

УДК 535.375.54

Я. Альмохамед¹, Р. Бариль¹, А.И. Водчиц², Ю.П. Войнов³, В.С. Горелик³,
А.Д. Кудрявцева³, В.А. Орлович², Н.В. Чернега³

¹ Moltech Anjou, Universite Angers/ CNRS UMR 6200, 2, Bd Lavoisier 49045 ANGERS, France,
E-mail: regis.barille@univ-angers.fr

² Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, 220072, пр. Независимости
68, Беларусь, E-mail: a.vodchits@dragon.bas-net.by

³ Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 53,
E-mail: akudr@sci.lebedev.ru

ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СИНТЕТИЧЕСКИХ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦАХ, ИНФИЛЬТРОВАННЫХ КОМБИНАЦИОННО-АКТИВНЫМИ СРЕДАМИ

АННОТАЦИЯ

Сообщается о результатах экспериментального исследования характеристик вынужденного комбинационного рассеяния света в бензоле и сероуглероде, введённых в поры глобулярных фотонных кристаллов – опаловых матриц, сформированных из плотноупакованных шариков (глобул) аморфного кварца (кремнезёма). Возбуждение спектров вынужденного комбинационного рассеяния осуществлялось гигантскими импульсами второй оптической гармоники (532 нм) лазера на алюмоиттриевом гранате. Регистрация спектров вынужденного комбинационного рассеяния проводилась в направлении зеркального отражения от поверхности роста (111) глобулярного фотонного кристалла при различных углах (10–70 градусов) падения лазерного излучения. Обнаружено, что при определённом угле зеркального отражения порог вынужденного комбинационного рассеяния резко (более чем на порядок) падает и в спектре присутствуют дополнительные стоксовы и антистоксовы комбинационные спутники. Наблюдаемый эффект резкого снижения порога вынужденного комбинационного рассеяния объясняется возрастанием спектральной плотности электромагнитного поля в приповерхностной области фотонного кристалла в результате приближения спектрального положения стоп-зоны фотонного кристалла к возбуждающей линии (532 нм) при изменении угла падения возбуждающего излучения на поверхность (111).

ЛАЗЕР, ВЫНУЖДЕННОЕ РАССЕЯНИЕ, ОПАЛОВАЯ МАТРИЦА, СТОП-ЗОНА

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов понижения порога вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) является использование сред с пространственной модуляцией оптических характеристик на масштабе, соизмеримом с длиной волны излучения накачки – так называемых фотонных кристаллов (ФК) [1–4]. Характерным свойством ФК является существование в их спектре запрещённых зон – спектральных областей, для которых присутствие электромагнитных волн в объёме кристалла запрещено. Одними из первых

таких систем, которые предлагалось использовать в качестве активных сред, были структуры, состоящие из чередующихся слоев кристалла $KGW:Nd$, который являлся КР-активной средой, и плавленого кварца [5]. Численное моделирование, проведенное авторами данной работы, показало, что, меняя показатель преломления, число и толщину слоев, и варьируя таким образом параметры фотонной запрещенной зоны, можно подобрать условия эффективной ВКР - генерации для таких систем. Коэффициент ВКР-усиления в такой системе в ~ 8 раз выше, чем у сплошной среды такой же длины. Аналогичные одномерные структуры могут быть использованы для повышения эффективности генерации антистоксовой компоненты ВКР, которая в обычных условиях мала. Одним из способов увеличения эффективности этого процесса является использование условия фазового квазисинхронизма для генерации антистоксового излучения вынужденного комбинационного рассеяния в средах с изменяемыми параметрами нелинейности третьего порядка [6] вдоль продольной координаты, то есть в одномерном фотонном кристалле, состоящем из слоев КР-активной среды и диэлектрика.

