фонона; $\omega_{opt}(k)$, k — соответствующие частоты и волновой вектор оптической моды; s — параметр, значение которого близко к скорости звука кристаллов алмаза, ω_0 — частота оптической моды при $k = 0$. Связь двух оптических фононов осуществляется за счёт их эффективного притяжения, когда в гамильтониане кристалла учтены ангармонические члены, соответствующие процессам четырёхфононного рассеяния. При этом гамильтониан можно представить в виде:

$$\hat{H} = \sum_k \hbar \omega(k) \left(b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right) + \frac{\lambda_4}{\sqrt{V}} \int \Phi(x) \Phi(x) \Phi(x) \Phi(x) d^3x \quad (22)$$

Здесь b_k^+ , b_k — операторы рождения и уничтожения оптических фононов с квазиимпульсом k , λ_4 — константа ангармонизма, не зависящая от квазиимпульса, V — объём кристалла. Фононные пропагаторы $\Phi(x)$ имеют вид:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k \sqrt{\frac{\omega(k)}{2}} \left\{ b_k^+ e^{-i[kx - \omega(k)t]} + b_k e^{-i[kx - \omega(k)t]} \right\} \quad (23)$$

Соответствующая двухфононная функция Грина $G_2(k, \omega)$ в результате суммирования лестничных диаграмм, соответствующих четырёхчастотным процессам рассеяния оптических фононов, даётся выражением [173, 174]:

$$G_2(k, \omega) = \frac{2\Pi(k, \omega)}{1 - \lambda_4 \Pi(k, \omega)} \quad (24)$$

В этом случае свертка $\Pi(k, \omega)$ двух одночастичных однофононных функций Грина $G_1^{(0)}(k, \omega)$ имеет вид:

$$\Pi(k, \omega) = \frac{iV}{(2\pi)^4} \iint G_1^{(0)}(k_1, \omega_1) G_1^{(0)}(k - k_1, \omega - \omega_1) dk_1 d\omega_1;$$

$$G_1^{(0)}(k, \omega) = \frac{\omega(k)}{2} \left[\frac{1}{\omega - \omega_{opt}(k) + \frac{1}{2}i\Gamma_0} - \frac{1}{\omega + \omega_{opt}(k) - \frac{1}{2}i\Gamma_0} \right]. \quad (25)$$

Здесь Γ_0 — затухания оптических фононов. Плотность двухфононных состояний $\rho_2(\omega)$, задающая спектральную интенсивность КР ($I(\omega) \sim \rho_2(\omega)$), выражается через функцию Грина $G_2(\omega)$ следующим образом:

$$I_{RS}(\omega) \sim \rho_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \frac{\text{Im}\Pi(\omega)}{[1 - \lambda_4 \text{Re}\Pi(\omega)]^2 + [\lambda_4 \text{Im}\Pi(\omega)]^2} \quad (26)$$

Таким образом, наличие связанного состояния в спектре КР зависит от выполнения соотношения:

$$1 - \lambda_4 \text{Re}\Pi(\omega) = 0 \quad (27)$$

После интегрирования (21) по ω_1 получим:

$$\Pi(\omega) = \frac{4V}{(2\pi)^3} \int \frac{\sqrt{\omega_0^2 - s^2 k^2}}{4(\omega_0^2 - s^2 k^2) - \omega^2 - i\delta} d^3k \quad (28)$$

Интегрирование в уравнении (28) проводится по фазовому пространству первой зоны Бриллюэна, аппроксимированной в виде сферы [175]. Выражение (27) может выполняться при некотором значении константы ангармонизма λ_4 . В случае объёмных кристаллов алмаза постоянная λ_4 очень мала, и энергия бифонана практически не отличается от энергии двух свободных оптических фононов, т.е. точного обертона. В кристаллах ограниченного микронного размера имеют место резонансные отражения волн оптических фононов от граней микрокристаллов. В этом случае увеличивается плотность фононного газа и увеличивается «сила притяжения» между фононами, что приводит к их конденсации в фононные молекулы — бифононы. Таким образом, можно полагать, что с уменьшением размера микроалмазов константа ангармонизма λ_4 и энергия связи бифонана возрастают. Таким образом,

интенсивность бифонана по отношению к интенсивности фундаментальной моды 1331 см^{-1} значительно выше, чем в массивном кристалле. Наблюдаемый эффект связывания оптических фононов, соответствующих области внутри зоны Бриллюэна, в микрокристаллах алмаза в условиях конфайнмента обусловлен возрастанием эффективности фонон-фононного рассеяния за счёт резонаторного эффекта для оптических фононных волн в алмазных многогранниках.

Рис. 38(a–d) иллюстрирует вид изолированных (одинок) микроалмазов, различных типов: жёлтого(a), белого (b) (алмазной керамики) и искусственных бриллиантов (c, d) с огранкой 57 граней. Для микрокристаллов алмаза с размером $d > 100\text{ мкм}$ удалось сфокусировать возбуждающее излучение на отдельные участки образца и зарегистрировать соответствующие спектры КР.

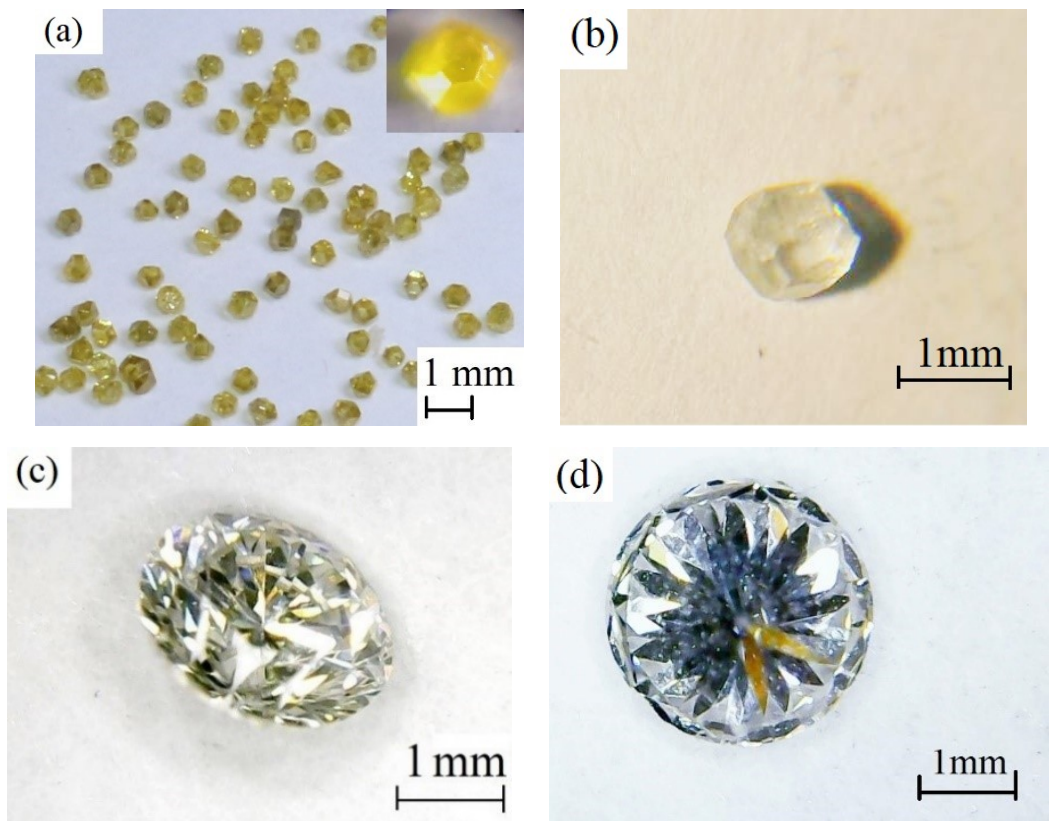
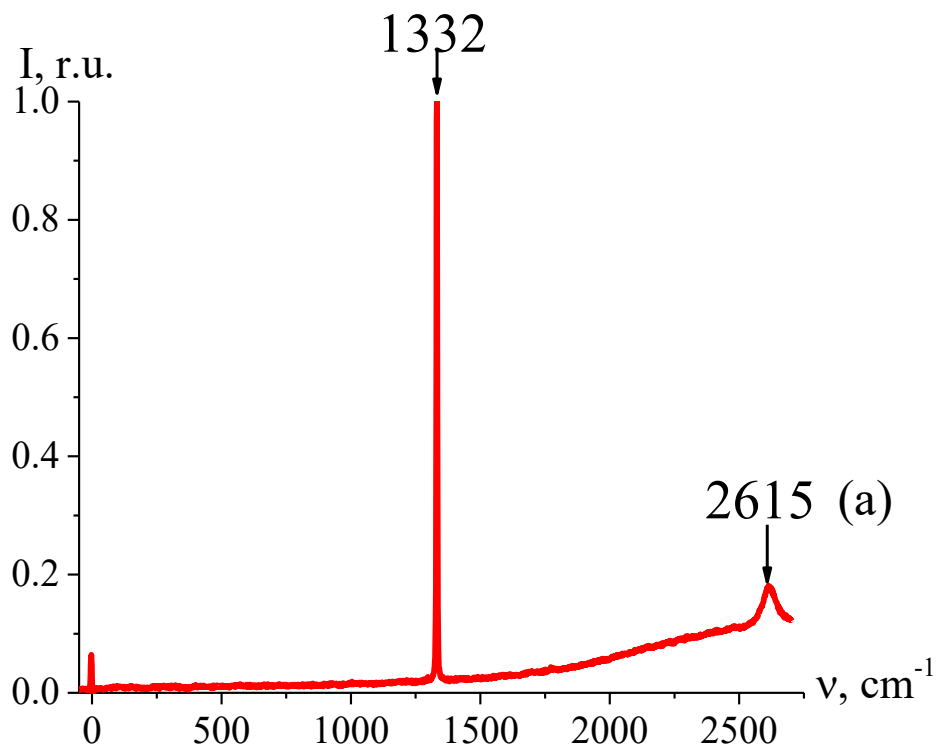
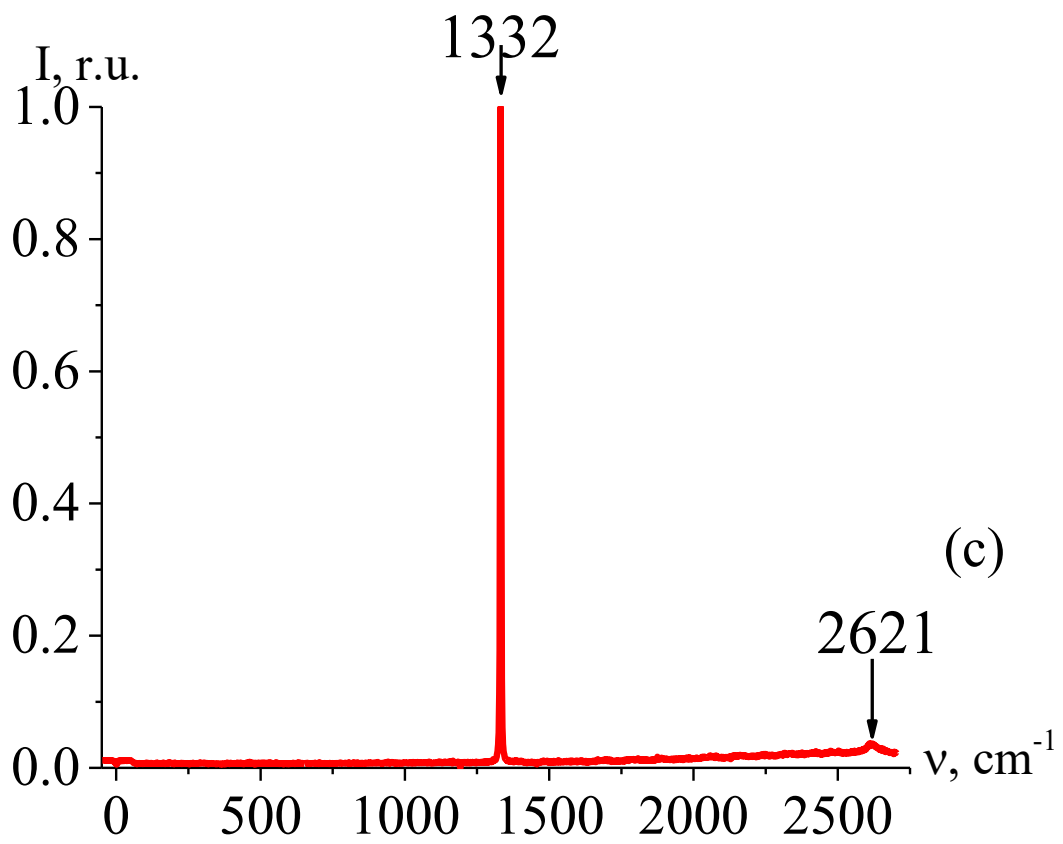
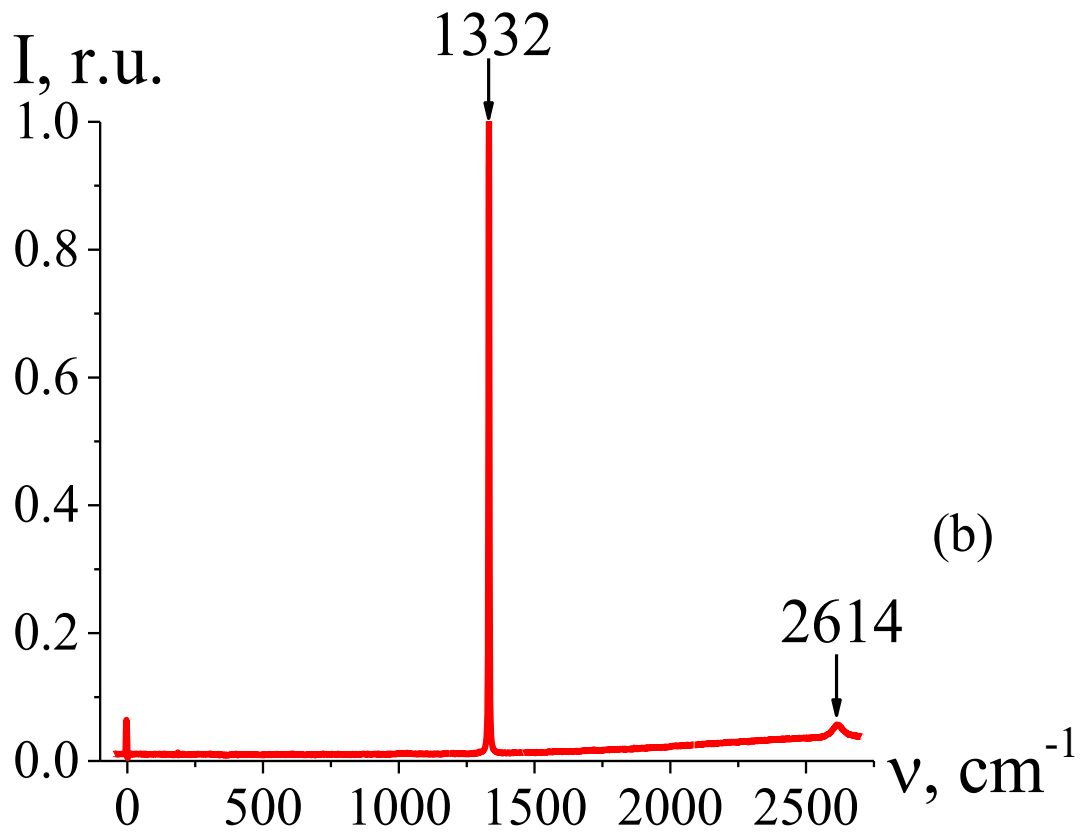


Рис. 38. Внешние виды микрокристаллов алмаза с большими размерами: (a) — жёлтые микроалмазы со средними размерами 425–600 мкм; (b) — белый алмаз (алмазная керамика) размером 1,2 мм; бриллианты размером 3 мм при различных углах наблюдения (c) и (d).

На Рис. 39 приведены спектры КР одиночных микрокристаллов алмазов с различными размерами при возбуждении инфракрасным лазерным излучением лазера с длиной волны 785 нм. Из сравнения спектров КР монодисперсных алмазных порошков (Рис. 35, 36) со спектрами одиночных алмазных микрокристаллов видно, что, на всех спектрах присутствует фундаментальная линия (1331 см^{-1} для порошка и 1332 см^{-1} для одиночных алмазов). Наблюдаются также различия в области спектра КР второго порядка. Особый интерес представляет спектр КР алмазной керамики (Рис. 39d), 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 [173, 176].





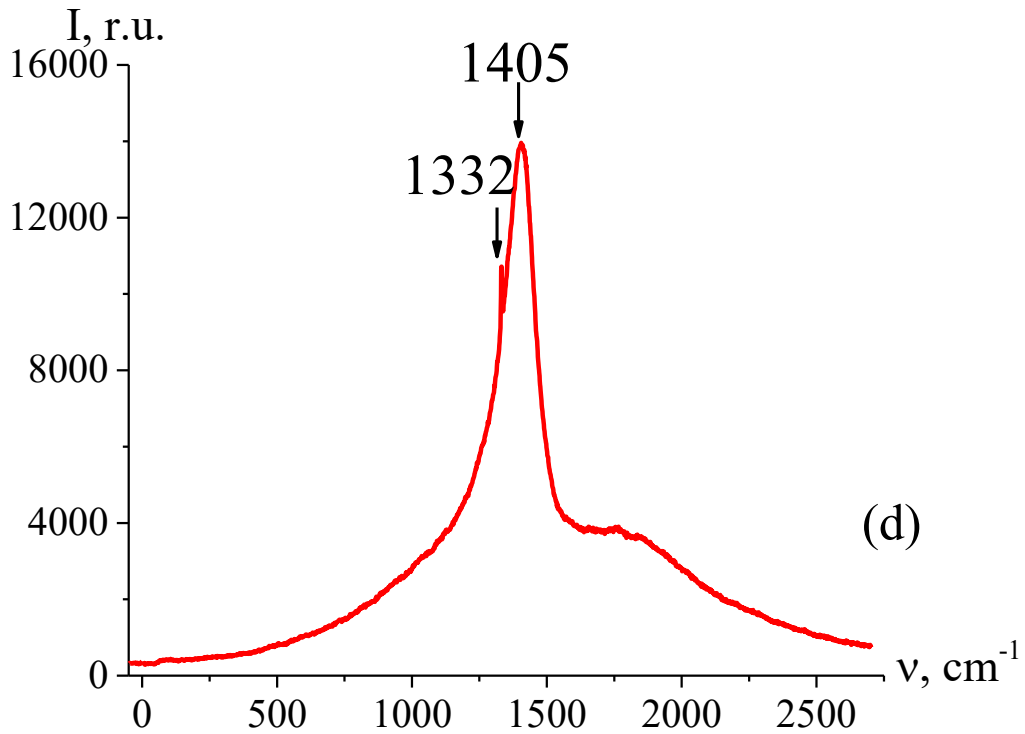
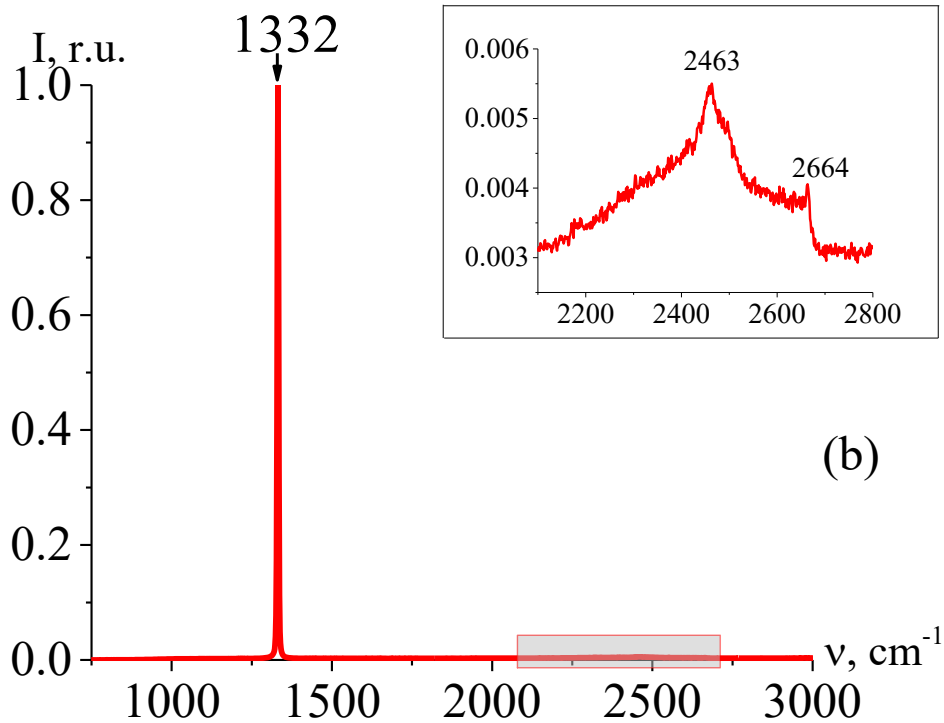
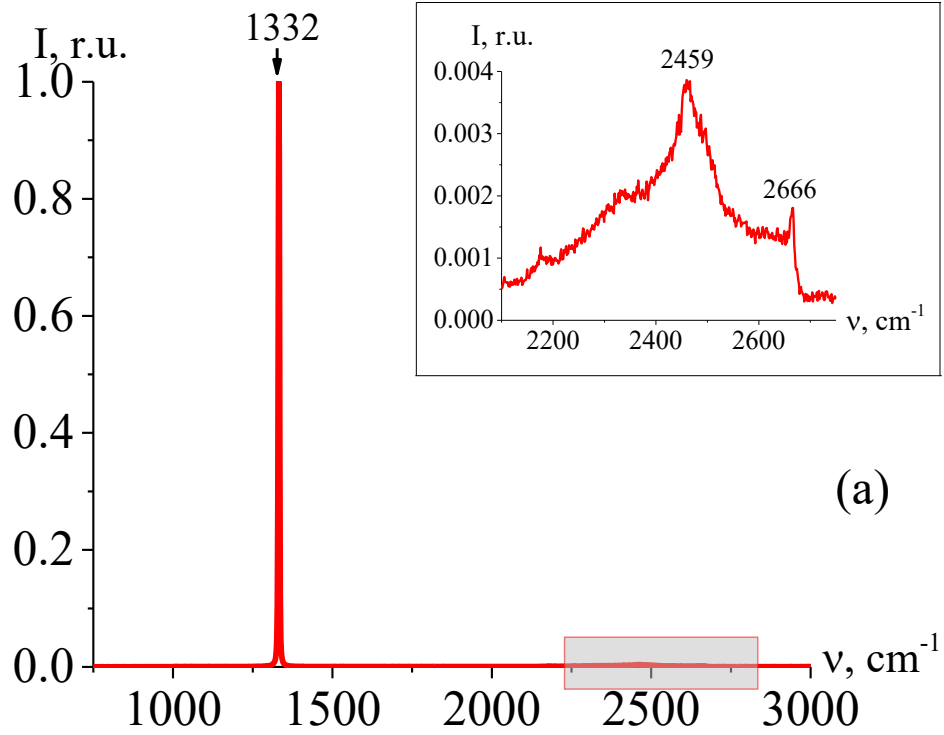


Рис. 39. Спектры КР одиночных микрокристаллических алмазов с различными размерами: (а) — 250–300 мкм, (б) — 450–600 мкм, (с) — 1 мм, (d) — 1 мм (алмазная керамика).

