

PACS numbers: 42.60.Fc, 42.62.-b, 78.47.+p, 78.55.-m, 78.67.-n, 81.07.-b, 82.53.-k

Часороздільні методи для фемтофотоніки наноструктур

І. В. Блонський, І. М. Дмитрук, М. Г. Зубрілін, В. М. Кадан,
П. І. Коренюк, І. А. Павлов, В. О. Сальников

*Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03650, МСП, Київ-39, Україна*

Огляд присвячено: методам досягнення фемтосекундних ($n \cdot 10^{-15}$ с) лазерних імпульсів; аналізі створених авторським колективом трьох оригінальних часороздільних методик за загальною схемою ‘pump-probe’ для досліджень часової еволюції наведеного поглинання (відбивання) світла, фотолюмінесценції, наведених змін показника заломлення та фотоструктурних перетворень речовин з фемтосекундним часовим розділенням; опису матеріальної бази та методичних можливостей Центру колективного користування приладами НАН України при Інституті фізики «Лазерний фемтосекундний комплекс»; прикладів задач, які можуть розв’язуватися з використанням такого унікального комплексу в області фемтофотоніки наноструктур. Мета огляду полягає в інформуванні і розвитку інтересу до подібних досліджень, які стають доступними для їх виконання в Україні.

Обзор посвящен: методам получения фемтосекундных ($n \cdot 10^{-15}$ с) лазерных импульсов; анализу созданных авторским коллективом трёх оригинальных времязрешающих методик по общей схеме ‘pump-probe’ для исследований временной эволюции наведенного поглощения (отражения) света, фотолюминесценции, наведенных изменений показателя преломления и фотоструктурных превращений веществ с фемтосекундным временным разрешением; описанию материальной базы и методических возможностей Центра коллективного пользования приборами НАН Украины при Институте физики «Лазерный фемтосекундный комплекс»; примеров задач, которые могут решаться с использованием такого уникального комплекса в области фемтофотоники наноструктур. Цель обзора состоит в информировании и развитии интереса к подобным исследованиям, которые становятся доступными для проведения в Украине.

The review is targeted at: 1) methods of generation of femtosecond ($n \cdot 10^{-15}$ s) laser pulses; 2) analysis of three original time-resolving ‘pump-probe’ techniques created by the authors, for study of time evolution of induced light absorption (reflection), photoluminescence, changes in refraction index, and

photostructural transformations of media; 3) description of material resources and methodical potential of the Centre of Joint Use, N.A.S. of the Ukraine 'Laser Femtosecond Complex'; 4) examples of problems in the field of femtophotonics of nanostructures, which can be resolved using this complex. The main target of the review is to inform and to stimulate interest to such investigations, which are now available in the Ukraine.

Ключові слова: фемтосекунда, наноматеріали, фемтофотоніка, лазер, оптика.

(Отримано 27 березня 2007 р.)

1. ВСТУП

Висока активність досліджень, спрямованих на пошук нових механізмів взаємодії надкоротких світлових імпульсів тривалістю в кілька періодів Е/М-хвилі з наноматеріалами стала базою зародження нового перспективного напрямку — фемтофотоніки наноструктур.

Існує кілька передумов для особливостей в механізмах такої взаємодії. В першу чергу вони пов'язані з характерними властивостями випромінення фемтосекундних лазерних джерел.

Першою з них є надкоротка тривалість фемтосекундних імпульсів $\tau_i \sim n \cdot 10^{-15}$ с. Такий часовий інтервал є коротшим від часу найшвидшого акту розсіяння електронного збудження в конденсованому стані, просторової перебудови окремих фрагментів в наночастинці, зв'язування атомових компонентів в молекулярні фрагменти чи навпаки і таке інше. Недаремно значимість введення в практику наукових досліджень фемтосекундних джерел випромінення порівнюють з відкриттям мікроскопу, оскільки фемтосекундні імпульси дають можливість досліджувати в реальному часі раніше не спостережувані процеси [1].