В трёхмерных фотонных кристаллах реализуются так называемые стоп-зоны – области запрещённых частот для заданных кристаллографических направлений. В работах [7 – 9] было показано, что вблизи края стоп-зоны фотонного кристалла аномально возрастает плотность фотонных состояний и резко падает групповая скорость электромагнитной волны. Это приводит к возрастанию спектральной плотности энергии электромагнитного излучения в этой области спектра. Соответственно, если частоты возбуждающего излучения или комбинационного рассеяния приближаются к краю запрещённой зоны (стоп-зоны), теория предсказывает резкое увеличение вероятности процессов спонтанного комбинационного рассеяния (СКР), а также понижение порогов для наблюдения различных нелинейно-оптических процессов, включая ВКР. В работе [10] было показано, что в двумерных и трёхмерных фотонных кристаллах аналогичный эффект резкого возрастания спектральной плотности энергии электромагнитного поля вблизи поверхности фотонного кристалла имеет место в том случае, когда частота электромагнитной волны попадает непосредственно в область стоп-зоны.

Высокая локализация электромагнитного поля в наноструктурированных объектах приводит к значительному увеличению эффективности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом по сравнению с обычными средами. Это вызывает существенное возрастание эффективности известных нелинейно-оптических процессов, а также открывает возможности для наблюдения новых нелинейных эффектов в таких средах. В частности, работе [11] было установлено, что при определённых условиях наблюдается аномальное возрастание эффективности локального преобразования возбуждающего излучения в третью оптическую гармонику в приповерхностном слое трёхмерного фотонного кристалла.

Исследования ВКР в глобулярных фотонных кристаллах (ГФК), созданных на основе опаловых матриц из диоксида кремния и пропитанных молекулярными жидкостями, проводились ранее в работах [12, 13] с использованием в качестве возбуждающего излучения пикосекундных и наносекундных лазерных импульсов большой интенсивности. При этом исследования проводились лишь для геометрий рассеяния «вперёд» (0-градусное рассеяние) или «назад» (180-градусное рассеяние) без точного согласования спектрального положения соответствующей стоп-зоны и значения длины волны линии возбуждающего излучения. При этом было обнаружено понижение порога ВКР по сравнению с однородными молекулярными средами, но не было достигнуто точного совпадения спектрального положения возбуждающей линии с положением соответствующей стоп-зоны.

В данной работе ставилась задача установления закономерностей снижения порога ВКР в молекулярных жидкостях, введённых в поры глобулярных фотонных кристалло-опаловых матриц, при изменении геометрии эксперимента, с обеспечением плавной перестройки спектрального положения стоп-зоны глобулярного фотонного кристалла путем варьирования углов падения возбуждающего излучения на поверхность (111) ГФК и отражения ВКР-излучения от этой поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследований

В качестве образцов ГФК нами использовались опаловые матрицы с диаметром глобул оксида кремния, близким к 270 нм. Дисперсия по размерам глобул составляла около 5%. Объемные опаловые матрицы были выращены методом медленной кристаллизации монодисперсного коллоидного раствора глобул α -SiO₂, синтезированных модифицированным методом Штёбера [14, 15]. Полученный осадок после сушки на воздухе отжигался при 125⁰С в течение одного часа, а затем при 750⁰С в течение двух часов. Исходная пластина опаловой матрицы имела размеры 5×5×4 мм. Плоскость (111) гранцентрированной кубической решётки ГФК соответствовала поверхности естественного роста фотонного кристалла и характеризовалась отсутствием видимых дефектов на масштабе, сравнимом с пятном лазерного излучения на поверхности образца. В поры ГФК вводились бензол или сероуглерод в результате длительной пропитки исходного кристалла в соответствующей жидкости в замкнутом объёме. Частотные сдвиги первой стоксовой компоненты ВКР, показатели преломления жидкостей, коэффициенты усиления и эффективные показатели преломления образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры используемых образцов

Комбинационно-активное вещество	$\Delta\nu$, см ⁻¹	n	g 10 ⁻² см/Мвт	n_{ef}
Бензол, C ₆ H ₆	991	1,501	0,28	1,398
Сероуглерод, CS ₂	656	1,627	2,4	1,434

При используемом диаметре глобул спектральное положение стоп-зоны в исследуемых ГФК соответствовало видимой области спектра. Оценка значения длины волны, соответствующего центру стоп-зоны для направления (111), может быть проведена с использованием известного соотношения [4]:

$$\lambda_s = 2a\sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ – период кристаллической решётки в направлении (111) ГФК; D – диаметр глобул диоксида кремния;

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

– эффективный показатель преломления ГФК; n_1 – показатель преломления глобул из диоксида кремния; n_2 – показатель преломления инфильтрованной в поры опаловой матрицы жидкости (бензола или сероуглерода); $\eta = 0,74$ – объёмная доля оксида кремния в опаловой матрице. Для характеристики используемых ГФК были исследованы спектры отражения широкополосного излучения от их поверхности (111) при различных углах зеркального отражения в диапазоне от 10 до 70 градусов. Наблюдаемые в соответствующих спектрах полосы (рис. 1) соответствовали спектральным положениям стоп-зон ГФК при различных углах зеркального отражения.