На Рис. 40(а–с) приведены спектры спонтанного КР CVD алмазной плёнки толщиной 1 мм и искусственных бриллиантов, зарегистрированные по схемам (см. Рис. 13 и Рис. 12). Как видно из этих рисунков, кроме фундаментальной линии 1332 см^{-1} , в области $2200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы, соответствующие двухфононным процессам с участием акустических и оптических фононов со всей зоны Бриллюэна. При этом интенсивность спектра КР второго порядка на три порядка меньше интенсивности спектра КР первого порядка.

Особый интерес представляет резкий пик с частотой 2666 см^{-1} , квалифицируемый как проявление связанного состояния двух оптических фононов из точки Г зоны Бриллюэна. При этом сдвиг частоты бифонона происходит в высокочастотную область, за частоту обертона (2664 см^{-1}). Таким образом, в

объёмных кристаллах алмаза спектры КР на бифонах существенно отличаются от соответствующих спектров в микроалмазах с размерами, меньше 100 мкм.



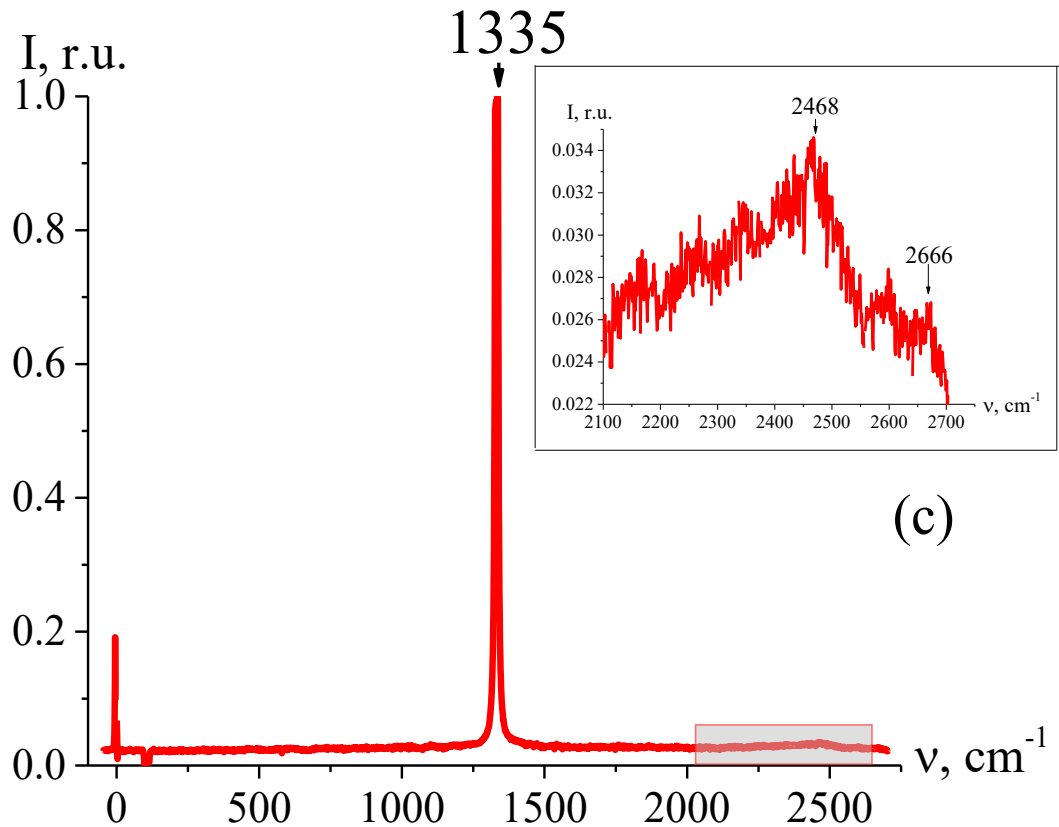
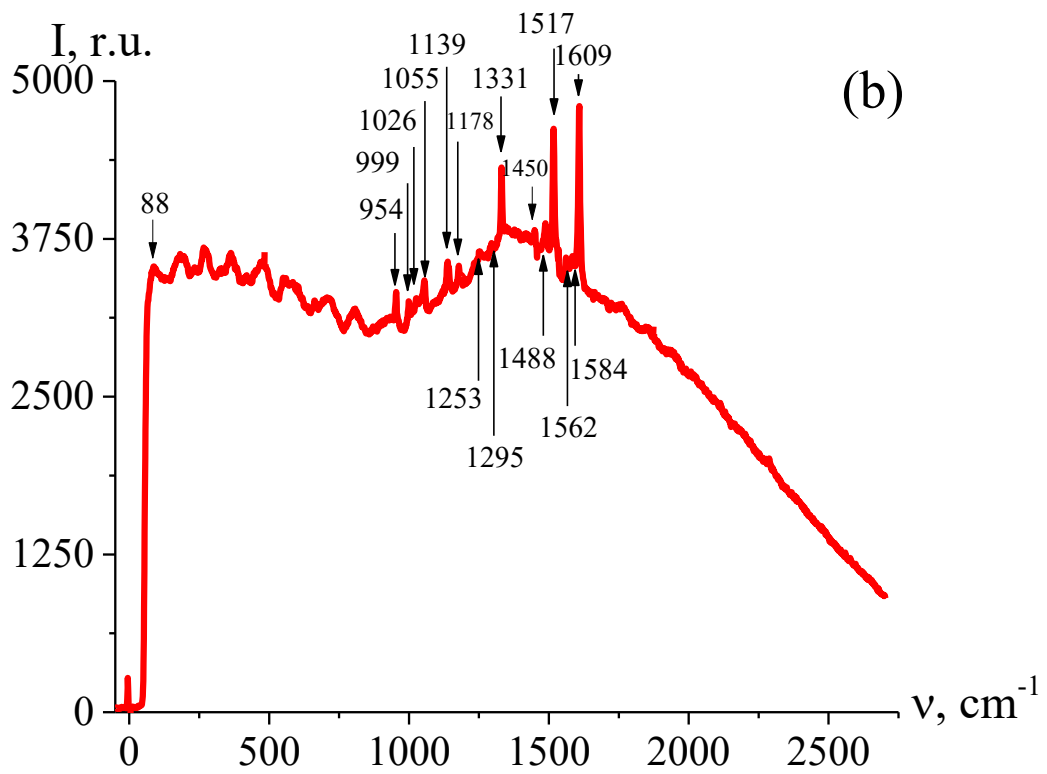
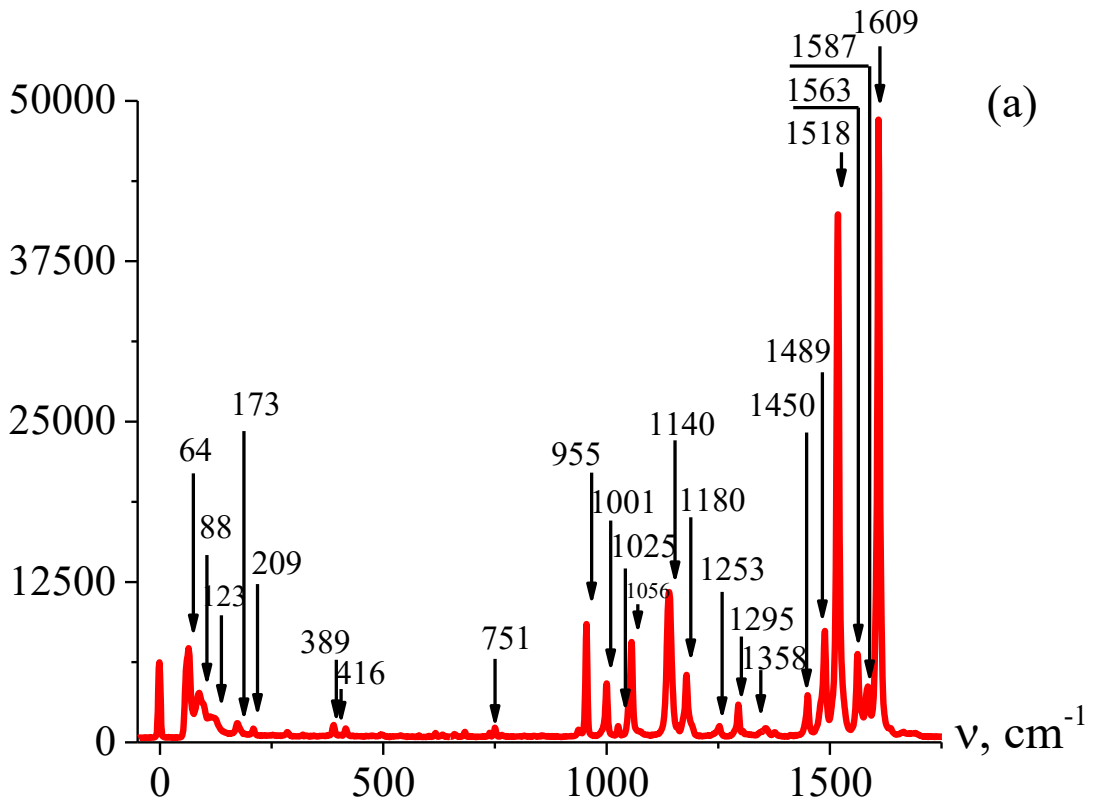
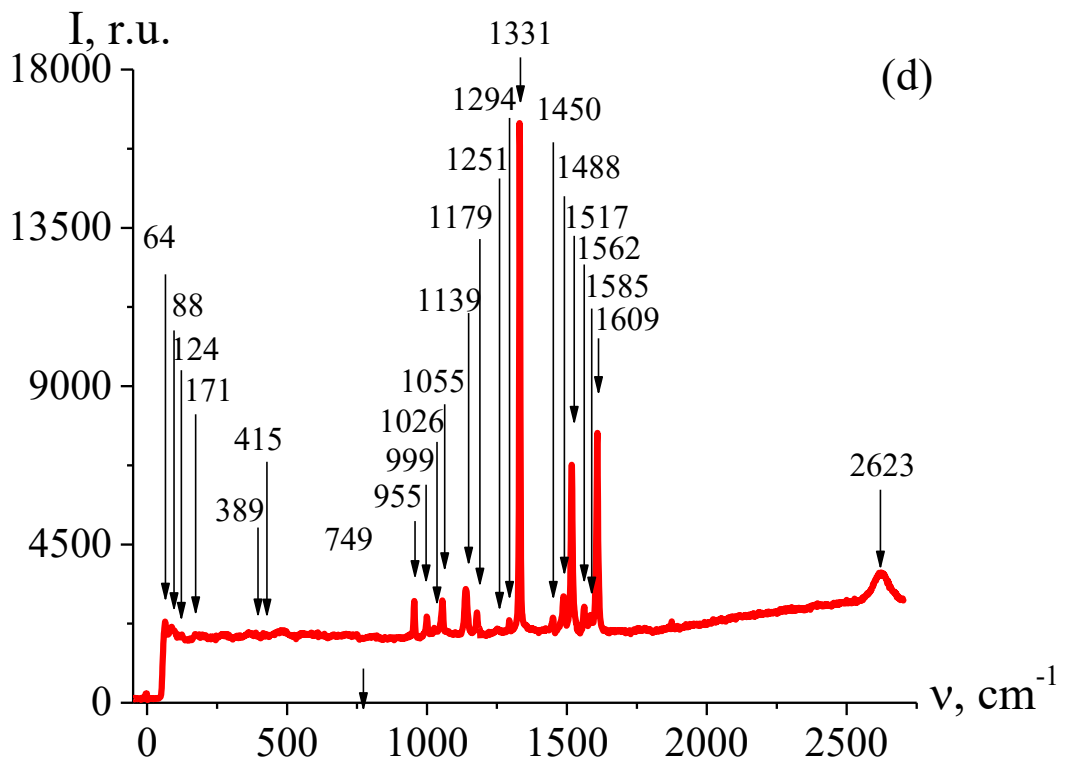
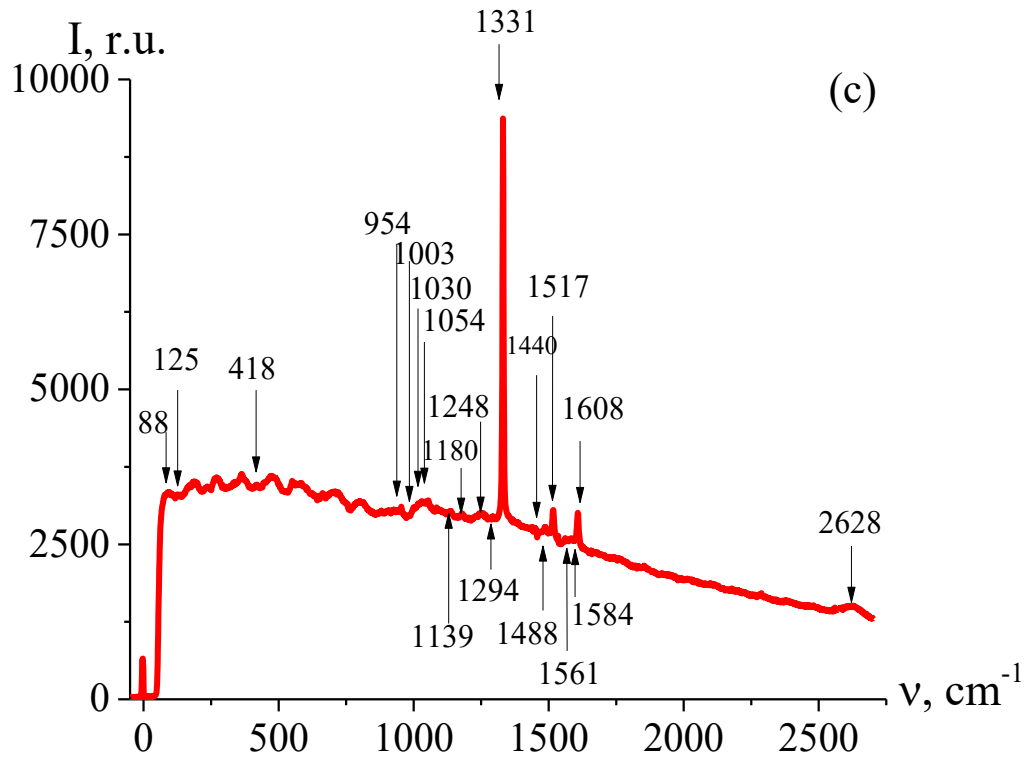


Рис. 40. Спектры спонтанного КР при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм CVD алмазной плёнки (а) и коммерчески приобретённого бриллианта (б), а также коммерчески приобретённого бриллианта (с) при возбуждении инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 785 нм.

4.1.2 Комбинационное рассеяние в спрессованных смесях микрокристаллов алмазов близких размеров с диэлектриками

Были подготовлены смеси микрокристаллов алмазов близких размеров с диэлектриками (алмазные «фотонные смеси»). На Рис. 41(а–f) представлены спектры КР исходного РОРОР (а) и РОРОР — алмазных микросмесей с различными размерами микроалмазов, возбуждаемые инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 785 нм. Массовая концентрация РОРОР в алмазных фотонных стёклах составляла 5%.





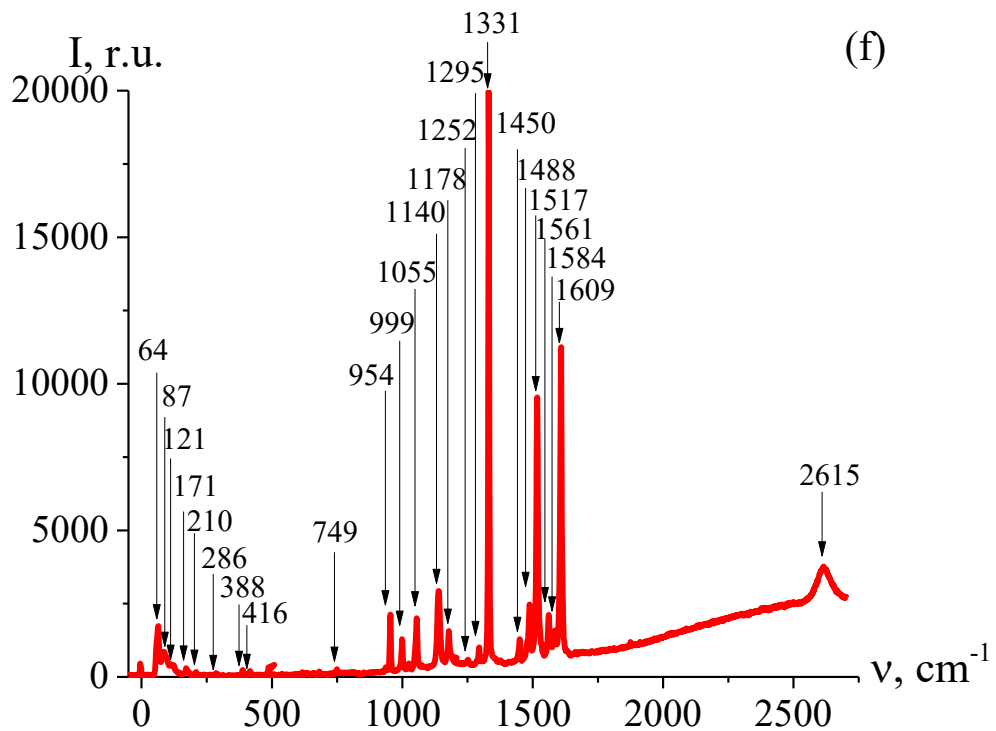
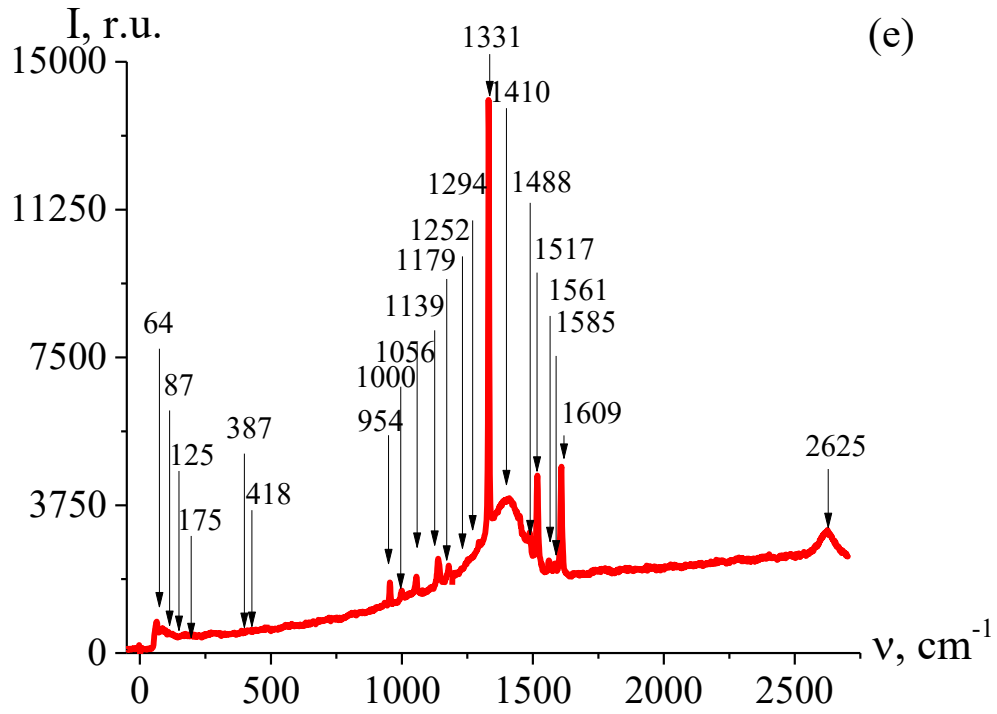
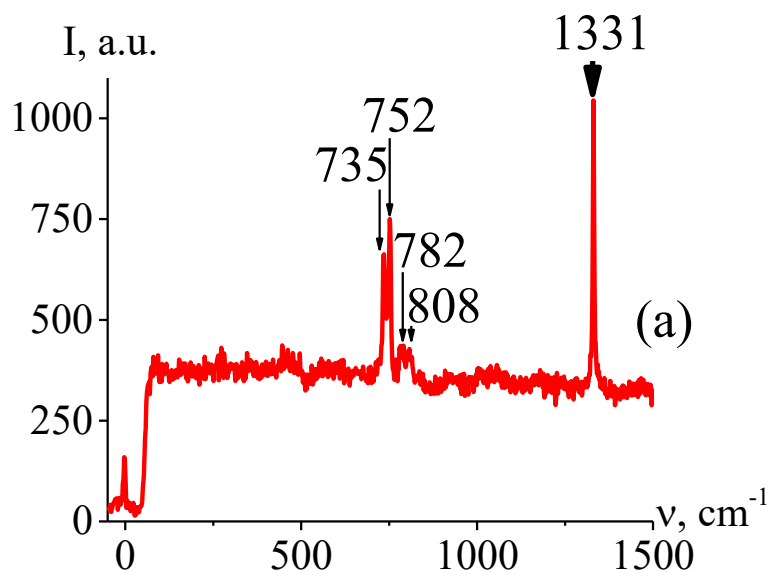