Надкоротка тривалість імпульсів є причиною ще однієї особливості фемтосекундного випромінення: надзвичайно високої потужності та напруженості Е/М-поля навіть для випадку малих значень їх енергії. Надзвичайно висока напруженість і концентрованість Е/М-поля в нанооб'єктах відкриває нові можливості в реалізації нелінійно-оптичних взаємодій та досягненні надшвидкого темпу генерації нерівноважних електрон-діркових пар в напівпровідникових наночастинках. Сприяє цьому і зростання порогу лазерного руйнування матеріалу під дією фемтосекундних імпульсів, який тим вищий, чим менша тривалість імпульсу.

Третьою характерною особливістю випромінення фемтосекундних лазерних джерел є їх значна спектральна ширина (десятки нанометрів) при збереженні в межах імпульсу строгої часової когерентності. Остання пов'язана з реалізацією так званого режиму «comb»-генерації — появи гребінчастого спектру випромінення зі строго сфазованими компонентами спектру всієї «гребінки» і фік-

сованим спектральним інтервалом між ними, який задається розмірами резонатора. Така властивість фемтосекундного випромінювання дозволяє здійснювати когерентне збудження одночасно кількох власних коливних чи екситонних станів речовини і вивчати їх поведінку в межах єдиного хвильового пакету.

Детальному опису особливостей випромінювання фемтосекундних лазерів присвячено, наприклад, огляди [2–5].

Іншу причину прояву особливих механізмів взаємодії фемтосекундних імпульсів з наноматеріалами пов'язують зі структурним фактором останніх. Часто досліджувані матеріали являють собою масиви наночастинок, інкорпоровані в різні матриці, локалізовані на поверхнях матеріалів з різними діелектричними проникливостями чи сформовані у вигляді нанопористих структур. Такі форми структурної організації ансамблів наночастинок сприяють: а) багаторазовому перерозсіянню фотонів (до досягнення критерію Андерсонової локалізації) з набуттям квазіімпульсами останніх широкого просторового спектру, що полегшує досягнення умов фазового синхронізму для різних нелінійно-оптичних взаємодій, б) появи наведеного двоприменезаломлення в пористих матеріалах, в) прояву заборонених симетрією нелінійно-оптичних явищ і їх підсиленню на поверхні центросиметричних об'ємних матеріалів; г) досягненню резонансних умов збудження шляхом керованої зміни розмірів наночастинок та гігантських густин локальних полів, д) реалізації балістичного режиму транспорту електронних збуджень в межах об'єму наночастинок та інше. Все це відкриває перспективу розвитку нових стратегій створення вискоефективних пристроїв нанофотоніки, таких як когерентні і некогерентні джерела випромінювання широкого діапазону спектру, пристроїв перетворення і розширення спектрального складу випромінювання, вискоефективних матеріалів для транспортування, кодування, перемикування та інших засобів керованих прецизійних змін фотонних потоків, що вкрай важливо в епоху інформаційних технологій (див. [6]).

Фундаментальний інтерес до таких досліджень пов'язують з проблемою властивостей речовини в умовах граничного часового і просторового обмеження, що поряд з можливістю іонізації наночастинок під дією фемтосекундних імпульсів відносить цю проблему і до проблеми критичного стану речовини.

Із введенням в дію лазерного фемтосекундного комплексу в Інституті фізики НАН України і створенням однойменного Центру колективного користування НАН України — проведення таких досліджень стало доступним і в межах України. Мета цього огляду полягає в тому, щоб ознайомити наукову громадськість із методичними можливостями ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс», які дозволять на рівні кращих світових стандартів проводити дослідження в області фемтофотоніки наноструктур. Основну увагу в роботі зосере-

джено у висвітленні таких основних питань: а) принципів досягнення світлових імпульсів фемтосекундної тривалості, властивостей випромінювання фемтосекундних лазерів, блок-схеми фемтосекундного лазерного комплексу на $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{+3}$ та його основних технічних характеристик; б) опису трьох створених авторським колективом оригінальних часороздільчих методик за загальною схемою ‘збудження–зондування’ (pump-probe): для наведених змін оптичного пропускання (відбивання) світла; ‘time-domain’ для дослідження кінетики люмінесценції в фемтосекундному/пікосекундному часовому діапазоні; методики для дослідження в реальному часі і просторі кінетики наведених змін оптичних характеристик (показника заломлення, коефіцієнту поглинання) та лазерного руйнування матеріалів; в) обговоренні кількох прикладів задач із області фемтофізики наноматеріалів, які розв’язуються з використанням часороздільних методик.