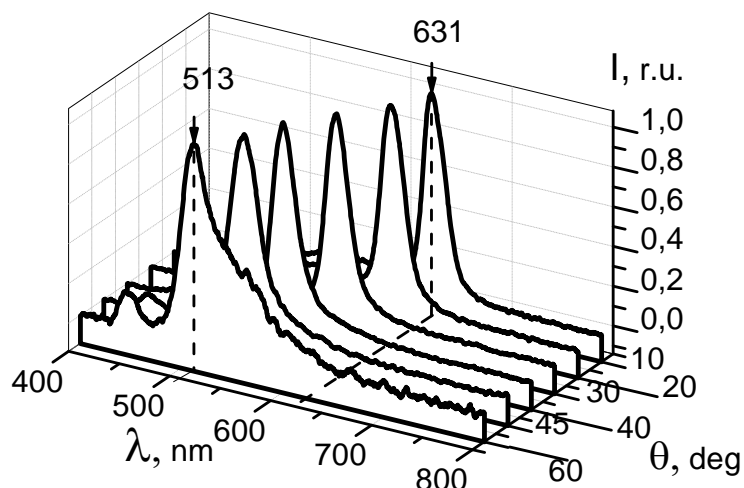


Рис. 1. Спектры зеркального отражения широкополосного излучения от поверхности (111) стоп-зоны ГФК, поры которого заполнены сероуглеродом, при различных углах падения

Как видно из рис. 1, с увеличением угла зеркального отражения наблюдается сдвиг полосы отражения в коротковолновую область, что качественно согласуется с формулой (1). Рис. 2 иллюстрирует зависимость квадрата длины волны центров стоп-зон этого фотонного кристалла от квадрата синуса угла падения.

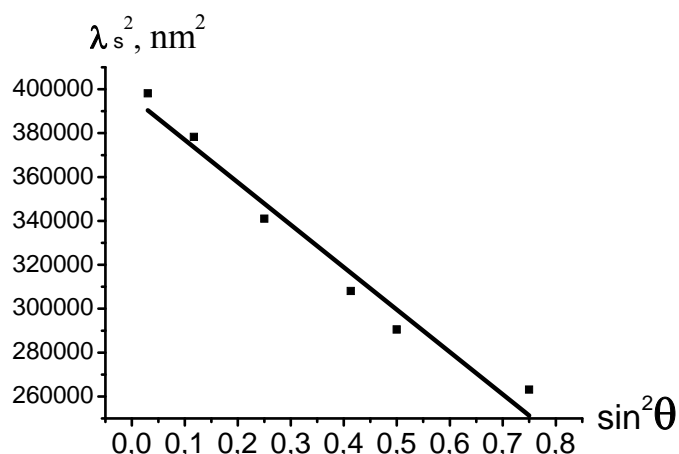


Рис. 2. Экспериментальная зависимость квадрата длины волны λ_s , соответствующей центру стоп - зоны ГФК, от квадрата синуса угла падения для опаловой матрицы, заполненной сероуглеродом

Как видно из рис. 2, наблюдаемая экспериментальная зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о правомерности использования соотношения (1), полученного в приближении одномерной модели фотонного кристалла, для оценки спектрального положения стоп-зоны исследуемых ГФК при отражении излучения от поверхности (111). Экспериментальная зависимость квадрата длины волны, соответствующей центру стоп зоны, от квадрата синуса угла падения, приведенная на Рис. 2, позволяет определить значение n_{ef} , которое для синтетической опаловой матрицы, инфильтрованной сероуглеродом, оказалось равным 1,432. Это значение находится в хорошем согласии с $n_{ef} = 1,434$, вычисленным с использованием выражения (2).