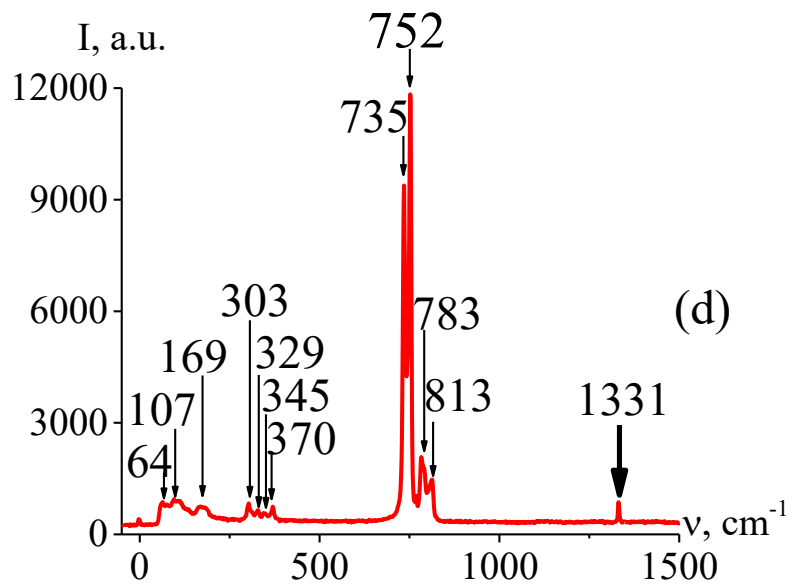
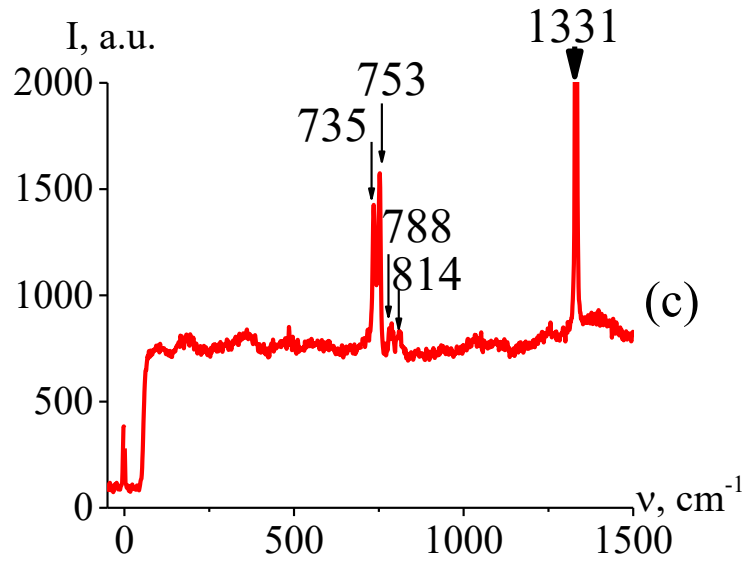
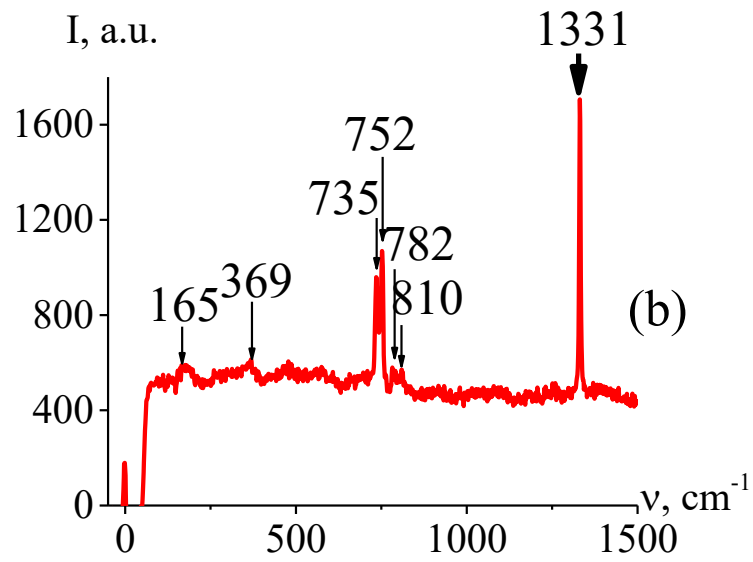
Рис. 41. Спектры КР исходного РОРОП (а) и РОРОП-алмазных фотонных смесей на основе микроалмазов различных размеров: (b) — 0,2–0,3мкм; (c) — 1,1–1,3 мкм; (d) — 15–17мкм; (e) — 43–48 мкм; (f) — 150–180мкм.

Как видно из этих спектров, фундаментальная линия алмаза 1331 см^{-1} присутствует на всех обсуждаемых спектрах. Интенсивность линий КР органического диэлектрика в алмазном фотонном стекле повышается с увеличением размеров микрокристаллов алмаза. Основные пики КР РОРОР были обнаружены во всех спектрах. При больших размерах алмаза ($150\text{--}180\text{ мкм}$) регистрируется полный спектр КР РОРОР. С учета низкой массовой концентрации РОРОР при больших размерах ($150\text{--}180\text{ мкм}$) микрокристаллов алмаза можно утверждать, что микрочастицы алмаза в фотонной смеси усиливают интенсивность спектра КР органического диэлектрика.

На Рис. 42 приведены спектры КР сегнетоэлектрического порошка KIO_3 в смеси с микроалмазами различных размеров (от $1,1$ до 180 мкм). Как видно из этих рисунков, в определённом диапазоне ($d < 43\text{--}48\text{ мкм}$) интенсивность спектра КР KIO_3 возрастает с увеличением размера микрочастиц алмаза, а затем уменьшается за счёт возрастания размера микрочастиц алмаза.

Возможность регистрации спектров КР от небольшого количества органических и неорганических диэлектриков в фотонной смеси с микроалмазами обусловлено возрастанием эффективности процессов КР при отражении возбуждающего излучения от поверхности микроалмазов и формированием микро-резонаторных мод типа шепчущей галереи.





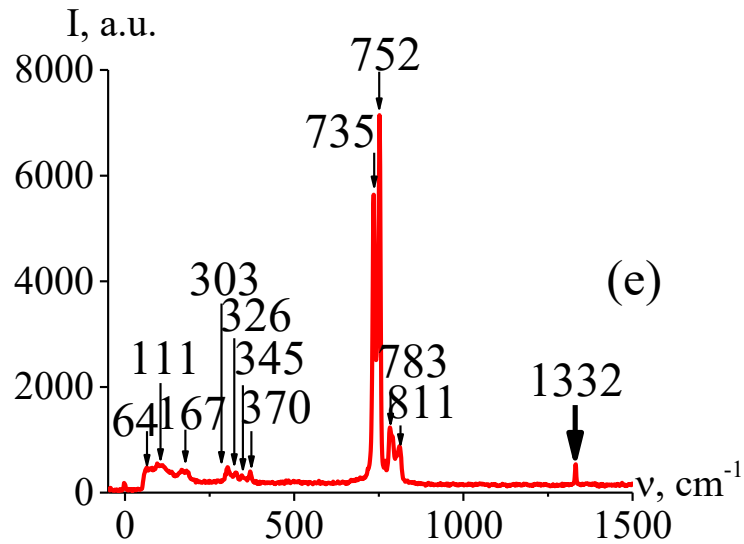
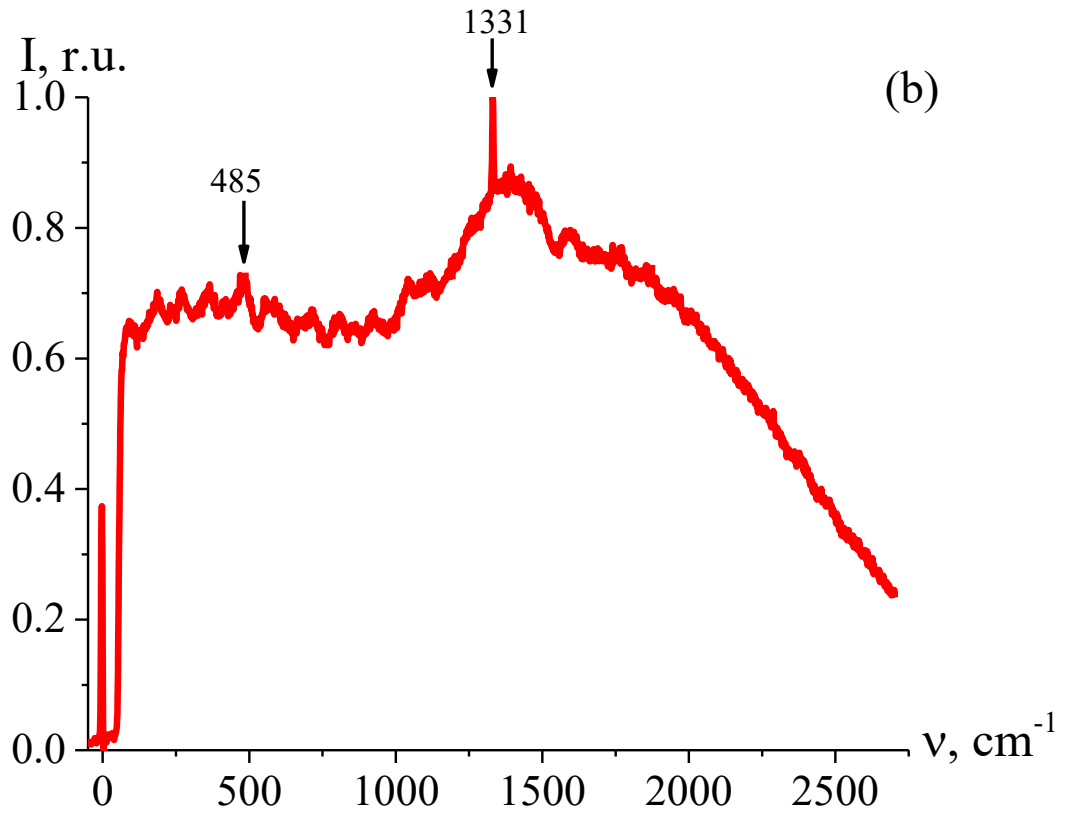
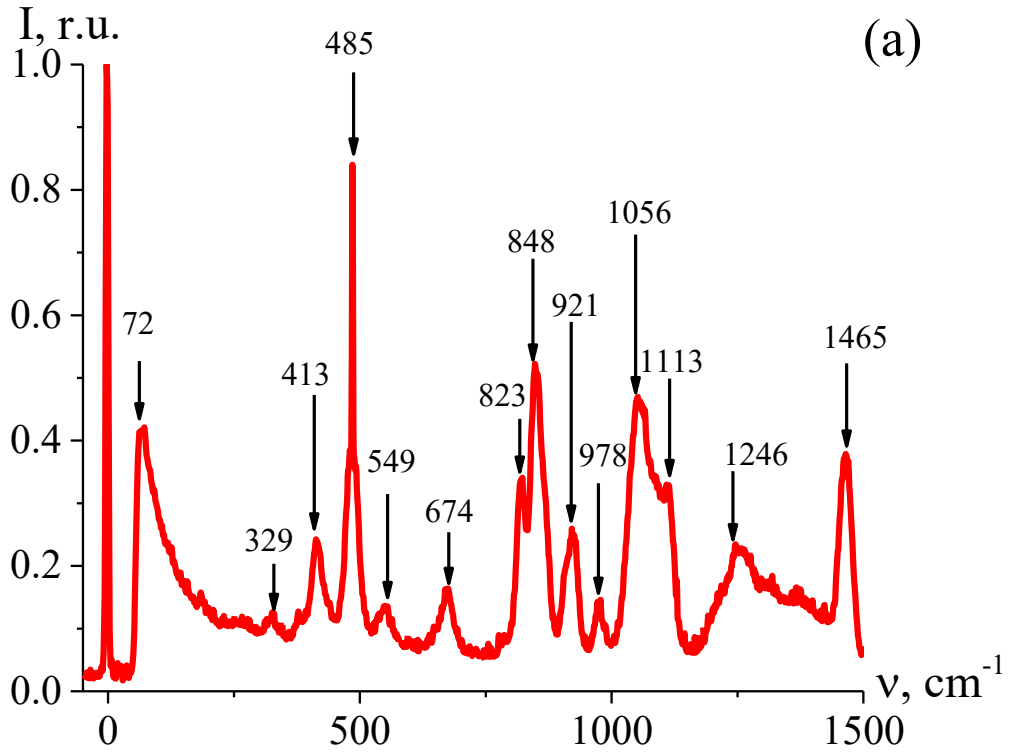
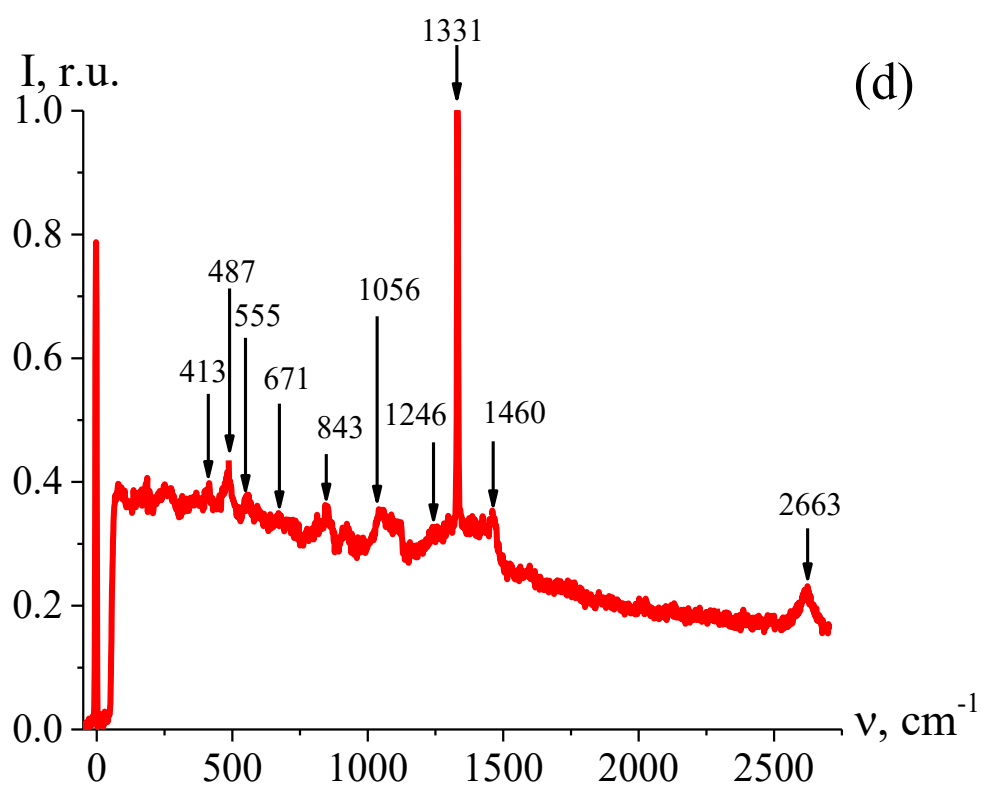
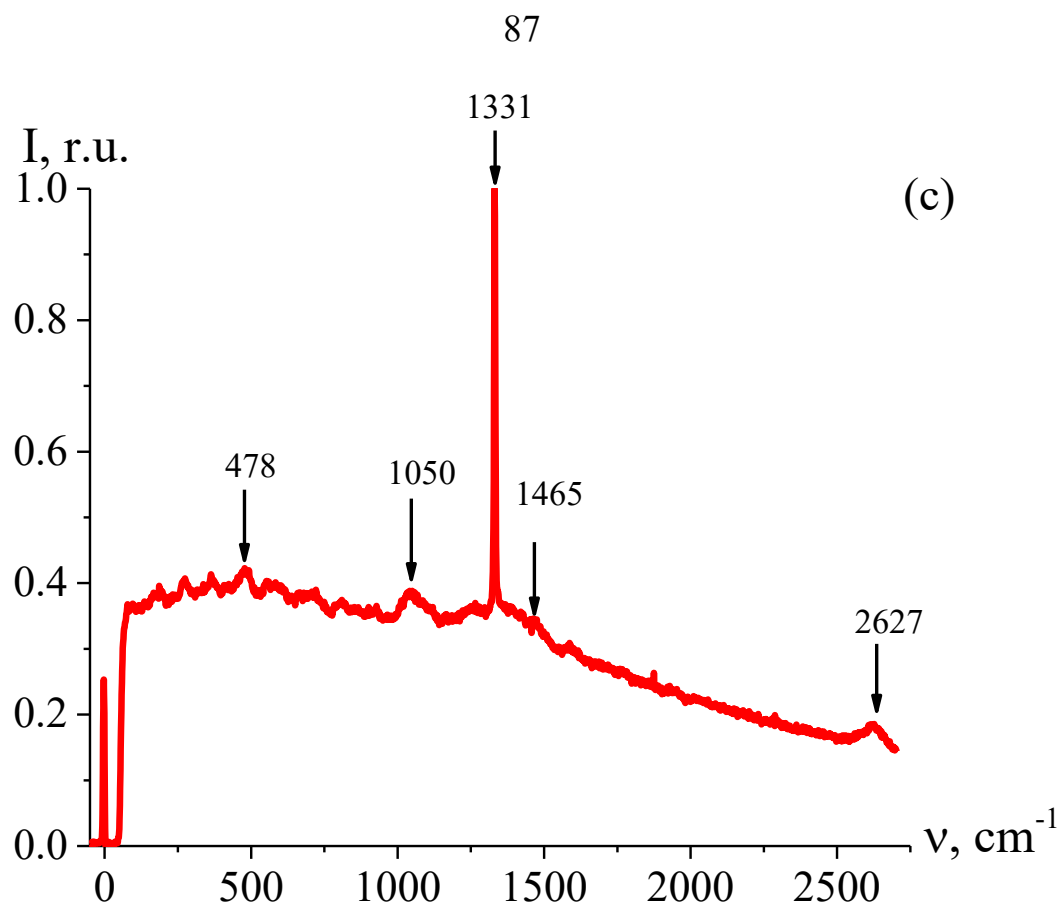