2. ПРИНЦИПИ ОДЕРЖАННЯ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ІМПУЛЬСІВ, ОСОБЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ВИПРОМІНЕННЯ

Як відомо (див. [7]), перший імпульсний лазер, який був створений на кристалі рубіну, працював в режимі так званої вільної генерації. Тривалість такого випромінювання відповідала кільком мілісекундам. Подальший прогрес у напрямку скорочення тривалості світлових імпульсів пов’язаний з проходженням трьох основних етапів: реалізації методи модуляції добротності резонатора; розвитку методи синхронізації мод резонатора; послідовного часового «стиснення» імпульсу з досягненням гранично можливих тривалостей в кілька періодів Е/М-хвилі у видимім діапазоні спектру, що відповідає фемтосекундному діапазону. Перші два етапи добре відомі фахівцям і описані не тільки в спеціальній літературі, але й в підручниках (див. [7–11]). Через це для послідовності викладення лише кілька слів про основні параметри випромінювання лазерів з модульованою добротністю і синхронізацією мод.

При використанні методи модуляції добротності резонатора тривалість імпульсу визначається часом повного (подвоєного) обходу фотоном резонатора:

$$\tau_i = 2L/c \quad (1)$$

(L — довжина резонатора, c — швидкість світла в середовищі). Одержують імпульси наносекундної тривалості ($\tau_i \sim n \cdot 10^{-9}$ с), які мають складну часову структуру, сформовану несфазованими між собою аксіальними модами.

При використанні методи синхронізації мод тривалість імпульсів є коротшою від часу повного обходу фотоном резонатора. Ідея мето-

ди полягала в генерації у резонаторі значної кількості мод із синхронізованими фазами, які інтерферують між собою. Внаслідок інтерференції виникають «биття», які й породжують періодичну послідовність імпульсів. Тривалість такого імпульсу

$$\tau_i = 2\pi/\Delta\omega_{\text{ген}}, \quad (2)$$

де $\Delta\omega_{\text{ген}} = N\Delta\omega_{m,m+1}$ — повна ширина спектру генераційного випромінювання, а $\Delta\omega_{m,m+1} = c/2L$ — спектральна відстань між сусідніми модами. Таким чином, як видно із виразу (2), для досягнення мінімально можливих тривалостей імпульсів їх генераційний спектр повинен бути якомога ширшим. Такі імпульси виходять з резонатора строго періодично з часовим інтервалом $T = 2L/c$. Їх пікова тривалість відповідає пікосекундному діапазону ($\tau_i \sim n \cdot 10^{-12}$ с), а потужність пропорційна квадрату кількості синхронізованих мод N^2 . Технічно, режим синхронізації мод здійснюється шляхом введення в резонатор модулятора світла або нелінійно-оптичного середовища. В першому випадку говорять про активну, у другому — про пасивну синхронізацію мод.

Самосинхронізація мод з послідуною «компресією» світлових імпульсів — базові принципи досягнення імпульсів фемтосекундного часового діапазону ($\tau_i \sim n \cdot 10^{-15}$ с).

Ідеологія «компресії» оптичних імпульсів («фокусування» світла в часі; рис. 1) [2, 3, 6] була перенесена на оптичний діапазон з радіодіапазону [12]. Суть методи полягає в спектральному розширенні початкового імпульсу шляхом лінійної частотної модуляції фази з послідуною компенсацією дисперсії групової швидкості. До цього слід відмітити, що значному успіху у створенні комерційних фемтосекундних джерел випромінювання сприяло введення в практику в якості активних середовищ так званих вібронних кристалів з рекордно широким спектром підсилення: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ (тікор), $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ (форстерит), $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiSrGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ і їм подібних, див [3].