Схема установки

Принципиальная схема установки для наблюдения спектров ВКР в жидкостях, инфильтрованных в поры ГФК, представлена на рис.3. Возбуждение ВКР осуществлялось с помощью второй оптической гармоники (532 нм) лазера YAG:Nd^{3+} (1), генерируемой в виде

импульсов длительностью 10 нс с энергией в каждом импульсе, равной 7 мДж, следующих с частотой повторения 10Гц.

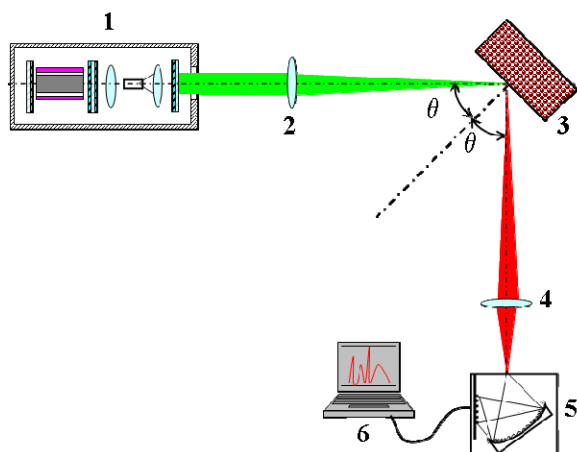


Рис.3. Схема экспериментальной установки для возбуждения ВКР в жидкостях, введённых в поры фотонного кристалла; 1 – лазер, 2 – линза, фокусирующая излучение на образец, 3 – образец, 4 – линза, фокусирующая отраженное излучение на щель спектрометра, 5 – спектрометр, 6 – компьютер

Возбуждающее лазерное излучение фокусировалось с помощью линзы (2) на образец (3). Спектральный состав излучения, зеркально отраженного от поверхности (111) ГФК регистрировался с помощью спектрометра типа "Ocean Optics" (5) и компьютера (6). Измерения проводились для различных углов падения излучения на образец с использованием линз (2) с различными фокусными расстояниями (200 и 300 мм). Диаметр пятна лазерного излучения на поверхности образца составлял величину $\sim 0,1$ мм и $0,15$ мм соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При нормальном падении излучения на поверхность опаловых матриц (как ГФК, инфильтрованного сероуглеродом, так и образца, инфильтрованного бензолом) ВКР в направлениях «вперед» и «назад» не возбуждалось при максимально возможных интенсивностях накачки. При фиксированном значении интенсивности накачки были зарегистрированы спектры зеркально отраженного от образца излучения для различных углов падения ($10 - 70$ градусов). При возрастании угла падения θ возбуждающего излучения на поверхность (111) ГФК в соответствии с соотношением (1) спектральное положение стоп-зоны смещалось в сторону коротких длин волн. При определённом угле падения θ_s оно приближалось к значению частоты возбуждающего излучения. На рис.4 показана динамика изменения спектрального распределения излучения в спектрах ВКР при изменении угла θ для опаловых матриц, заполненных бензолом и сероуглеродом.

Как видно из рис.4 (а, б), при определённых ("критических") углах падения θ_s (40 градусов для бензола и 60 градусов для сероуглерода) наблюдается резкое возрастание интенсивности ВКР; при этом в спектре возникает несколько стоксовых и один антистоксов спутник. Максимальные интенсивности ВКР наблюдались в диапазоне углов $|\Delta\theta_s| = 2$ град. При удалении от критического угла θ_s интенсивность ВКР резко падала. Пороговое значение интенсивности накачки, соответствующее появлению в спектре излучения первой стоксовой компоненты в обоих кристаллах при угле, равном θ_s , составляло величину $0,09$ ГВт/см² в бензоле и $0,07$ ГВт/см² в сероуглероде. Расходимость пучка первой стоксовой компоненты ВКР была близка к расходимости возбуждающего излучения.