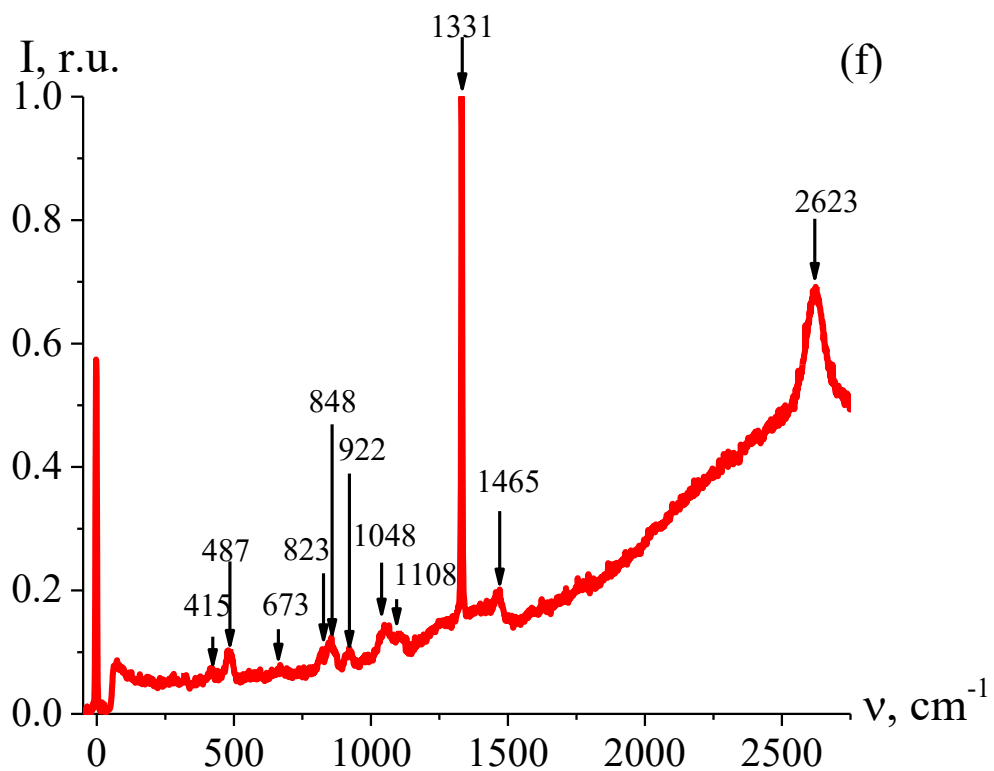
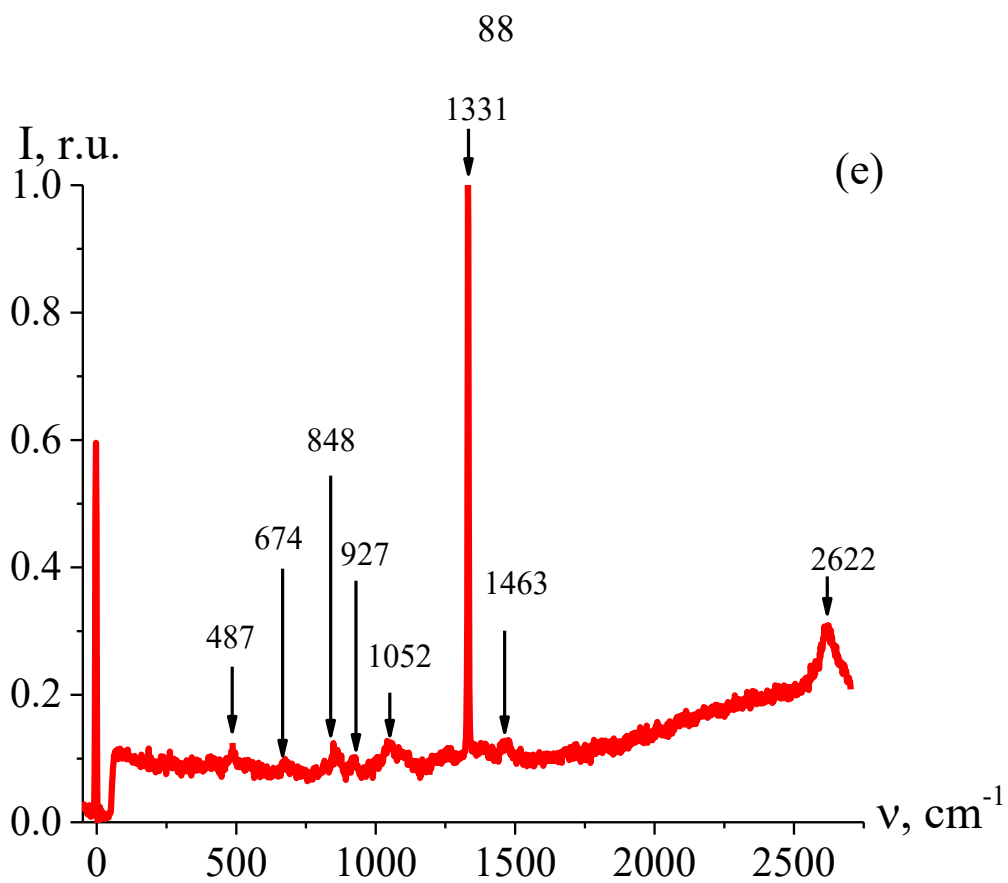
Рис. 42. Спектры КР KIO_3 , введенного в алмазную фотонную структуру различных размеров: (a) — 1,1–1,3 мкм, (b) — 4,3–4,8 мкм; (c) — 15–17 мкм; (d) — 43–48 мкм; (e) — 150–180 мкм. Жирная стрелка соответствует фундаментальной линии алмаза [154].

4.1.3 Комбинационное рассеяние в суспензиях твердотельных наночастиц алмазов близких размеров в жидкости

Суспензия микроалмазов одинакового размера в жидкости может быть классифицирована как «фотонная жидкость». В диссертации были изучены спектры спонтанного КР алмазных фотонных жидкостей на основе микрокристаллов алмаза в глицерине. На Рис. 43(a–g) представлены спектры КР исходного глицерина (a) и суспензий микроалмазов с различными размерами в глицерине (алмазных паст) (b–g).







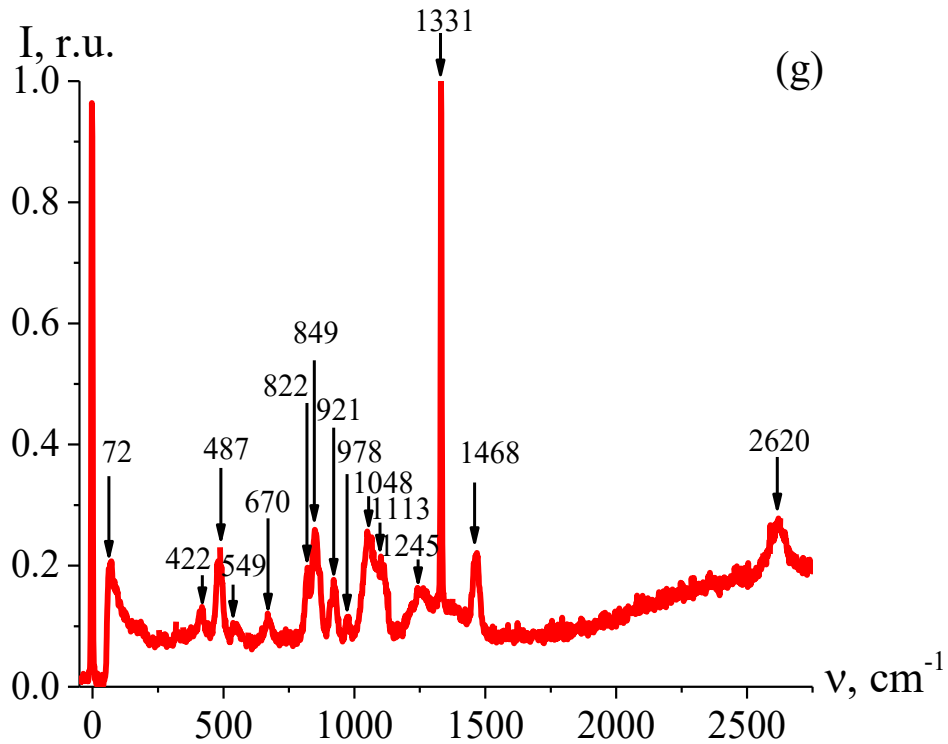
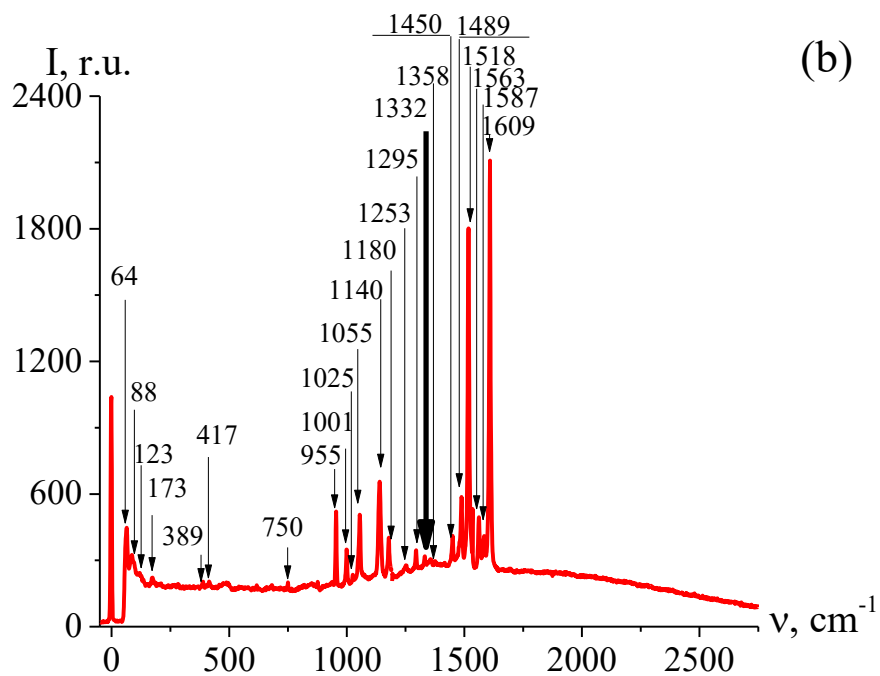
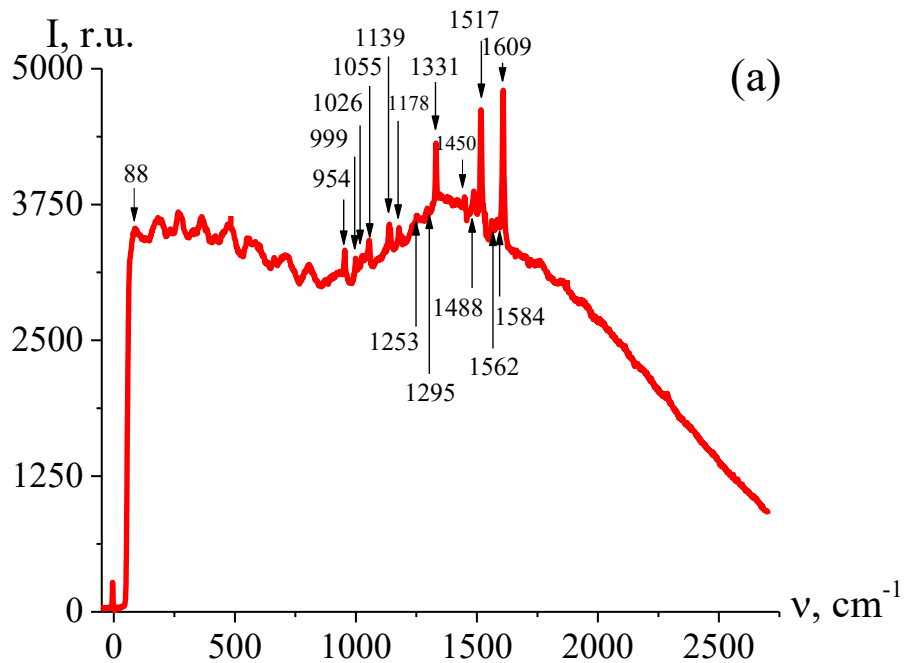


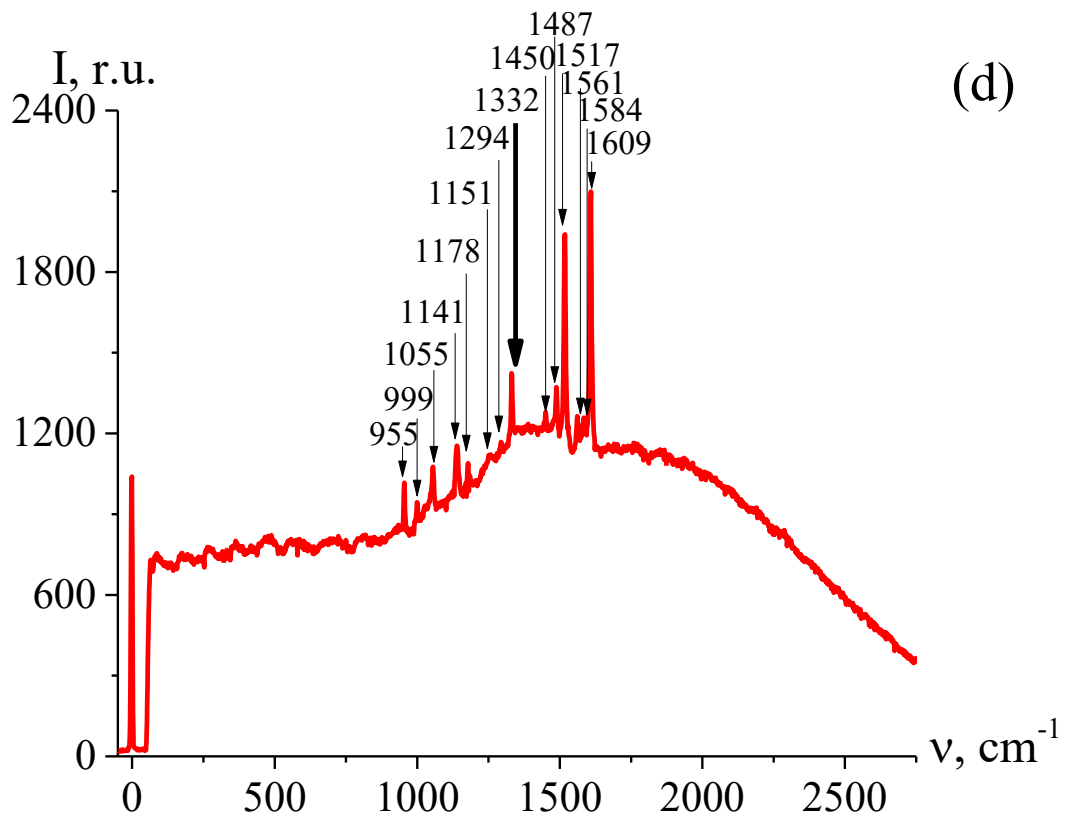
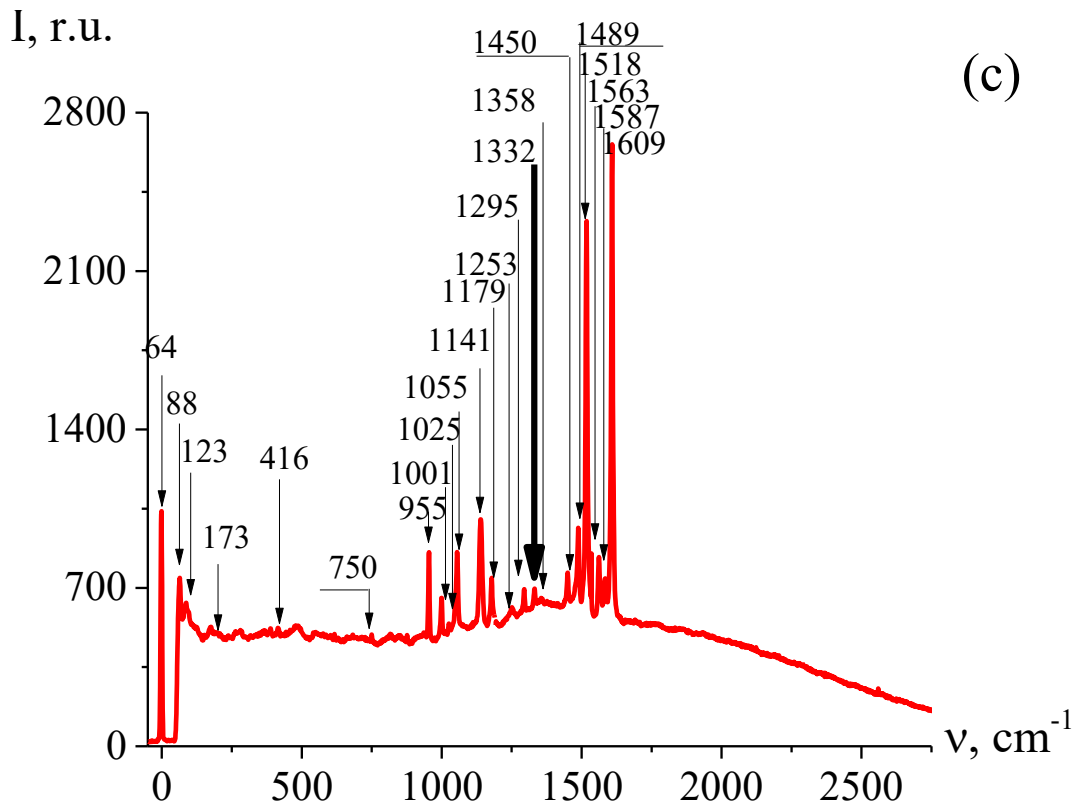
Рис. 43. Спектры КР глицерина (а) и алмазных паст на основе глицерина и 10% микрокристаллов алмаза с различными размерами: (b) — 0,2–0,3 мкм; (c) — 1,1–1,3 мкм; (d) — 3,5–4,2 мкм; (e) — 15–17 мкм; (f) — 43–48 мкм; (g) — 150–180 мкм.

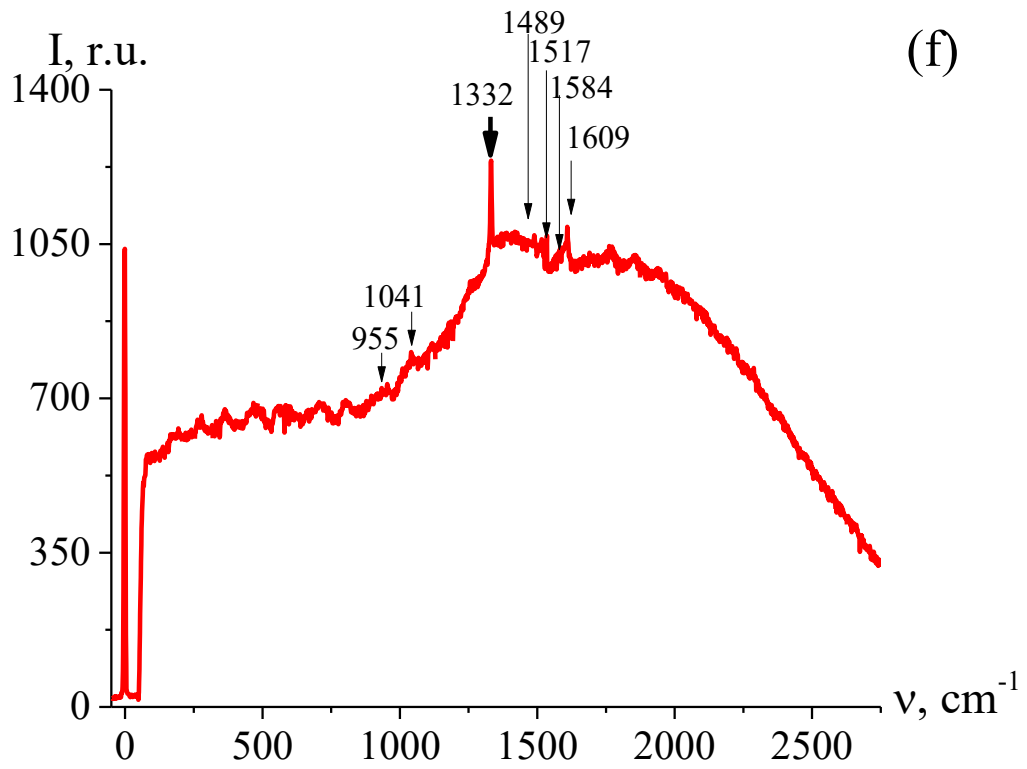
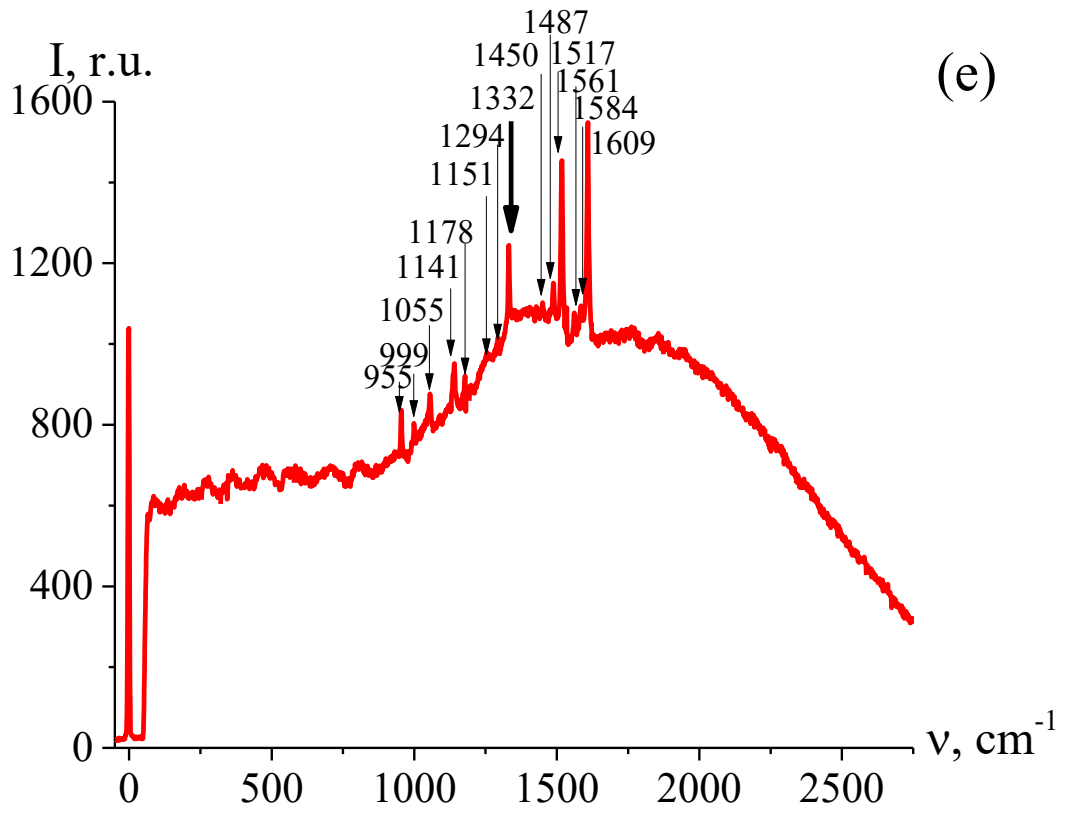
Как видно из этих рисунков, во всех спектрах КР присутствуют пики с частотой 1331 см^{-1} , соответствующе фундаментальной моде алмаза. Кроме этого, в спектрах КР алмазных паст с размерами микрочастиц, превышающими 1,1 мкм, в области спектра КР второго порядка присутствует интенсивная полоса с максимумом вблизи 2620 см^{-1} . В наблюдаемых спектрах интенсивность пиков КР, соответствующих глицерину, сильно зависит от размеров алмазных микрокристаллов. Наиболее интенсивные линии КР глицерина проявляются в спектре КР алмазных паст при размерах микроалмазов 150–180 мкм.