Спочатку, щодо спектрального розширення імпульсу. Відомо, що світловий імпульс можна спектрально розширити, пропускаючи його через нелінійно-оптичне середовище, наприклад, через середовище з Керровою нелінійністю показника заломлення n :

$$n(t) = n_0 + I(t)n_2, \quad (3)$$

де n_2 — нелінійна добавка до основного значення показника заломлення n_0 :

$$n_2 = (2\pi/n_0)\chi^{(3)}(\omega); \quad (4)$$

$\chi^{(3)}$ — кубічна за полем нелінійна діелектрична сприйнятливість

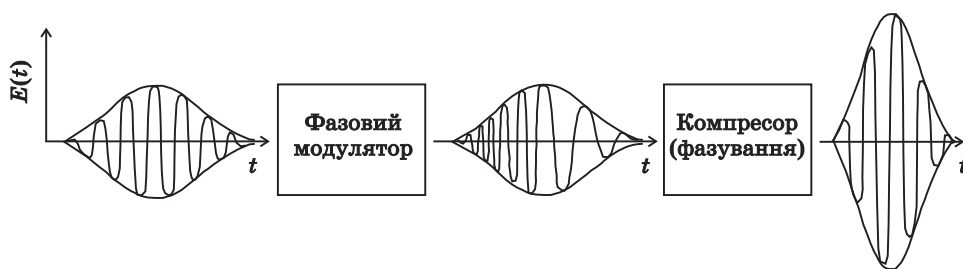


Рис. 1. Метода «компресії» імпульсів.

середовища [13].

Поява в виразі для n залежної від $I(t)$ добавки до показника заломлення в випадку коротких імпульсів призводить до відомого явища — фазової самомодуляції (СМ) світлової хвилі [14]. Відповідний набіг фази $\Delta\varphi(t)$ в середовищі довжиною L записується як

$$\Delta\varphi(t) = \frac{\omega}{c} n_2(t) I(t) L. \quad (5)$$

У свою чергу, набута залежність $\Delta\varphi(t)$ є причиною зміни частоти $\Delta\omega(t)$, як це видно з рис. 1 (після дії фазового модулятора):

$$\Delta\omega(t) = \frac{\omega}{c} n_2 L \frac{\partial I}{\partial t}. \quad (6)$$

Максимальне значення $\Delta\omega(t)$ становитиме:

$$\Delta\omega(t)_{\max} = \frac{\omega}{c} n_2 L \frac{I_0}{\tau_i}. \quad (7)$$

При цьому необхідно додати наступне. Як було вперше показано в роботі [15], унікальність випромінювання кристалів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ для створення вискоєфективних фемтосекундних лазерів полягає ще і в виявленні в цьому матеріалі Керрової нелінійності з надзвичайно низьким порогом прояву. Відомим наслідком Керрової нелінійності є ефект самофокусування — зміни просторового напрямку розповсюдження променя. В сукупності з діафрагмою ефект самофокусування випромінювання в $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ подібний до дії комірки насичення при пасивній синхронізації мод. Іншими словами, в відповідних фемтосекундних лазерах монокристали $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ виконують дві важливі функції: джерела стимульованого випромінювання і пристрою, який забезпечує самосинхронізацію мод.

Наступний етап часового скорочення частотно-модульованого імпульсу здійснюється при його проходженні через оптичний «компресор». Для цього використовується пристрій, який складається із двох

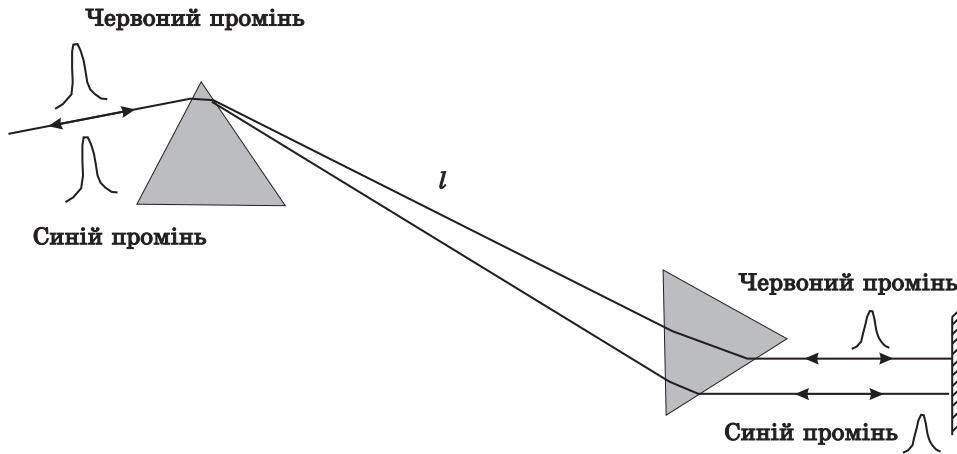


Рис. 2. «Самостискання» світлового імпульсу.