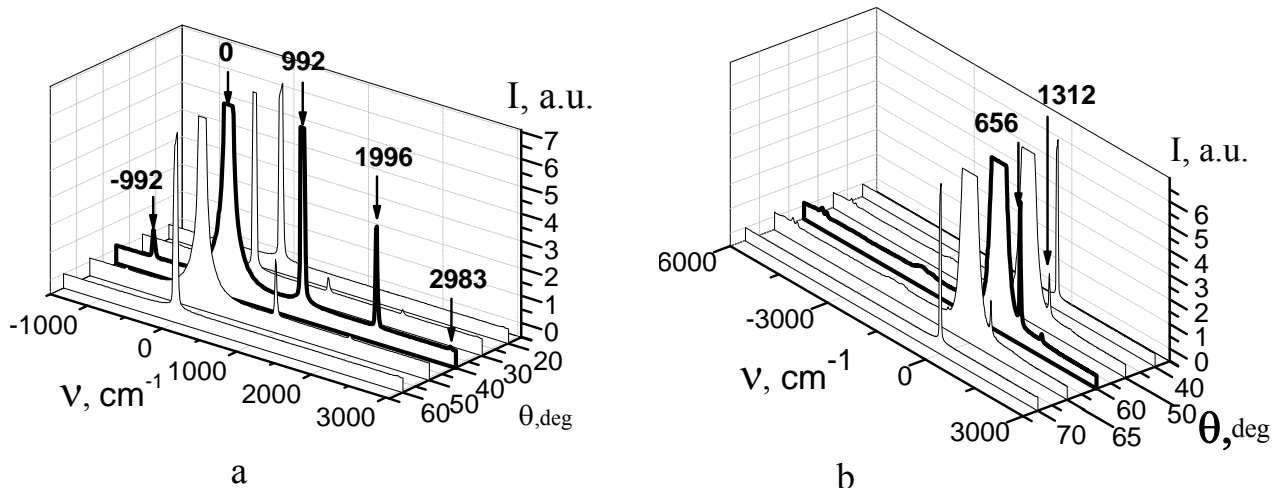


Рис.4. Спектры ВКР в ГФК, заполненных бензолом (а) и сероуглеродом (б) при различных углах θ зеркального отражения от поверхности (111). Интенсивность накачки составляла $0,12 \text{ ГВт/см}^2$ для бензола и $0,14 \text{ ГВт/см}^2$ для сероуглерода

Максимальная эффективность преобразования излучения накачки в излучение ВКР по энергии для бензола составила 4% для угла 40° , а для сероуглерода – 9 % для угла 60° .

На рис. 5 (а, б) проведено сопоставление спектров ВКР (кривые 1), полученных в условиях критического угла отражения для ГФК, пропитанных бензолом и сероуглеродом, с соответствующими спектрами отражения широкополосного излучения от поверхности (111) обсуждаемых ГФК (кривые 2).

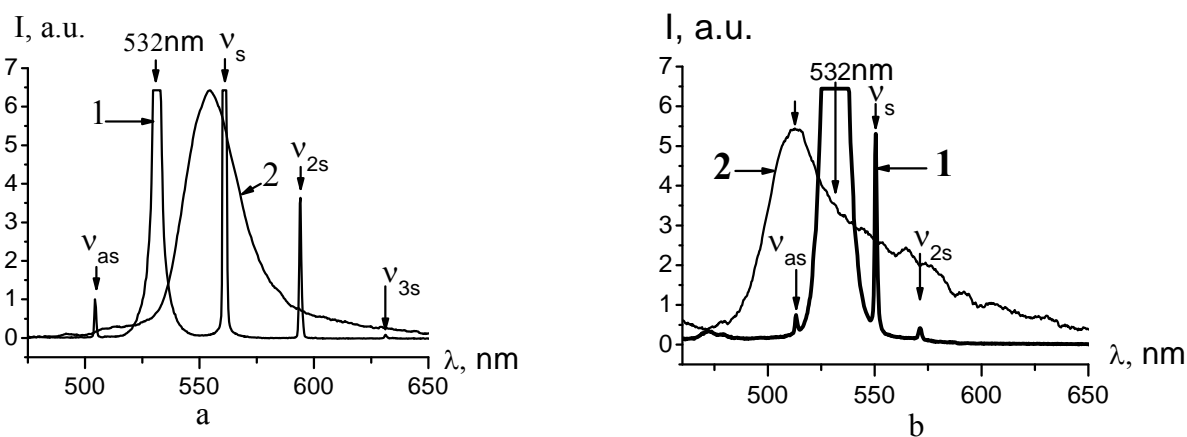


Рис.5. Сравнение вида спектров ВКР (кривые 1) в ГФК, пропитанном бензолом (а) и сероуглеродом (б), со спектрами (2) зеркального отражения широкополосного излучения от поверхности соответствующих опаловых матриц при критическом угле зеркального отражения θ_s (40 градусов для бензола и 60 градусов для сероуглерода)