Были подготовлены также трёхфазные алмазные суспензии на основе микрокристаллов алмаза, глицерина и РОРОР. На первом этапе были подготовлены двухфазные алмазные суспензии на основе микрокристаллов размером 0,2–0,3 мкм

с глицерином в различных массовых соотношениях. Затем добавляли РОРОР в двухфазные алмазные суспензии. Массовая концентрация в трёхфазной алмазной суспензии составляла 5%. На Рис. 44 представлены спектры КР трёхфазных алмазных суспензий с различными соотношениями компонентов.







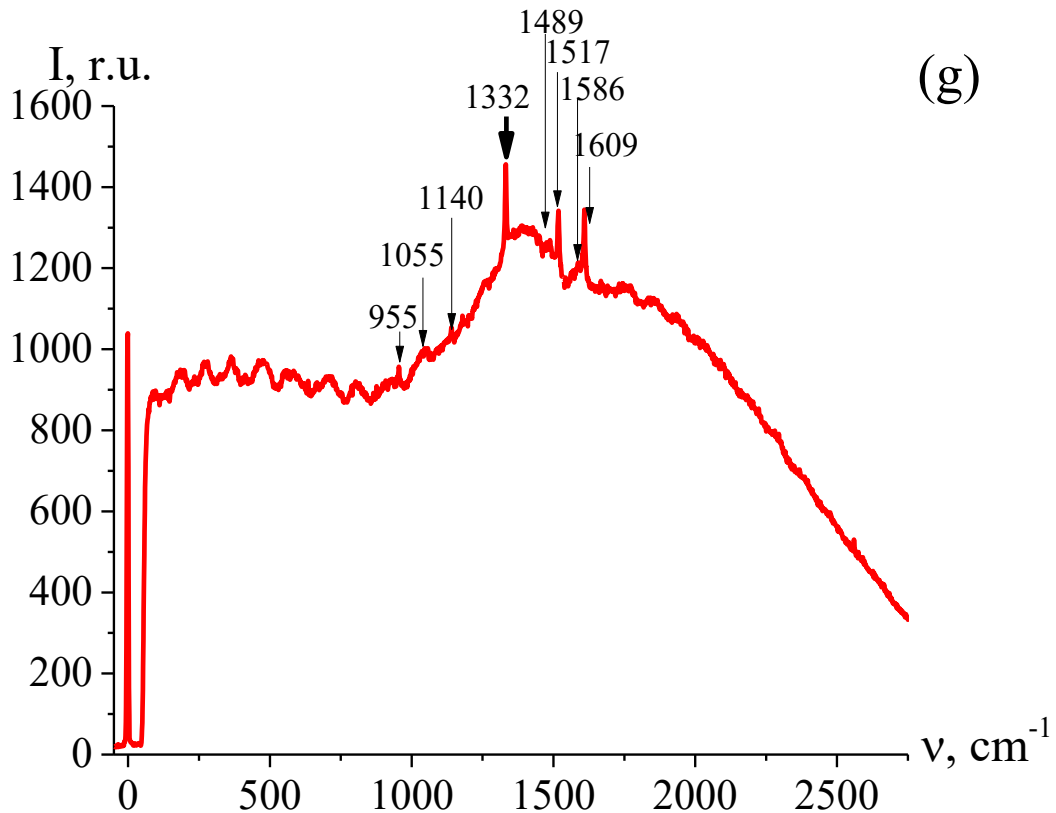


Рис. 44. Спектры КР в алмазной смеси с РОРОР (а), и трехфазных алмазных суспензиях с РОРОР в различных массовых соотношениях алмаза к глицерину: (b) — 1:20, (c) — 1:10, (d) — 1:4, (e) — 1:2, (f) — 1:1, (g) — 2:1. Размер микрокристаллов алмаза во всех образцах составляет 0,2–0,3 мкм. Время экспозиции — 10 с.

Анализ этих спектров показывает, что форма спектров КР глицерина сильно зависит от массового отношения алмаза к глицерину в образцах. При низкой концентрации алмаза во спектрах КР практически нет люминесцентного фона. При этом наиболее интенсивными пиками в спектрах КР является линии РОРОР. При увеличении массового отношения алмаза к глицерину, интенсивность пиков РОРОР быстро снижается. Спектры КР трёхфазных алмазных суспензий становится ближе к форме спектра КР алмазного стекла с РОРОР.

4.1.4 Локальное усиление спонтанного комбинационного рассеяния на поверхности одиночных алмазов

Были нанесены следовые количества неорганических и органических соединений на острый наконечник одиночного алмаза размером около 1,0 мм. Зарегистрированы спектры КР следующих веществ: $K_2Cr_2O_7$, стиблена, РОРОР, РРО и смеси глицерина с РОРОР. На Рис. (45–49) приведены спектры КР исходных веществ (а) и их следов на алмажном наконечнике (б).

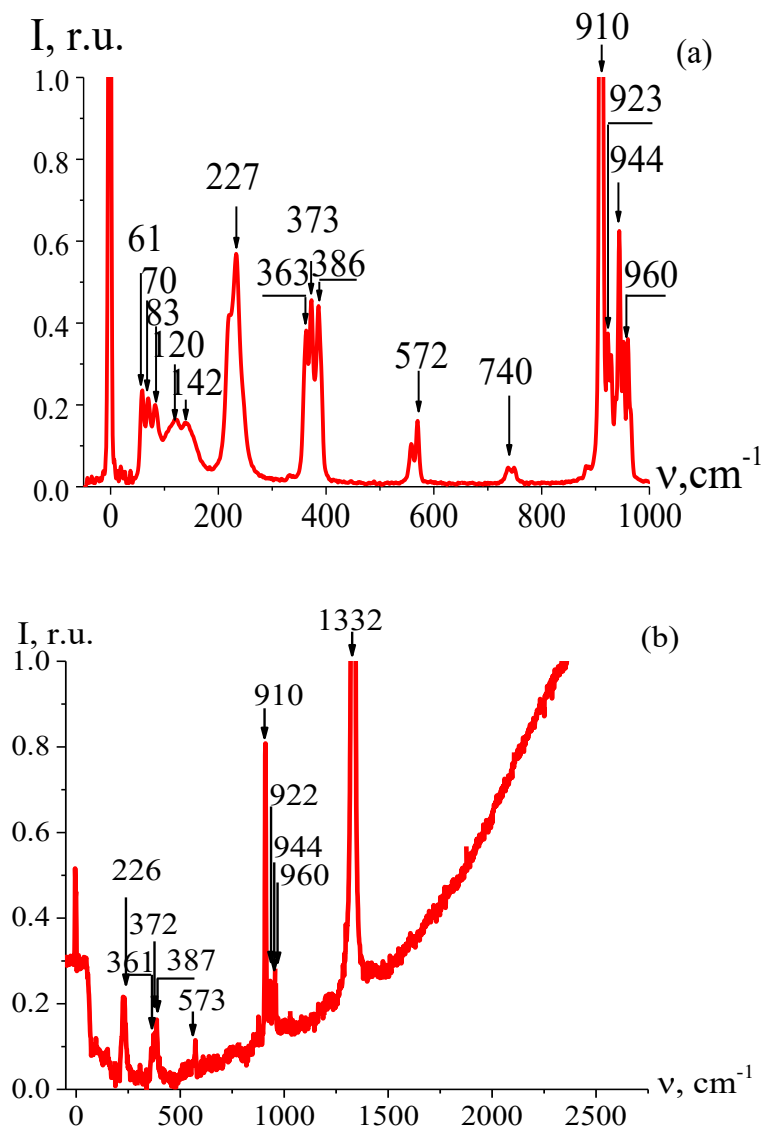


Рис. 45. Спектры комбинационного рассеяния исходного $K_2Cr_2O_7$ (а) и следов $K_2Cr_2O_7$, присутствующих на остром алмажном наконечнике (б).

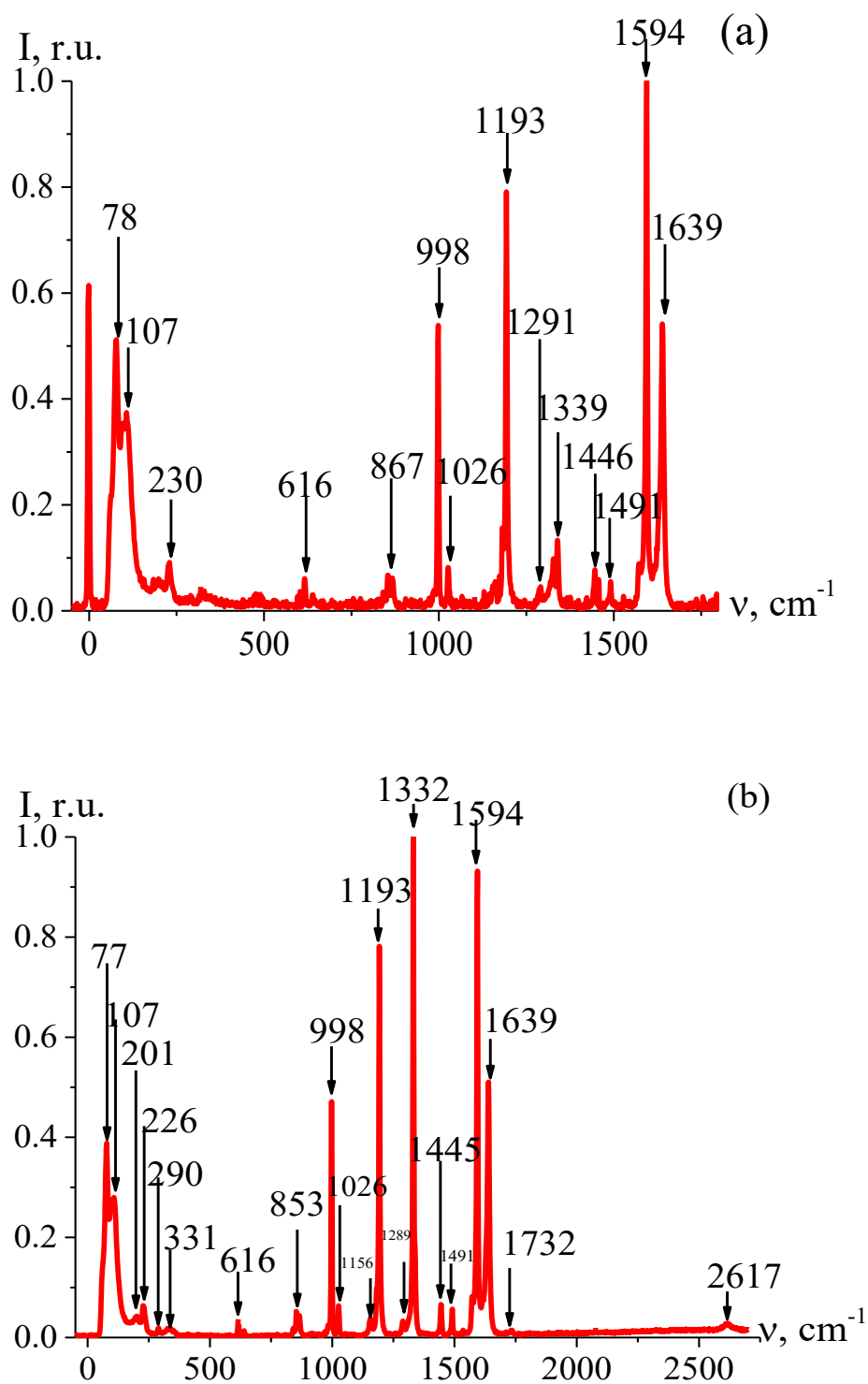


Рис. 46. Спектры комбинационного рассеяния стиблена (а) и следов стиблена, присутствующих на остром алмазном наконечнике (б).

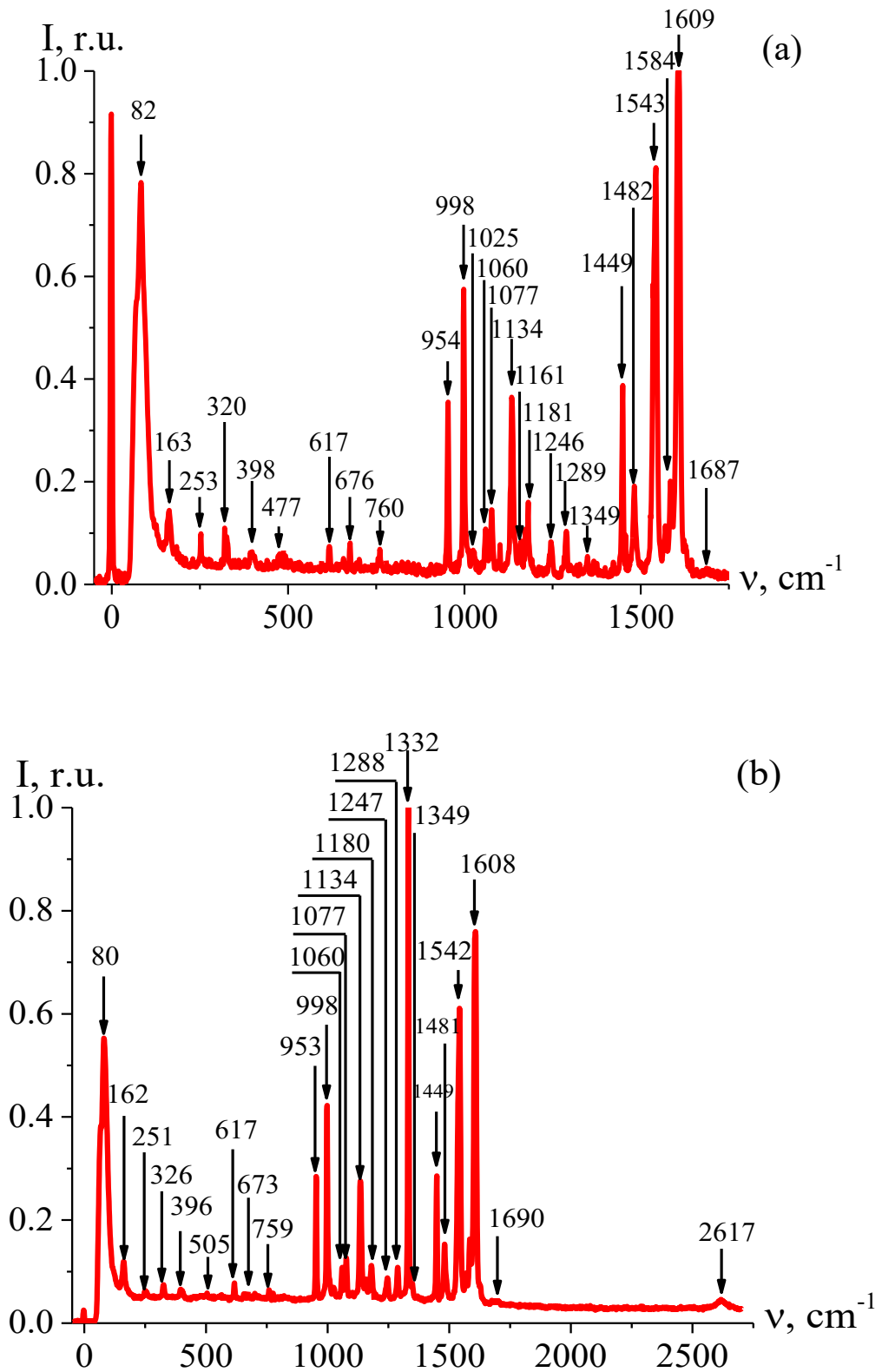


Рис. 47. Спектры КР исходного РРО (а) и следов РРО, присутствующих на остром алмазном наконечнике (b).