дисперсійних елементів (призм чи дифракційних ґраток); рис. 2.

Нехай на перший із таких дисперсійних елементів під заданим кутом падіння поступає спектрально-розширений фемтосекундний імпульс. Допустимо, що його передньому фронту відповідає високочастотна, а задньому — низькочастотна компонента спектру $\Delta\omega_{\text{ген}}$ фемтосекундного імпульсу. Перший дисперсійний елемент таке випромінення розкладає в спектр. Його різні компоненти поширюються у напрямку до другого дисперсійного елемента під різними кутами, проходячи різний оптичний шлях. Дія другого дисперсійного елемента зводиться до того, що всі компоненти спектру виходять назовні паралельно падаючому пучку. Але оптичний шлях, який проходять різні спектральні компоненти буде різним, а значить різні спектральні компоненти імпульсу $\Delta\omega_{\text{ген}}$ одержують різну часову затримку. Іншими словами, якісно, дія оптичного «компресора» зводиться до того, щоб методами класичної оптики організувати ситуацію, коли внаслідок різниці оптичного ходу різних спектральних компонент імпульсу його задній фронт «доганятиме» передній, внаслідок чого імпульс і самостискується.

Такі основні принципи досягнення лазерних імпульсів фемтосекундної тривалості, які викладені в таких узагальнюючих роботах, як [2–5] та інших.

Тепер, щодо властивостей такого випромінення. Із викладених вище принципів досягнення фемтосекундних імпульсів очевидними є їх надкоротка тривалість $\tau_i \sim n \cdot 10^{-15}$ с, висока потужність і напруженість Е/М-поля, широкий спектр випромінення, який задовольняє умові $\tau_i = 2\pi/\Delta\omega_{\text{ген}}$. З врахуванням того, що таке випромінення є наслідком реалізації режиму самосинхронізації мод — спектр такого випромінення представляє собою «гребінчасту» структуру з еквідис-

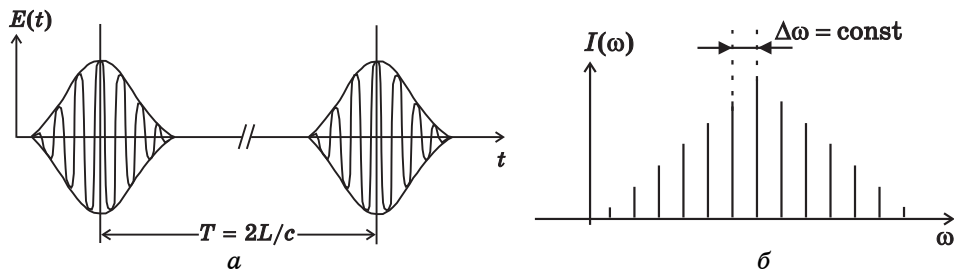


Рис. 3. Часовий розподіл напруженості Е/М-поля (а) і відповідний йому спектральний розподіл інтенсивності ('comb') (б) фемтосекундного імпульсу.

тантністю спектрального положення компонент гребінки і строгою сфазованістю всіх мод, які формують спектр в межах обвідної спектру (рис. 3). Для прикладу: для одержання імпульсу фемтосекундної тривалості необхідно близько мільйона сфазованих аксіальних мод. Досягається такий режим генерації строгою періодичністю випромінювання лазерних імпульсів з періодом $T = 2L/c$, який визначається характеристиками резонатора. Більш детально про це викладено в тих же відмічених вище роботах оглядового характеру [2–5].

3. ЛАЗЕРНИЙ ФЕМТОСЕКУНДНИЙ КОМПЛЕКС НАН УКРАЇНИ ПРИ ІНСТИТУТІ ФІЗИКИ НАНУ [16]

Блок-схему лазерного фемтосекундного комплексу зображено на рис. 4. Лазерний комплекс базується на задавальному титан-сапфіровому лазерному генераторі фемтосекундного діапазону фірми 'Coherent' (США) 'Mira Optima 900-F', який дозволяє одержати неперервну послідовність імпульсів з частотою повторення 76 МГц.