Как видно из этих рисунков, спектральное положение линии возбуждающего излучения находится в области соответствующей стоп-зоны (рис. 5, б) или вблизи её края (рис. 5, а), кроме того, спектральное положение первой стоксовой компоненты для бензола и антистоксовой компоненты для сероуглерода попадает непосредственно в область соответствующих стоп-зон. В соответствии с теорией [10] в этих случаях следует ожидать аномального возрастания спектральной плотности эффективного электромагнитного поля на частоте возбуждающего излучения и на частотах ВКР. Это, в свою очередь, должно привести к возрастанию коэффициента усиления ВКР-генерации и, соответственно, к понижению порога для наблюдения ВКР.

Нами были выполнены дополнительные эксперименты по наблюдению ВКР в длинных кюветах, заполненных сероуглеродом и бензолом при геометрии рассеяния "вперёд". В

результате оказалось, что при использовании в качестве активной среды сероуглерода и накачки с интенсивностью 70 МВт/см^2 , первая стоксова компонента ВКР в направлении «вперед» появлялась в спектре излучения, прошедшего кювету длиной 10 см. Аналогичная ситуация имела место при возбуждении ВКР в длинной кювете с бензолом. Таким образом, возбуждение ВКР в однородных жидкостях оказывается возможным при используемом режиме возбуждения лишь в длинных кюветах, т.е. при использовании достаточно большого количества исследуемого вещества. В случае ГФК, заполненного молекулярными жидкостями, при попадании частоты возбуждающего излучения в спектральную область стоп-зоны порог ВКР в ГФК, как показали проведенные эксперименты, существенно понижается по сравнению с порогом ВКР в однородных комбинационно-активных веществах. В частности, при интенсивности накачки 70 МВт/см^2 , оказывается возможным наблюдение ВКР от тонкого приповерхностного слоя ГФК, пропитанного молекулярной жидкостью. С учётом площади фокусировки лазерного излучения ($0,01 \text{ мм}^2$) и толщины слоя (100 мкм) фотонного кристалла, в котором происходит ВКР, а также коэффициента заполнения ГФК комбинационно-активной средой, количество исследуемого вещества при этом составляет не более 1 мкг. Таким образом, в этом случае понижение порога ВКР происходит на несколько порядков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе предложен эффективный способ спектрального анализа малых количеств комбинационно-активных сред на основе введения таких сред в поры ГФК и наблюдения спектров ВКР при определённых геометриях отражения от поверхности ГФК, соответствующих критическому углу θ_s . Метод позволяет существенно понизить порог ВКР и увеличить эффективность рассеяния.

Отметим, что весьма перспективным для реализации предлагаемого метода спектрального анализа предельно малых количеств комбинационно-активных веществ является использование для возбуждения ВКР лазерных импульсов пикосекундной (10–100 пс) длительности, характеризующихся высокой мощностью и малой энергией отдельных сверхкоротких импульсов, что обеспечивает неразрушающий режим спектрального анализа. Кроме того, благодаря малой длительности импульсов возбуждающего лазерного излучения метод может применяться для спектральных исследований в реальном масштабе времени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (грант № 14-02- 90007-Бел_а) и БРФФИ (грант № Ф14Р-091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Быков В.П.** Спонтанная эмиссия в периодической структуре // ЖЭТФ, 1972. Т. 62. № 2. С. 505-513.
2. **Yablonovitch E.** Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett., 1987. V. 58. P. 2059.
3. **Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A.** Optical Spectroscopy of Opal Matrices with CdS Embedded in its pores: Quantum Confinement and Photonic Band Gap Effects // Nuovo Cimento, 1995. V. 17. P. 1349.
4. **Gorelik V.S.** Optics of globular photonic crystals // Laser Physics, 2008. V. 18. № 12. P. 1479-1500.
5. **Запорожченко Р.Г., Килин С.Я., Смирнов А.Г.** Вынужденное комбинационное рассеяние в фотонном кристалле // Квантовая электроника, 2000. Т. 30, С. 997-1001.
6. **Makarov N.S., Bepalov V.G.** Quasi-phase matching generation of blue coherent radiation at stimulated Raman scattering // Opt. Comm., 2002. V. 203, (3-6). P. 413-420.
7. **Lawandy N.M., Balachandran R.M., Gomes S.A., Suvarian E.** Laser action in strongly scattering

media // Nature, 1994. V. 368, P. 436.