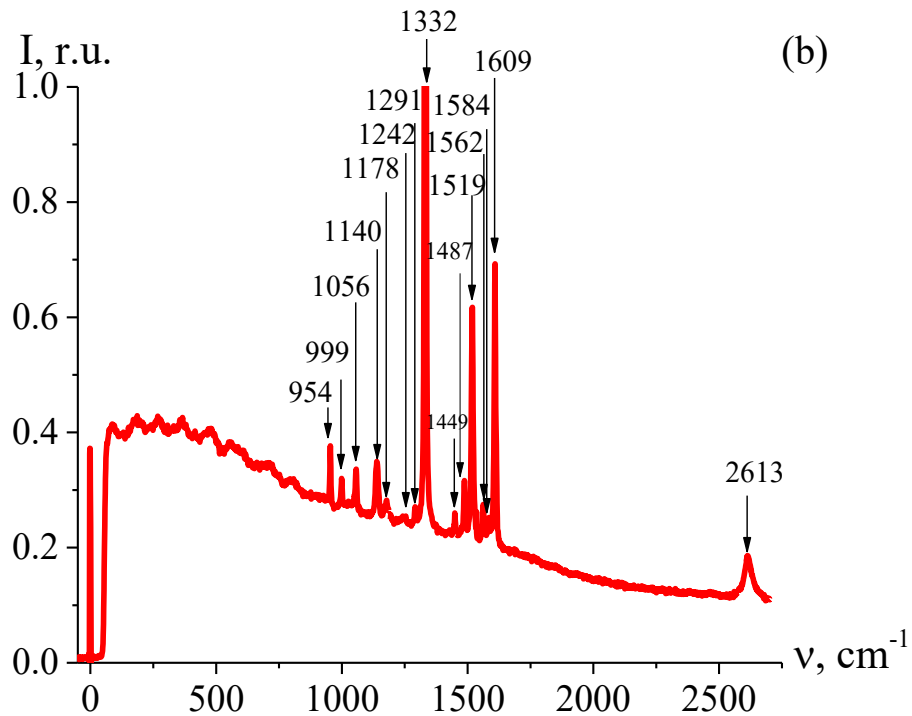
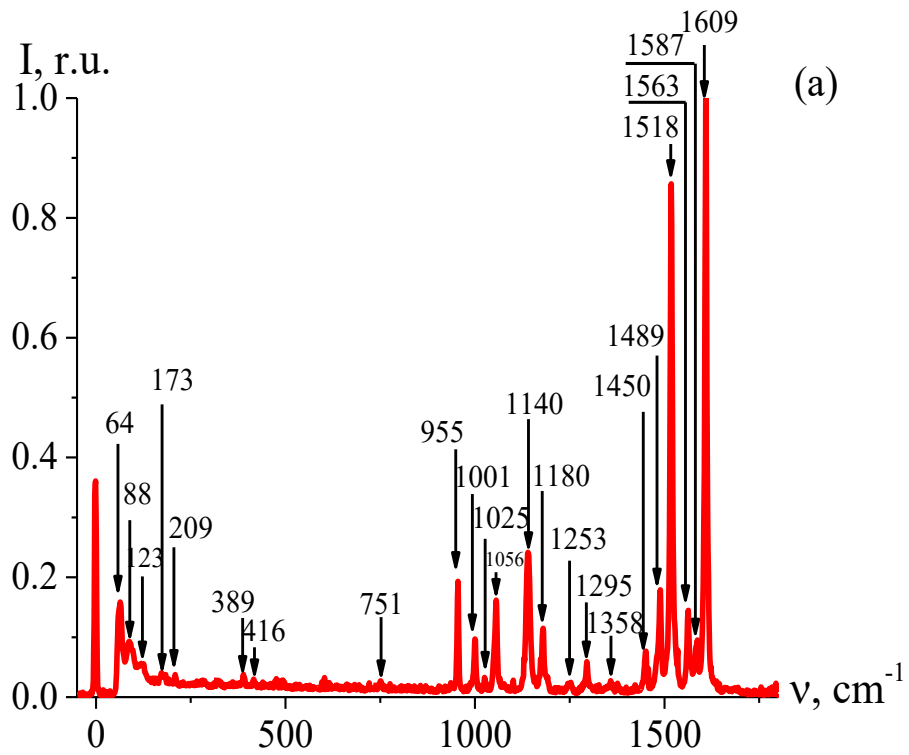
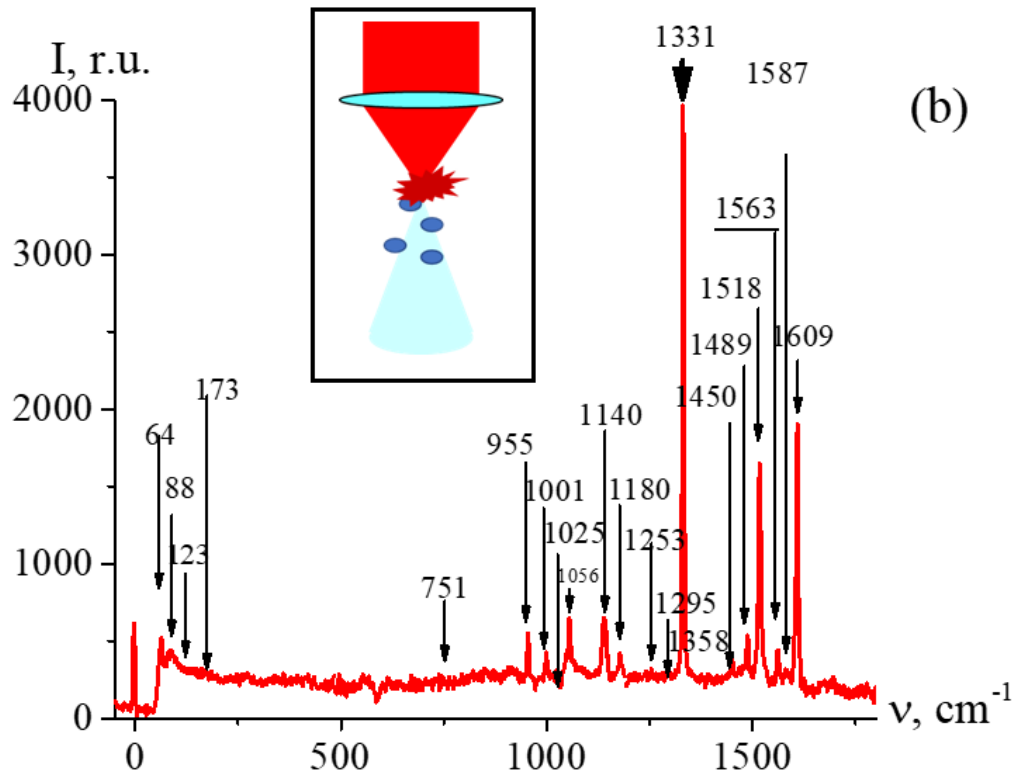
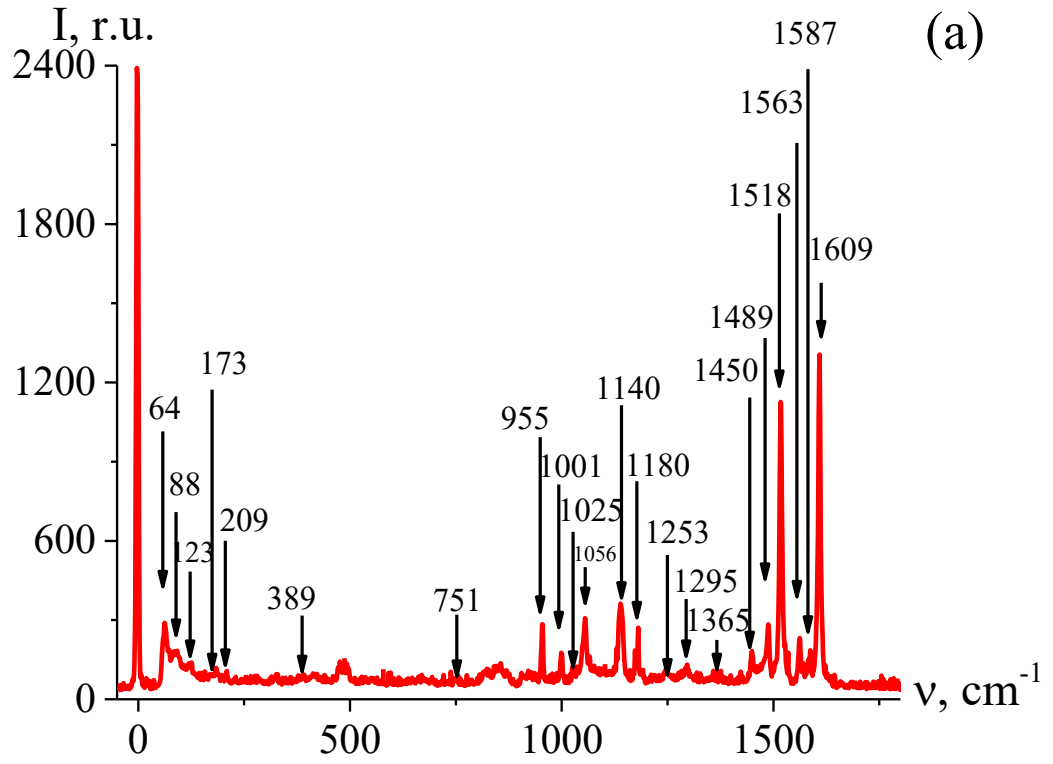


Рис. 48. Спектры КР исходного РОРОР (а) и следов РОРОР, присутствующих на остром алмазном наконечнике (b).



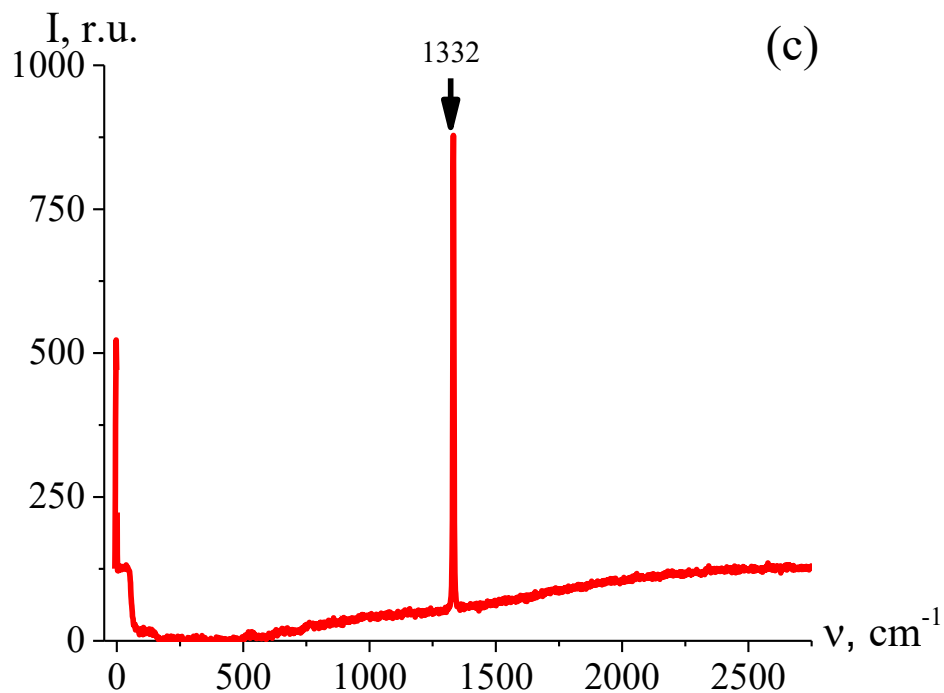


Рис. 49. Спектры КР смеси РОРОР в глицерине (а), следов РОРОР в глицерине, присутствующих на остром алмазном наконечнике (б), чистого алмазного наконечника (с).

Как видно из Рис. 45–49, в спектрах КР следов веществ, нанесённых на острый алмазный наконечник, присутствуют интенсивные линии КР исходных веществ, т.е. происходит усиление интенсивности КР, обусловленное присутствием острой алмазной поверхности. Такой эффект можно объяснить локальным усилением эффективного электромагнитного поля вследствие металлизации приповерхностной области острого алмазного наконечника.

4.1.5 Вынужденное комбинационное рассеяние в суспензиях микрочастиц алмазов в жидкостях

Были выполнены исследования закономерностей ВКР в фотонных жидкостях: суспензиях твердотельных микрочастиц алмазов близких размеров (0,2–0,3 мкм) в воде или этаноле. При этом использовались схемы

экспериментальных установок, приведённые на Рис. 14 и 15. Спектры ВКР суспензий алмазных частиц в воде или этаноле при возбуждении импульсным рубиновым лазером представлены на Рис. 50(a, b). Наибольшую интенсивность имеет линия, соответствующая фундаментальной моде F2g-симметрии микрокристалла алмаза ($\nu = 1331 \text{ см}^{-1}$). В спектре ВКР суспензии алмазных микрочастиц в воде наблюдается лишь одна стоксова компонента кристаллов алмаза с частотным сдвигом 1331 см^{-1} ; в этаноле в спектре ВКР присутствуют как стоксова, так и антистоксова компоненты.

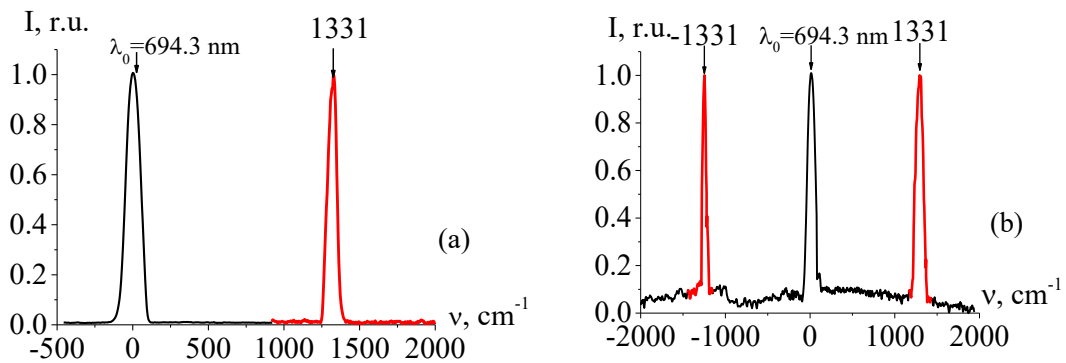


Рис. 50. Нормированные спектры ВКР суспензии алмазных микрочастиц с размером $d = 0.2\text{--}0.3 \text{ мкм}$ в воде(a) и этаноле (b) [157].

При введении микрочастиц алмаза с размерами $d = 0.2\text{--}0.3 \text{ мкм}$ в этанол не происходит оседания микрочастиц на нижнюю часть кюветы и интенсивность вынужденного рассеяния возрастает. При этом удаётся зарегистрировать как стоксову, так и антистоксову компоненты ВКР с частотным сдвигом $\nu = 1331 \text{ см}^{-1}$.

Вынужденное низкочастотное рассеяние изучалось в суспензии микроалмазов в этаноле на установке, приведенной на Рис. 15. Концентрация алмаза в жидкости составляла $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Порог генерации вынужденного рассеяния на сферoidalной моде в направлении «вперед» и «назад» составлял около 0.1 ГВт/см^2 . Рис. 51 иллюстрирует вид спектров возбуждающего излучения (рубинового лазера) и стоксовой компоненты вынужденного низкочастотного рассеяния.

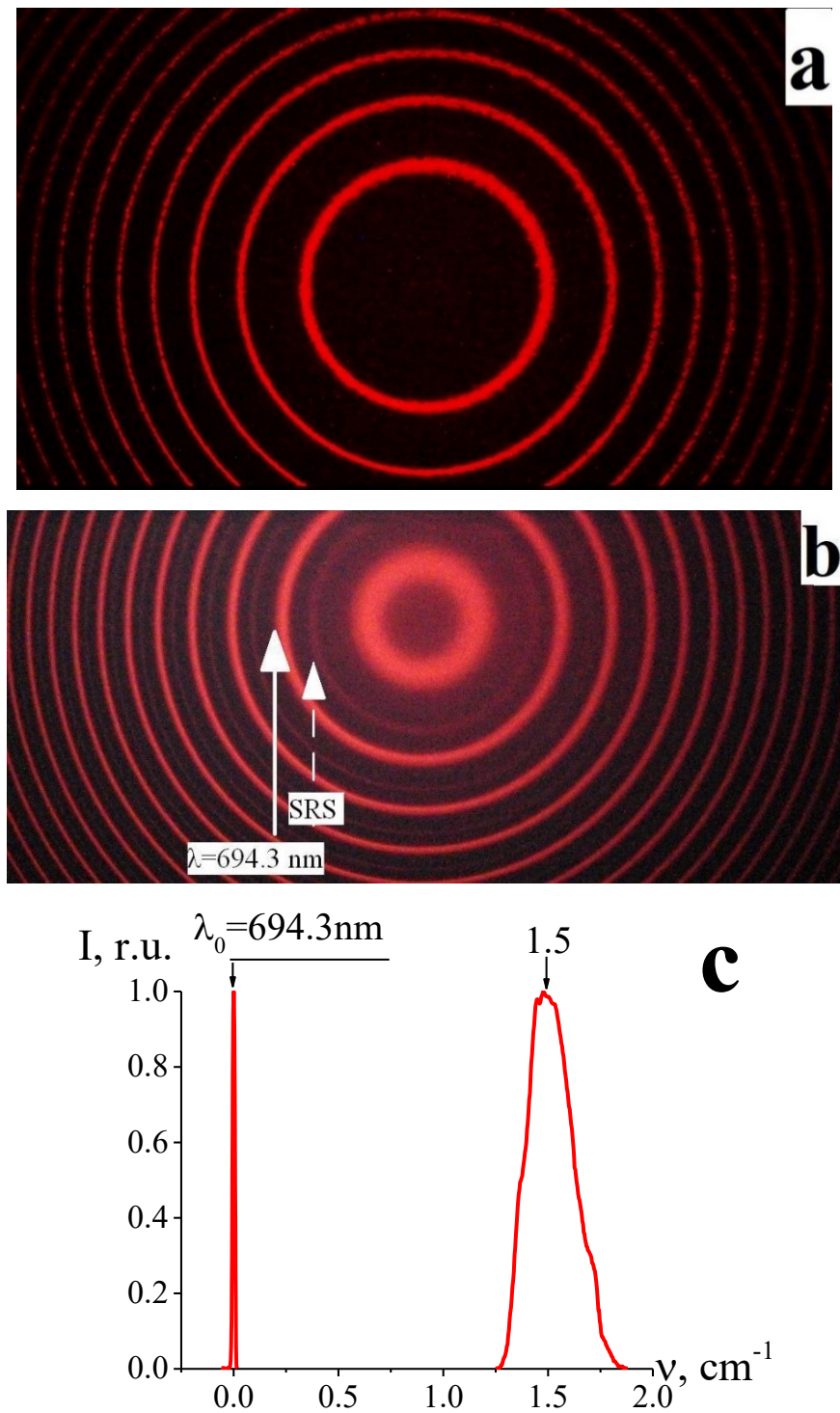


Рис. 51. Спектры рубинового лазера (а) и вынужденного низкочастотного рассеяния в алмазной фотонной жидкости — суспензии алмазных микрочастиц в этаноле (б) и соответствующий оцифрованный спектр (с). В результате обработки интерферограмм вычислен сдвиг частоты стоксовой компоненты вынужденного низкочастотного рассеяния на сфероидальной моде в микроалмазах: $\nu = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ($f = 45 \text{ ГГц}$) [157].

4.2 Вторичное излучение в микро-структурированных средах на основе сферических частиц кварца близких размеров

Были зарегистрированы спектры вторичного излучения в монодисперсных кварцевых порошках с различными размерами частиц при возбуждении инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 785 нм (см. Рис. 52). Как видно из этих рисунков в спектрах вторичного излучения монодисперсных кварцевых порошков люминесцентный фон практически отсутствует, что позволяет исследовать соответствующие спектры спонтанного КР диэлектриков, введённых в поры микрокомпозитов на основе кварцевых порошков.

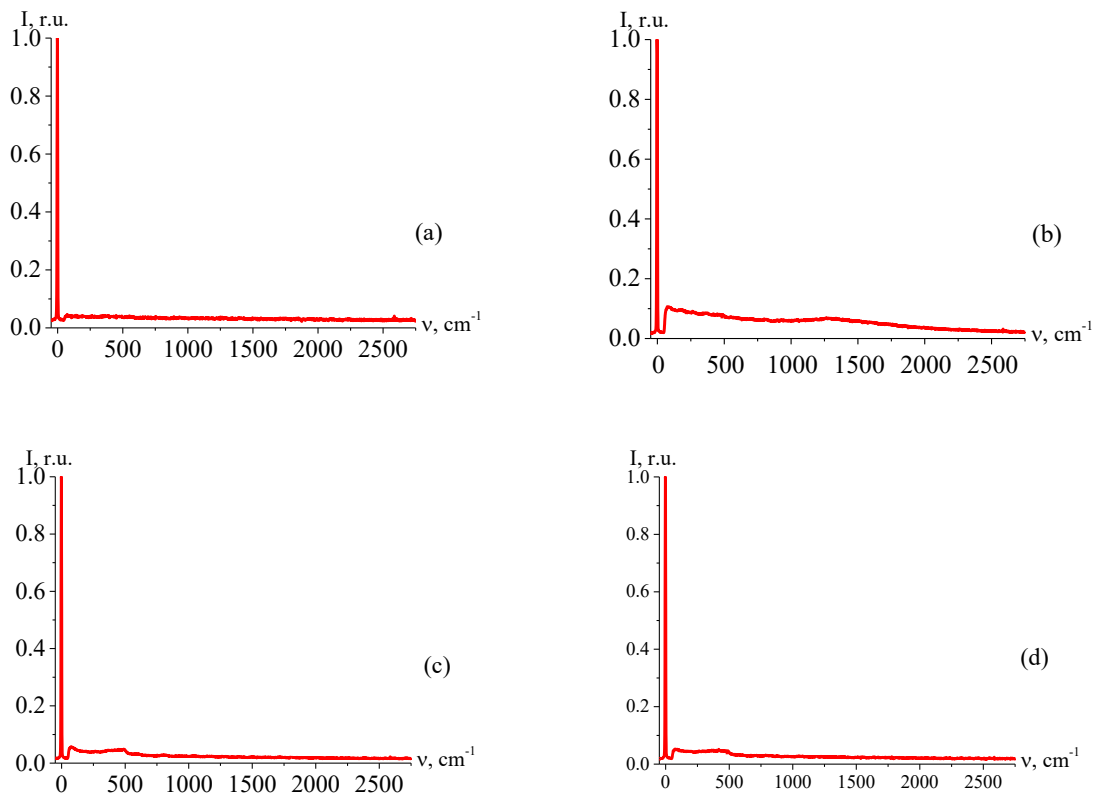


Рис. 52. Спектры вторичного излучения при возбуждении инфракрасным излучением с длиной волны 785 нм в монодисперсных кварцевых порошках с различными размерами частиц: (a) — 100, (b) — 200, (c) — 350, (d) — 500 нм.

На Рис. 53 приведены спектры КР фотонной смеси сегнетоэлектрического порошка KIO_3 в смеси с кварцевыми микрочастицами близких размеров ($d=100, 200, 350$ и 500 нм). Время экспозиции для всех случаев, представленных на Рис. 53, составило 5 секунд. На Рис. 54 показана зависимость интенсивности пики KIO_3 от размеров моодисперсного диоксида кремния в фотонной смеси. Интенсивность комбинационных пиков существенно возрастала с увеличением размера глобул кремнезёма (см. Рис. 53, 54). Например, для кварцевых глобул 500 нм интенсивность КР увеличивалась в 43 раза, по сравнению с глобулами 100 нм.

Возрастание интенсивности КР KIO_3 в фотонной смеси можно объяснить как результат процесса рассеяния Ми, при котором размер наночастиц кремнезёма сравним с длины волны возбуждающего излучения.

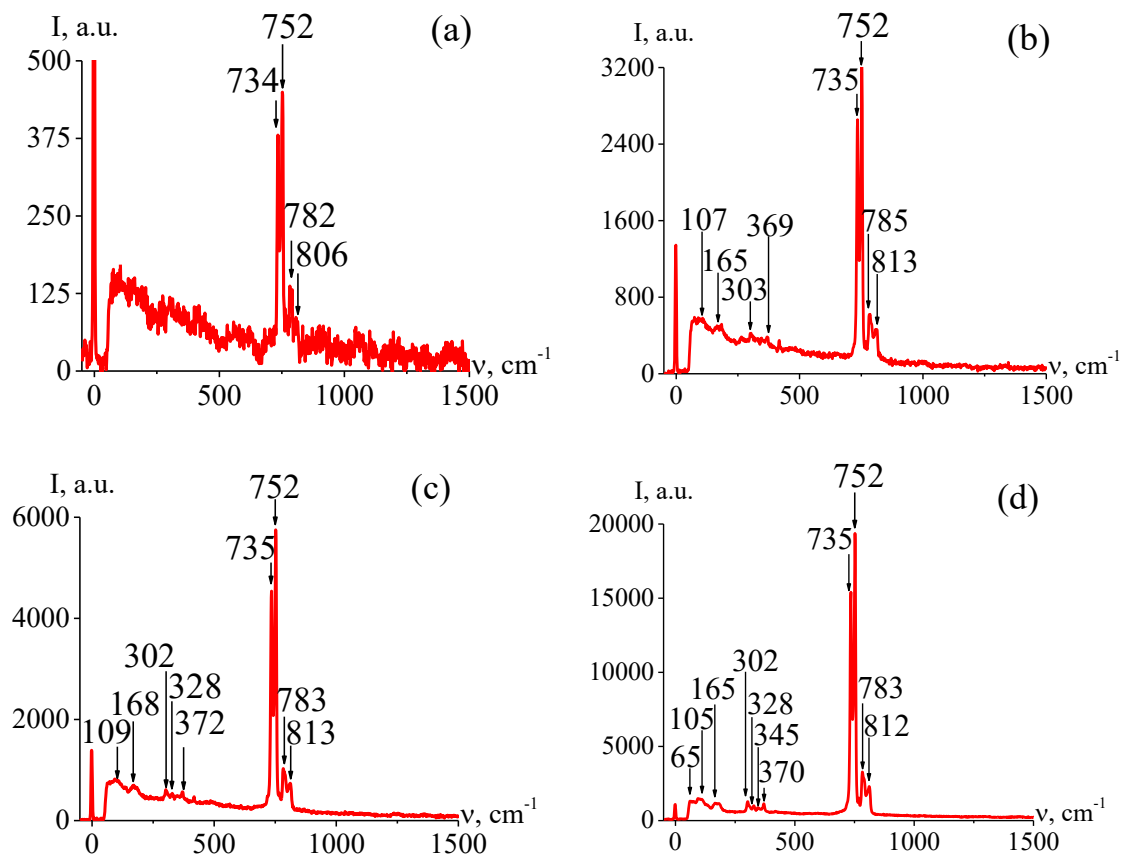


Рис. 53. Спектры КР KIO_3 кварцевых фотонных смесей с различными размерами глобул: (a) — 100, (b) — 200, (c) — 350, (d) — 500 нм [154].

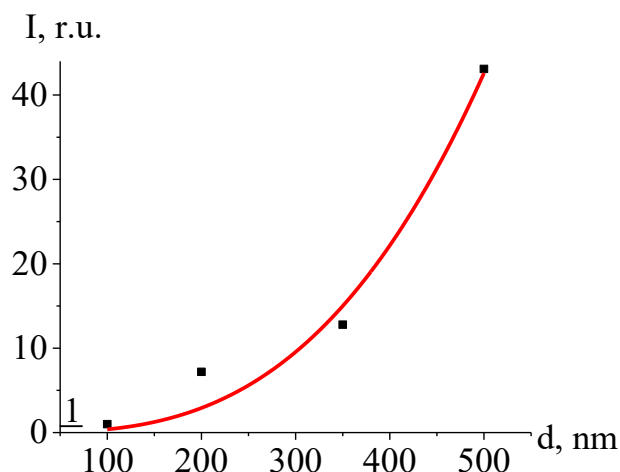


Рис. 54. Зависимость относительной интенсивности пика КР КЮ₃ от размера глобул кремнезёма в спектрах КР КЮ₃ фотонной смеси [154].

Были выполнены исследования вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния в фотонной жидкости, состоящей из сферических наночастиц аморфного кварца близкого размера в воде. При вынужденном низкочастотном рассеянии в фотонной жидкости, заполненной сферическими наночастицами SiO₂ заданного размера, происходит когерентное возбуждение осцилляций формы наночастиц. Такое колебание называется сфероидальной (бозонной) модой и соответствует осцилляциям формы сферических наночастиц дыхательного или квадрупольного типов. Концентрация наночастиц аморфного кварца в воде составляла 10^{13} см⁻³. На Рис. 55 приведены зарегистрированные интерферограммы спектров вынужденного низкочастотного рассеяния на сфероидальной моде, зарегистрированные для геометрии рассеяния вперёд (а) и назад (b) [177].

Как видно из Рис. 55а, для геометрии рассеяния «вперёд» в спектре существует два типа интерференционных колец. Одно из них соответствует возбуждающему излучению («лазер»), а другое («бозон») — стоксову кольцу со сдвигом частоты $0,55$ см⁻¹ (16,5 ГГц). На Рис. 55b, соответствующему рассеянию света «назад», присутствует два типа интерференционных колец. Первое из них соответствует возбуждающему излучению («лазер»), второе — бриллюэновскому

рассеянию назад со спектральным сдвигом частоты $0,19 \text{ см}^{-1}$ (5,7 ГГц). Порог интенсивности лазерного излучения в образце для наблюдения вынужденного рассеяния света при геометрии «назад» составлял $0,05 \text{ ГВт/см}^2$. Эффективность преобразования импульсного возбуждающего излучения в низкочастотное стоксово рассеяние, направленное вперёд, в экспериментах достигала 40%.

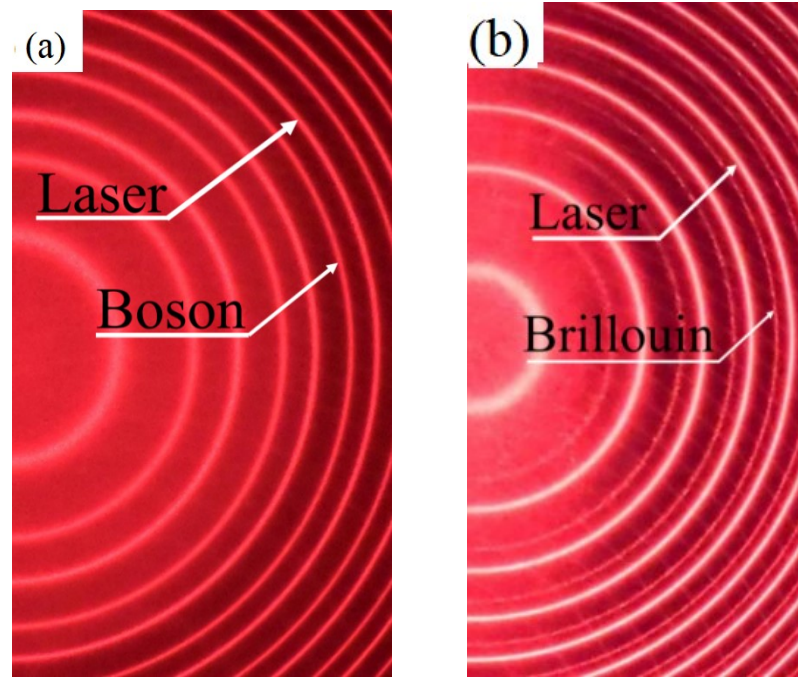


Рис. 55. Интерферограммы Фабри-Перо в водной суспензии аморфных наночастиц кварца, соответствующие рассеянному излучению вперёд (a) и геометрии рассеяния назад (b) [157].

Сдвиг частоты ($\Omega_{SBS}=2\pi c\nu_{SBS}$) для вынужденного бриллюэновского рассеяния из известной формулы с учётом законов сохранения энергии и импульса в элементарных процессах рассеяния:

$$\Omega_{SBS} = 2\pi c\nu_{SBS} = sk = s(2k_L) = 2\omega_L \frac{s}{c} n_L = 2(2\pi c)\nu_L \frac{s}{c} n_L. \quad (29)$$

Здесь s — скорость распространения звука в воде; k , k_L и ω_L , ν_L — соответствующие волновые векторы и частоты; n_L — уровень эмиссионного показателя преломления воды. Таким образом, мы имеем: $\nu_{SBS} = 2\nu_L \frac{s}{c} n_L = \frac{2 \cdot 18797 \cdot 145000 \cdot 1.33}{3 \cdot 10^{10}} \approx 0.23 \text{ см}^{-1}$. Этот результат близок к экспериментальному значению $\nu_{SBS} = 0,19 \text{ см}^{-1}$,

соответствующему первому кольцу Стокса (рассеяние Бриллюэна) при геометрии рассеяния назад (см. Рис. 55b).

На Рис. 56 приведён спектр вынужденного рассеяния света водной суспензии аморфных кварцевых наночастиц для геометрии рассеяния «вперёд», полученные с помощью цифровой фотокамеры. Стоксова компонента вынужденного рассеяния света со сдвигом частоты $\nu_{\text{SBS}} = 0,55 \text{ см}^{-1}$ наблюдается при интенсивности лазерного излучения, превышающей $0,1 \text{ ГВт/см}^2$.

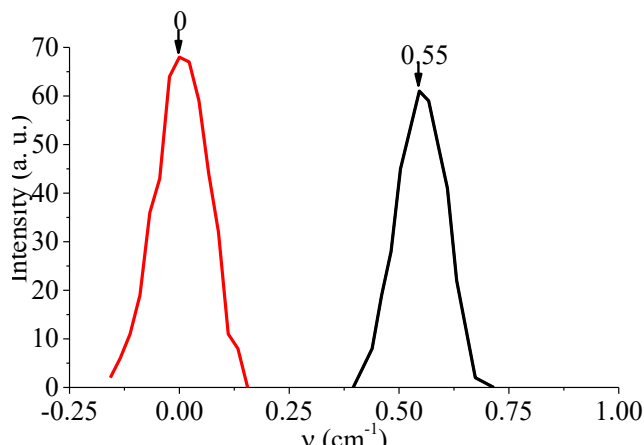


Рис. 56. Иллюстрация вида спектра вынужденного рассеяния на сфероидальной моде водной суспензии сферических кварцевых наночастиц [157].

Согласно теории [137, 178-180], в сферической наночастице (шаре) могут распространяться два типа волн: сфероидальные и крутильные(торсионные). Согласно правилам отбора [143], в спектрах КР разрешены только сфероидальные моды, в частности, соответствующие угловому моменту $l = 0, 2$ и главному квантовому числу $n = 1$.

Самая низкочастотная сфероидальная мода сферических наночастиц, разрешённая для процессов КР, соответствует квантовым числам $n=1$ и $l=2$ и названа квадрупольной модой [142, 146]. Согласно результатам [178], скорости продольных и поперечных акустических волн при комнатной температуре составляют: $V_L=5279 \text{ м/с}$ и $V_T=3344 \text{ м/с}$. Если диаметр сферической наночастицы измеряется в микронах, соответствующая частота (в ГГц) квадрупольной моды может быть рассчитана [178] как

$$\nu_{12} = \frac{2.483}{d}. \quad (30)$$

Соответственно, для дыхательной (скалярной) моды ($n = 1, l = 0$) имеет место мода [178]:

$$\nu_{10} = \frac{4.073}{d} \quad (31)$$

Для среднего значения $d = 0,25$ мкм имеем: $\nu_{12} = 9,88$ ГГц ($0,33$ см⁻¹) и $\nu_{10} = 16,29$ ГГц ($0,54$ см⁻¹). С учётом вариации значений диаметров наночастиц ($d = 0,25 \pm 0,04$ мкм) из (30) получаем теоретическое значение частот квадрупольной моды: $\nu_{12} = 0,33 \pm 0,06$ см⁻¹ и, соответственно, из (31), скалярная мода: $\nu_{10} = 0,54 \pm 0,07$ см⁻¹. Сдвиг частоты вынужденного стоксова рассеяния измерялся для большого числа (≈ 100) лазерных импульсов. Как выяснилось при обработке интерферограмм, наблюдается разброс значений частотного сдвига вынужденного стоксова рассеяния в диапазоне $0,39-0,67$ см⁻¹ с максимумом на $0,54$ см⁻¹. Наблюдаемое отклонение экспериментальных значений частотного сдвига от теоретического значения частоты квадрупольной моды можно объяснить не сферической формой наночастиц (см. Рис. 5). Определённый вклад, в отличие от теории, может быть также обусловлен влиянием воды [181], окружающей наночастицы кварца и проникающей в их поры.

Таким образом, за счёт интенсивного монохроматического лазерного возбуждения водной суспензии аморфных наночастиц SiO₂ сферической формы генерировались когерентные сфероидальные колебания этих наночастиц. В результате жёсткой фокусировки интенсивного лазерного излучения в объём исследуемой суспензии в области фокального сопротивления локальная плотность мощности возбуждающего излучения в наших экспериментах достигала $P_L \sim 10^{12}$ Вт/см³. Учитывая, что $(\omega_L/\omega_{bos}) \sim 10^4$ и значение эффективности преобразования света $\eta \approx 0,4$, локальная плотность акустической мощности P_{ac} в наночастице SiO₂ была примерно в $10^{-5}-10^{-6}$ раз меньше локальной плотности мощности возбуждающего лазера $P_L = 10^{12}$ Вт/см³, т.е. $P_{ac} \sim 10^6-10^7$ Вт/см³. В результате формировались сфероидальные моды сферических аморфных наночастиц SiO₂

большой амплитуды. При этих условиях должен происходить неравновесный селективный нагрев степени свободы, соответствующей сфероидальной моде. Такой результат представляется перспективным для приложений, связанных с селективным локальным разогревом и деструкцией биофизических сферических наночастиц: больших молекул, клеток и вирусов [141, 182, 183].

Учитывая тот факт, что современная технология синтеза кварцевых глобул обеспечивает возможность создания сферических кварцевых частиц различных размеров, вынужденное низкочастотное рассеяние света в фотонных жидкостях обеспечивает также возможность двухчастотного лазерного возбуждения молекулярных структур с регулируемым сдвигом частоты в гигагерцовом диапазоне.

Заключение

На основании исследования комбинационного рассеяния в микроструктурированных средах могут быть сформулированы основные выводы, состоящие в следующем.

1. Разработан метод управления характеристиками стоп-зон мезопористых фотонных кристаллов (опаловых матриц и анодного оксида алюминия) при 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 микроструктурированной 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 $0,1-1 \text{ см}^{-1}$ и высоким коэффициентом преобразования (до 40%).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору В. С. Горелику за помощь в подготовке диссертации, заведующему кафедрой физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, чл.-корреспонденту РАН А.Н. Морозову, коллективу кафедры физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, коллективу лабораторий «Комбинационное рассеяние света» и «Когерентная оптика» ФИАН, сотрудникам ФИАН М. А. Шевченко, С. А. Савинову и В. В. Сычеву, коллективу лаборатории «Терагерцовая техника» НОЦ «Фотоника и ИК-техника» и доценту кафедры химии МГТУ им. Н. Э. Баумана И. И. Юрасовой за помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Mindlin R.D., Micro-structure in linear elasticity. *Archive for Rational Mechanics & Analysis*, 1964. 16(1): p. 51–78.
2. Eringen A.C. and E. Suhubi, Nonlinear theory of simple micro-elastic solids—I. *International Journal of Engineering Science*, 1964. 2(2): p. 189–203.
3. Metrikine A.V. and H. Askes, One-dimensional dynamically consistent gradient elasticity models derived from a discrete microstructure: Part 1: Generic formulation. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 2002. 21(4): p. 555–572.
4. Salupere A., et al., On solitons in microstructured solids and granular materials. *Mathematics and Computers in Simulation*, 2005. 69(5–6): p. 502–513.
5. Zlateva G. and Z. Martinova, *Microstructure of metals and alloys: an atlas of transmission electron microscopy images*. 2008: CRC press. p. 192.
6. Li D., L. Wang, and G. Zhang, A photocatalytic reactor derived from microstructured polymer optical fiber preform. *Optics Communications*, 2013. 286: p. 182–186.
7. Craster R.V. and M. Makwana, Modelling microstructured media: periodic systems and effective media, in *Dynamic Localization Phenomena in Elasticity, Acoustics and Electromagnetism*. 2013, Springer. p. 1–17.
8. Bockstaller M.R. and E.L. Thomas, Optical properties of polymer-based photonic nanocomposite materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(37): p. 10017–10024.
9. Engelbrecht J., et al., Waves in microstructured materials and dispersion. *Philosophical Magazine*, 2005. 85(33–35): p. 4127–4141.
10. Berezovski A., et al., Dispersive waves in microstructured solids. *International Journal of Solids and Structures*, 2013. 50(11–12): p. 1981–1990.
11. Yablonovitch E., Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical review letters*, 1987. 58(20): p. 2059.
12. John S., Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical review letters*, 1987. 58(23): p. 2486.

13. Zhou J., et al., Thermally tuning of the photonic band gap of SiO₂ colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO₃. *Applied Physics Letters*, 2001. 78(5): p. 661–663.
14. Gorelik V., et al., Transmission spectra of one-dimensional porous alumina photonic crystals. *Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications*, 2018. 32: p. 6–10.
15. Dell’Isola F. and V.A. Eremeyev, Some Introductory and Historical Remarks on Mechanics of Microstructured Materials, in *Advances in Mechanics of Microstructured Media and Structures*. 2018, Springer. p. 1–20.
16. Marques C.A., et al., Acousto-Optic effect in microstructured polymer fiber Bragg gratings: simulation and experimental overview. *Journal of lightwave technology*, 2013. 31(10): p. 1551–1558.
17. Yuen K., et al., Enhancement of optical nonlinearity through anisotropic microstructures. *Optics communications*, 1998. 148(1–3): p. 197–207.
18. Silveirinha M.G., Metamaterial homogenization approach with application to the characterization of microstructured composites with negative parameters. *Physical Review B*, 2007. 75(11): p. 115104.
19. Farhat M., et al., All-angle-negative-refraction and ultra-refraction for liquid surface waves in 2D phononic crystals. *Journal of computational and applied mathematics*, 2010. 234(6): p. 2011–2019.
20. Joannopoulos J.D., P.R. Villeneuve, and S. Fan, Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature*, 1997. 386(6621): p. 143–149.
21. Wijnhoven J.E. and W.L. Vos, Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998. 281(5378): p. 802–804.
22. Gorelik V. and V. Kapaev, Electromagnetic-field amplification in finite one-dimensional photonic crystals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2016. 123(3): p. 373–381.
23. Anderson P.W., Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical review*, 1958. 109(5): p. 1492.

24. Bykov V.P., Spontaneous emission from a medium with a band spectrum. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1975. 4(7): p. 861.
25. Yablonovitch E. and T. Gmitter, Photonic band structure: The face-centered-cubic case. *Physical Review Letters*, 1989. 63(18): p. 1950.
26. John S. and N. Aközbeke, Nonlinear optical solitary waves in a photonic band gap. *Physical review letters*, 1993. 71(8): p. 1168.
27. Ho K., C.T. Chan, and C.M. Soukoulis, Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures. *Physical Review Letters*, 1990. 65(25): p. 3152.
28. Dowling J.P., et al., The photonic band edge laser: A new approach to gain enhancement. *Journal of applied physics*, 1994. 75(4): p. 1896–1899.
29. Knight J., et al., All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Optics letters*, 1996. 21(19): p. 1547–1549.
30. Li Z.-Y., J. Wang, and B.-Y. Gu, Full Band Gap in Fcc and Bcc Photonic Band Gaps Structure: Non-Spherical Atom. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1998. 67(9): p. 3288–3291.
31. Gong Q. and X. Hu, *Photonic crystals: principles and applications*. 2014: CRC press. p. 366.
32. Knight J.C., Photonic crystal fibres. *nature*, 2003. 424(6950): p. 847–851.
33. Russell P.S.J., Photonic-crystal fibers. *Journal of lightwave technology*, 2006. 24(12): p. 4729–4749.
34. Vlasov Y.A., et al., On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 2001. 414(6861): p. 289–293.
35. Soljačić M. and J.D. Joannopoulos, Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals. *Nature materials*, 2004. 3(4): p. 211–219.
36. Shelby R.A., D.R. Smith, and S. Schultz, Experimental verification of a negative index of refraction. *science*, 2001. 292(5514): p. 77–79.
37. Segal N., et al., Controlling light with metamaterial-based nonlinear photonic crystals. *Nature Photonics*, 2015. 9(3): p. 180–184.