8. **Bertolotti M.** Wave interactions in photonic band structures: an overview // J.Opt.A: Pure Appl.Opt., 2006. V. 8. № 4. P. S9.

9. **Trofimov V., Fedotov M.V., Volkov A.G., Tcherniega N.V., Savranskii V.V., Lan S.** Computer simulation and observation of anomalous light emission from nonlinear photonic crystal with various geometry of its elements // Laser Physics, 2010. V. 20. P. 1137.

10. **Zaytsev K.I., Katyba G.M., Yakovlev E.V., Gorelik V.S., and Yurchenko S.O.** Band-gap nonlinear optical generation: The structure of internal optical field and the structural light focusing // Journal of Applied Physics, 2014. V. 115. P. 213505.

11. **Zaytsev K.I., Gorelik V.S., Katyba G.M., and Yurchenko S.O.** Enhanced third harmonic generation using the surface states of light in periodic photonic structures // Journal of Physics: Conference Series, 2014. V. 541. P. 012072.

12. **Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D. and Tcherniega N.V.** Stimulated Raman scattering in three-dimensional photonic crystals // J. of Russian Laser Research, 2008. V. 29. No 6. P. 551-557.

13. **Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Orlovich V.A., Tareeva M.V., Tcherniega N.V., and Vodchits A.I.** Stimulated Raman scattering of light in artificial opal filled by water // JRLR, 2011. V. 32. P. 277.

14. **Stöber W., Fink A., Bohn E.** Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // J. Colloid Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62.

15. **Горелик В.С., Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Филатов В.В.** Дисперсия оптических характеристик синтетических опаловых матриц, заполненных кремнезольями с оксидом европия // Неорганические материалы, 2013. V. 49. P. 685-691.

Y. Almohamed¹, R. Barille¹, A.I. Vodchits², Yu.P. Voinov³, V.S. Gorelik³,
A.D. Kudryavtseva³, V.A. Orlovich², N.V. Tcherniega³

¹ Moltech Anjou, Universite Angers/ CNRS UMR 6200, 2, Bd Lavoisier 49045 ANGERS, France,
E-mail: regis.barille@univ-angers.fr

² B.I. Stepanov Institute of Physics of the Belarus NAS, Minsk, 220072, pr. Nezavisimosti 68, Belarus,
E-mail: a.vodchits@dragon.bas-net.by

³ P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Russia, 119991, Moscow, Leninskii pr., 53,
E-mail: akudr@sci.lebedev.ru

STIMULATED RAMAN SCATTERING IN SYNTHETIC OPAL MATRICES INFILTRATED WITH RAMAN-ACTIVE MEDIA

Experimental investigations are described of the stimulated Raman scattering (SRS) characteristics in benzene and carbon disulphide placed into pores of globular photonic crystals – opal matrices, formed from densely packed globules of amorphous quartz (silica). Stimulated Raman scattering spectra have been excited by the second optical harmonic pulses (532 nm) of the YAG:Nd³⁺ laser. SRS spectra have been registered in the direction of mirror reflection from the globular photonic crystal growth surface (111) for different angles (10 – 70 degrees) of the laser light incidence. SRS threshold was found to decrease sharply (more than by the order of magnitude) at the definite angle of mirror reflection and additional Stokes and anti-Stokes components appear in the spectrum. Observed effect of the SRS threshold sharp decrease can be explained by the electromagnetic field spectral density increase near photonic crystal surface as a result of the photonic crystal stop-zone spectral position approach to the exciting light line (532 nm) with the change of the incidence angle of the exciting light to the surface (111).

LASER, STIMULATED SCATTERING, OPAL MATRIX, STOP-ZONE