38. Fenzl C., T. Hirsch, and O.S. Wolfbeis, Photonic crystals for chemical sensing and biosensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. 53(13): p. 3318–3335.
39. Li Q., et al., Bioinspired sensor chip for detection of miRNA-21 based on photonic crystals assisted cyclic enzymatic amplification method. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020. 150: p. 111866.
40. Serajmohammadi S., H. Alipour-Banaei, and F. Mehdizadeh, All optical decoder switch based on photonic crystal ring resonators. *Optical and Quantum electronics*, 2015. 47(5): p. 1109–1115.
41. Yang Y., et al., Visualization of a unidirectional electromagnetic waveguide using topological photonic crystals made of dielectric materials. *Physical review letters*, 2018. 120(21): p. 217401.
42. Lu L., J.D. Joannopoulos, and M. Soljačić, Topological photonics. *Nature Photonics*, 2014. 8(11): p. 821–829.
43. Shalaev M.I., et al., Robust topologically protected transport in photonic crystals at telecommunication wavelengths. *Nature nanotechnology*, 2019. 14(1): p. 31–34.
44. Aly A.H., A.A. Ameen, and D. Vigneswaran, Superconductor nanometallic photonic crystals as a novel smart window for low-temperature applications. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019. 32(2): p. 191–197.
45. Joannopoulos J.D., S.G. Johnson, and J.N. Winn, *Photonic crystals:molding the flow of light*. 1995: Princeton University Press. p. 141.
46. Yablonovitch E., T. Gmitter, and K.-M. Leung, Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical review letters*, 1991. 67(17): p. 2295.
47. Robertson W., et al., Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array. *Physical review letters*, 1992. 68(13): p. 2023.
48. Krauss T.F. and M. Richard, Exploring the two-dimensional photonic bandgap in semiconductors, in *Photonic Band Gap Materials*. 1996, Springer. p. 427–436.

49. Smith D., et al., Photonic band structure and defects in one and two dimensions. *JOSA B*, 1993. 10(2): p. 314–321.
50. Vogel N., et al., Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions. *Chemical reviews*, 2015. 115(13): p. 6265–6311.
51. Avci C., et al., Self-assembly of polyhedral metal–organic framework particles into three-dimensional ordered superstructures. *Nature chemistry*, 2018. 10(1): p. 78.
52. Campbell M., et al., Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 2000. 404(6773): p. 53–56.
53. Jang J.H., et al., 3D micro-and nanostructures via interference lithography. *Advanced Functional Materials*, 2007. 17(16): p. 3027–3041.
54. Espinha A., et al., Hydroxypropyl cellulose photonic architectures by soft nanoimprinting lithography. *Nature photonics*, 2018. 12(6): p. 343–348.
55. Berger V., O. Gauthier-Lafaye, and E. Costard, Photonic band gaps and holography. *Journal of Applied Physics*, 1997. 82(1): p. 60–64.
56. Burrow G.M. and T.K. Gaylord, Multi-beam interference advances and applications: nano-electronics, photonic crystals, metamaterials, subwavelength structures, optical trapping, and biomedical structures. *Micromachines*, 2011. 2(2): p. 221–257.
57. John S. and J. Wang, Quantum electrodynamics near a photonic band gap: Photon bound states and dressed atoms. *Physical review letters*, 1990. 64(20): p. 2418.
58. Vlasov Y.A., M. Kaliteevski, and V. Nikolaev, Different regimes of light localization in a disordered photonic crystal. *Physical Review B*, 1999. 60(3): p. 1555.
59. Lodahl P., et al., Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 2004. 430(7000): p. 654–657.

60. Boroditsky M., et al., Spontaneous emission extraction and Purcell enhancement from thin-film 2-D photonic crystals. *Journal of Lightwave technology*, 1999. 17(11): p. 2096.
61. Mizeikis V., et al., Tailoring and characterization of photonic crystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2001. 2(1): p. 35–69.
62. Busch K. and S. John, Photonic band gap formation in certain self-organizing systems. *Physical Review E*, 1998. 58(3): p. 3896.
63. Noda S., A. Chutinan, and M. Imada, Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure. *nature*, 2000. 407(6804): p. 608–610.
64. Painter O., et al., Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. *Science*, 1999. 284(5421): p. 1819–1821.
65. Tokushima M., et al., Lightwave propagation through a 120 sharply bent single-line-defect photonic crystal waveguide. *Applied physics letters*, 2000. 76(8): p. 952–954.
66. Purcell E.M., H.C. Torrey, and R.V. Pound, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical review*, 1946. 69(1–2): p. 37.
67. Míguez H., et al., Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres. 1997.
68. Reynolds, A., et al., Spectral properties of opal-based photonic crystals having a SiO₂ matrix. *Physical Review B*, 1999. 60(16): p. 11422.
69. Philipse A.P., Solid opaline packings of colloidal silica spheres. *Journal of materials science letters*, 1989. 8(12): p. 1371–1373.
70. Masuda H., et al., Photonic crystal using anodic porous alumina. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999. 38(12A): p. L1403.
71. Mikulskas I., et al., Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method. *Advanced Materials*, 2001. 13(20): p. 1574–1577.

72. Wang B., et al., Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina. *Nanotechnology*, 2007. 18(36): p. 365601.
73. Yan P., et al., Fabrication of one-dimensional alumina photonic crystals with a narrow band gap and their application to high-sensitivity sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013. 1(8): p. 1659–1664.
74. Santos A., et al., Fine tuning of optical signals in nanoporous anodic alumina photonic crystals by apodized sinusoidal pulse anodisation. *Nanoscale*, 2016. 8(43): p. 18360–18375.
75. Skipetrov S.E., Disorder is the new order. *Nature*, 2004. 432(7015): p. 285–286.
76. Andrews D.L., P. Allcock, and A.A. Demidov, Theory of second harmonic generation in randomly oriented species. *Chemical physics*, 1995. 190(1): p. 1–9.
77. Golovan L., et al., The role of phase-matching and nanocrystal-size effects in three-wave mixing and CARS processes in porous gallium phosphide. *Applied Physics B*, 2006. 84(1–2): p. 303–308.
78. Bachelard N., et al., Disorder as a playground for the coexistence of optical nonlinear effects: Competition between random lasing and stimulated Raman scattering in complex porous materials. *ACS photonics*, 2014. 1(11): p. 1206–1211.
79. Astratov V., et al., Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals. *Physical Review B*, 2002. 66(16): p. 165215.
80. Asatryan A.A., et al., Suppression of Anderson localization in disordered metamaterials. *Physical review letters*, 2007. 99(19): p. 193902.
81. Wiersma D.S., Disordered photonics. *Nature Photonics*, 2013. 7(3): p. 188–196.
82. Bellingeri M., et al., Optical properties of periodic, quasi-periodic, and disordered one-dimensional photonic structures. *Optical Materials*, 2017. 72: p. 403–421.
83. Cao H., et al., Random laser action in semiconductor powder. *Physical Review Letters*, 1999. 82(11): p. 2278.

84. Milner V. and A.Z. Genack, Photon localization laser: low-threshold lasing in a random amplifying layered medium via wave localization. *Physical review letters*, 2005. 94(7): p. 073901.
85. Wiersma D.S., The physics and applications of random lasers. *Nature physics*, 2008. 4(5): p. 359–367.
86. Betancur R., et al., Transparent polymer solar cells employing a layered light-trapping architecture. *Nature Photonics*, 2013. 7(12): p. 995–1000.
87. Gibson A., J. Hebden, and S.R. Arridge, Recent advances in diffuse optical imaging. *Physics in Medicine & Biology*, 2005. 50(4): p. R1.
88. Rockstuhl C., et al., Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. *Optics express*, 2010. 18(103): p. A335–A342.
89. Mokkaapati S. and K. Catchpole, Nanophotonic light trapping in solar cells. *Journal of applied physics*, 2012. 112(10): p. 101101.
90. Sgrignuoli F. and P. Bettotti, Roughness-induced enhancement of optical absorption in random media. *JOSA B*, 2016. 33(5): p. 915–921.
91. Lahini Y., et al., Anderson localization and nonlinearity in one-dimensional disordered photonic lattices. *Physical Review Letters*, 2008. 100(1): p. 013906.
92. Pendry J., Quasi-extended electron states in strongly disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987. 20(5): p. 733.
93. Bertolotti J., et al., Optical necklace states in Anderson localized 1D systems. *Physical review letters*, 2005. 94(11): p. 113903.
94. Ghulinyan M., Periodic oscillations in transmission decay of Anderson localized one-dimensional dielectric systems. *Physical review letters*, 2007. 99(6): p. 063905.
95. Mie G., Contribution to the optics of turbid media specifically colloidal metal particles. *Ann. Phys.(Leipzig)*, 1908. 25: p. 377.

96. Peelen J. and R. Metselaar, Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. *Journal of Applied Physics*, 1974. 45(1): p. 216–220.
97. Benner R., et al., Observation of structure resonances in the fluorescence spectra from microspheres. *Physical Review Letters*, 1980. 44(7): p. 475.
98. Zhang W., et al., Assessment of light scattering by pores in Nd: YAG transparent ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 2012. 520: p. 36–41.
99. Kruk S. and Y. Kivshar, Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances. *Acs Photonics*, 2017. 4(11): p. 2638–2649.
100. Frizyuk K., et al., Enhancement of Raman scattering in dielectric nanostructures with electric and magnetic Mie resonances. *Physical Review B*, 2018. 97(8): p. 085414.
101. Bontempi N., I. Vassalini, and I. Alessandri, All-dielectric core/shell resonators: From plasmon-free SERS to multimodal analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018. 49(6): p. 943–953.
102. Dmitriev P.A., et al., Resonant Raman scattering from silicon nanoparticles enhanced by magnetic response. *Nanoscale*, 2016. 8(18): p. 9721–9726.
103. Wu T., et al., Strongly enhanced Raman optical activity in molecules by magnetic response of nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. 120(27): p. 14795–14804.
104. Sirleto L., A. Vergara, and M.A. Ferrara, Advances in stimulated Raman scattering in nanostructures. *advances in optics and photonics*, 2017. 9(1): p. 169–217.
105. Baranov D.G., et al., Anapole-enhanced intrinsic Raman scattering from silicon nanodisks. *ACS Photonics*, 2018. 5(7): p. 2730–2736.
106. Mitsai E., et al., Si_{1-x}Ge_x nanoantennas with a tailored raman response and light-to-heat conversion for advanced sensing applications. *Nanoscale*, 2019. 11(24): p. 11634–11641.

107. Lawrence M. and J.A. Dionne, Nanoscale nonreciprocity via photon-spin-polarized stimulated Raman scattering. *Nature communications*, 2019. 10(1): p. 1–8.
108. Smirnova D. and Y.S. Kivshar, Multipolar nonlinear nanophotonics. *Optica*, 2016. 3(11): p. 1241–1255.
109. Yang X., Y. Li, and B. Li, Silicon particle as a nanocavity for stable emission of quantum dots. *ACS Photonics*, 2017. 4(11): p. 2669–2675.
110. Regmi R., et al., All-dielectric silicon nanogap antennas to enhance the fluorescence of single molecules. *Nano letters*, 2016. 16(8): p. 5143–5151.
111. Baranov D.G., et al., All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques. *Optica*, 2017. 4(7): p. 814–825.
112. Milichko V.A., et al., Metal-dielectric nanocavity for real-time tracing molecular events with temperature feedback. *Laser & Photonics Reviews*, 2018. 12(1): p. 1700227.
113. Young A.T., Rayleigh scattering. *Phys. Today*, 1982. 35(1): p. 42–48.
114. Smekal A., Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 1923. 11(43): p. 873–875.
115. Raman C.V., A change of wave-length in light scattering. *Nature*, 1928. 121(3051): p. 619–619.
116. Raman C.V. and K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation. *Nature*, 1928. 121(3048): p. 501–502.
117. Ландсберг Г., Мандельштам Л., Новое явление при рассеянии света. *Журнал русского физико-химического общества. Часть физическая*, 1928. Т. 60, № 4. С. 535–548.
118. Landsberg G. and L. Mandelstam, Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. *ZPhy*, 1929. 58(3–4): p. 250–250.
119. Basiev T.T., et al., Comparative spontaneous Raman spectroscopy of crystals for Raman lasers. *Applied Optics*, 1999. 38(3): p. 594–598.

120. Kneipp K., et al., Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Physical review letters*, 1997. 78(9): p. 1667.
121. Zrimsek A.B., et al., Single-molecule chemistry with surface-and tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical reviews*, 2017. 117(11): p. 7583–7613.
122. Dong J.-C., et al., In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single-crystal surfaces. *Nature Energy*, 2019. 4(1): p. 60–67.
123. Горелик В. С., Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света в кристаллах. *Успехи физических наук*, 1969. Т. 98, № 6. С. 237–294.
124. Dudik J.M., C.R. Johnson, and S.A. Asher, Wavelength dependence of the preresonance Raman cross sections of CH_3CN , SO_4^{2-} , ClO_4^- , and NO_3^- . *The Journal of chemical physics*, 1985. 82(4): p. 1732–1740.
125. Kukura P., D.W. McCamant, and R.A. Mathies, Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007. 58: p. 461–488.
126. Kasevich M. and S. Chu, Atomic interferometry using stimulated Raman transitions. *Physical review letters*, 1991. 67(2): p. 181.
127. Fleischmann M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical physics letters*, 1974. 26(2): p. 163–166.
128. Jeanmaire D.L. and R.P. Van Duyne, Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1977. 84(1): p. 1–20.
129. Nie S. and S.R. Emory, Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *science*, 1997. 275(5303): p. 1102–1106.
130. Zumbusch A., G.R. Holtom, and X.S. Xie, Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering. *Physical review letters*, 1999. 82(20): p. 4142.

131. Evans C.L. and X.S. Xie, Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008. 1: p. 883–909.
132. Stöckle R.M., et al., Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 2000. 318(1–3): p. 131–136.
133. Ferrari A. and J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*, 2001. 64(7): p. 075414.
134. Buric M.P., et al., Enhanced spontaneous Raman scattering and gas composition analysis using a photonic crystal fiber. *Applied Optics*, 2008. 47(23): p. 4255–4261.
135. McMillan J.F., et al., Enhanced stimulated Raman scattering in slow-light photonic crystal waveguides. *Optics letters*, 2006. 31(9): p. 1235–1237.
136. Горели В.С., Кудрявцева А.Д., Тареева М.В., Чернега Н.В. О генерации пульсирующих акустических волн в глобулярных фотонных кристаллах. *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки»*, 2011, №2. С. 3–15.
137. Lamb H., On the vibrations of an elastic sphere. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1881. 1(1): p. 189–212.
138. Nishiguchi N. and T. Sakuma, Vibrational spectrum and specific heat of fine particles. *Solid State Communications*, 1981. 38(11): p. 1073–1077.
139. Saviot L. and D.B. Murray, Longitudinal versus transverse spheroidal vibrational modes of an elastic sphere. *Physical Review B*, 2005. 72(20): p. 205433.
140. Tareeva M., et al., Stimulated Low-Frequency Raman Scattering in a Single-Crystal Diamond with a Buried Graphitized Layer. *Optics and Spectroscopy*, 2019. 126(3): p. 290–293.
141. Arkhipenko M.V., et al., Stimulated low-frequency scattering of light in an aqueous suspension of the tobacco mosaic virus. *JETP Letters*, 2019. 109(9): p. 578–583.

142. Mariotto G., et al., Low-energy Raman scattering from silver particles in alkali halides. *EPL (Europhysics Letters)*, 1988. 6(3): p. 239.
143. Duval E., Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules. *Physical Review B*, 1992. 46(9): p. 5795.
144. Yadav H.K., et al., Low frequency Raman scattering from acoustic phonons confined in ZnO nanoparticles. *Physical review letters*, 2006. 97(8): p. 085502.
145. Ristić D., et al., Raman scattering on quadrupolar vibrational modes of spherical nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2008. 104(7): p. 073519.
146. Still T., et al., Eigenvibrations of submicrometer colloidal spheres. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010. 1(16): p. 2440–2444.
147. Горелик В.С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов. *Квантовая электроника*, 2007. Т. 37, № 5. С. 409–432.
148. Stöber W., A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 1968. 26(1): p. 62–69.
149. Горелик В. ., 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.
150. Spitsyn B., L. Bouilov, and B. Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 1981. 52: p. 219–226.
151. Kamo M., et al., Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth*, 1983. 62(3): p. 642–644.
152. Bundy F., et al., Man-made diamonds. *nature*, 1955. 176(4471): p. 51–55.
153. Borzdov Y., et al., HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe₃N–C system. *Diamond and related materials*, 2002. 11(11): p. 1863–1870.

154. Bi D. and V. Gorelik, Optical properties of ferroelectric photonic structures. *Ferroelectrics*, 2020. 559(1): p. 36–44.
155. 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.
156. 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.
157. Gorelik V., et al., Stimulated Raman scattering of light in suspension of diamond microparticles in ethanol and in water. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020: p. 118418.
158. de L K.R. and W. Penney, Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1931. 130: p. 499–513.
159. Luna-Acosta G., et al., One dimensional Kronig-Penney model with positional disorder: Theory versus experiment. *Physical Review B*, 2009. 80(11): p. 115112.
160. 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.
161. Yariv A. and P. Yeh, *Optical waves in crystals*. Vol. 5. 1984: Wiley New York.
162. Альмохамед Я., Бариль Р., Водчиц А.И., Войнов Ю.П., Горелик В.С., Кудрявцева А.Д., Орлович В.А., Чернега Н.В. Понижение порога вынужденного комбинационного рассеяния света в комбинационно-активных средах, введенных в поры глобулярного фотонного кристалла. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2015. Т. 101, №6, С. 399–404.
163. Soljačić M., et al., Photonic-crystal slow-light enhancement of nonlinear phase sensitivity. *JOSA B*, 2002. 19(9): p. 2052–2059.

164. Baba T., Slow light in photonic crystals. *Nature photonics*, 2008. 2(8): p. 465–473.
165. 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.
166. Doherty M.W., et al., The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 2013. 528(1): p. 1–45.
167. Manson N., J. Harrison, and M. Sellars, Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics. *Physical Review B*, 2006. 74(10): p. 104303.
168. Горелик В.С., Скрабатун А.В., Би Д. Комбинационное рассеяние света в микрокристаллах алмаза. *Кристаллография*. 2019. Т. 64, № 3. С. 402–406.
169. 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, № 5. С. 614–619.
170. Solin S. and A. Ramdas, Raman spectrum of diamond. *Physical Review B*, 1970. 1(4): p. 1687.
171. Klein C.A., T.M. Hartnett, and C.J. Robinson, Critical-point phonon frequencies of diamond. *Physical Review B*, 1992. 45(22): p. 12854.
172. Krishnan R. The second order Raman spectrum of diamond. in *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*. 1946. Springer. p. 25–33.
173. Ruvalds J. and A. Zawadowski, Two-phonon resonances and hybridization of the resonance with single-phonon states. *Physical Review B*, 1970. 2(4): p. 1172.
174. Vogelgesang R., et al., Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond. *Physical Review B*, 1998. 58(9): p. 5408.

175. Zawadowski A. and J. Ruvalds, Indirect coupling and antiresonance of two optic phonons. *Physical Review Letters*, 1970. 24(20): p. 1111.
176. Аникъев А., Едгорбеков Д. Взаимодействие длинноволновых возбуждений в кристаллах. *Физика твердого тела*, 1999. Т. 41, № 1. С. 130–133.
177. Gorelik V.S., et al., High efficiency stimulated low-frequency Raman scattering in a water suspension of dielectric submicron particles. *Laser Physics Letters*, 2020. 17(10): p. 105401.
178. Kuok M., et al., Brillouin study of the quantization of acoustic modes in nanospheres. *Physical review letters*, 2003. 90(25): p. 255502.
179. Saviot L., D.B. Murray, and M.D.C.M. De Lucas, Vibrations of free and embedded anisotropic elastic spheres: Application to low-frequency Raman scattering of silicon nanoparticles in silica. *Physical Review B*, 2004. 69(11): p. 113402.
180. Tamura A., K. Higeta, and T. Ichinokawa, Lattice vibrations and specific heat of a small particle. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982. 15(24): p. 4975.
181. Psarobas I., et al., Acoustic properties of colloidal crystals. *Physical Review B*, 2002. 65(6): p. 064307.
182. Tcherniega N., et al., Laser excitation of gigahertz vibrations in Cauliflower mosaic viruses' suspension. *Laser Physics Letters*, 2018. 15(9): p. 095603.
183. Karpova O., et al., Stimulated low-frequency Raman scattering in a suspension of tobacco mosaic virus. *Laser Physics Letters*, 2016. 13(8): p. 085701.