Таким чином, основні параметри лазерної частини комплексу є наступними:

- мінімальна тривалість імпульсу — 70 фс;
- максимальне значення енергії імпульсу W — 2,5 мДж;
- максимальна пікова потужність $P_{\text{пик}}$ — $3 \cdot 10^{11}$ Вт;
- максимальна інтенсивність випромінювання I_0 — 10^{15} Вт/см²;

область перебудови спектру генераційного випромінювання 250 нм–10 мкм (з незначними пропусками); методи перебудови: в межах основної полоси генерації (750–920 нм) — шляхом генерації другої (350–500 нм) і третьої (240–320 нм) гармонік основної полоси; за рахунок генерації різницевої частоти і параметричної генерації (1,15–2,63 мкм, 2,63–10 мкм).

Конструкція його резонатору подібна зображеній на рис. 5. В якості джерела збудження активного елемента, — $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{+3}$, — використовується випромінювання неперервного лазера $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ з діодною накачкою 'Verdi V10' (Coherent) з довжиною хвилі 532 нм та вихідною

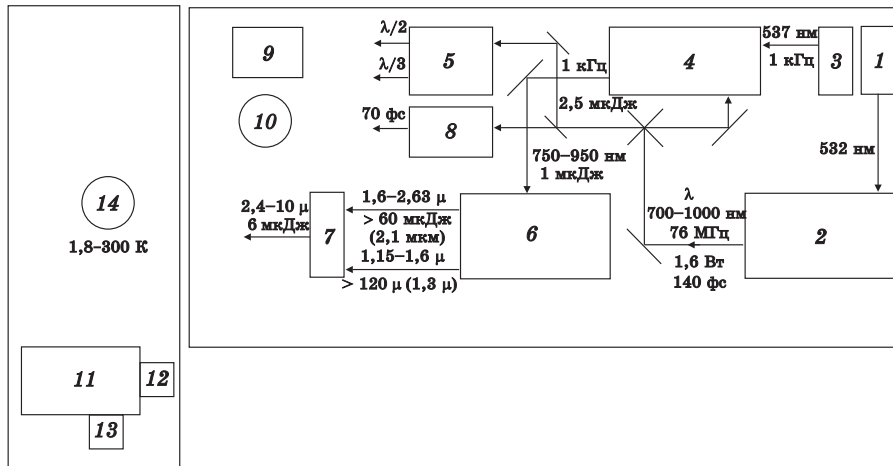


Рис. 4. Блок-схема лазерного фемтосекундного комплексу НАН України при Інституті фізики НАН України: 1 — неперервний одночастотний лазер накачки Verdi V10 (потужність $P = 10$ Вт, $\lambda = 532$ нм, ширина лінії генерації $\Delta\nu = 5$ МГц); 2 — задавальний фемтосекундний лазерний генератор Mira Optima 900-F (діапазон довжин хвиль $\lambda = 700-1000$ нм, частота повторення імпульсів 76 МГц, тривалість імпульсу $\tau = 140$ фс, середня потужність в максимумі діапазону перестроювання $P = 1,6$ Вт); 3 — Nd:YLF імпульсний багатомодовий лазер з діодною накачкою та з внутрішньорезонаторним подвоєнням частоти Evolution-30 ($\lambda = 527$ нм, середня потужність $P = 20$ Вт, частота 1 кГц); 4 — фемтосекундний регенеративний підсилювач Legend F-1K-HE (діапазон довжин хвиль $\lambda = 750-950$ нм, частота повторення імпульсів 1 кГц, тривалість імпульсу $\tau = 140$ фс, середня потужність в максимумі діапазону перестроювання $P = 2,5$ Вт); 5 — генератор другої та третьої гармонік Model 5-050 для лазера Mira Optima 900-F; 6 — оптичний параметричний підсилювач OPerA F (діапазони довжин хвиль $\lambda = 1,6-2,63$ мкм, $\lambda = 1,15-1,6$ мкм, енергія в імпульсі 60 мкДж (при $\lambda = 2,1$ мкм), 120 мкДж (при $\lambda = 1,3$ мкм)); 7 — генератор різницевої частоти OPERA DFG (діапазон довжин хвиль $\lambda = 2,4-10$ мкм, енергія в імпульсі 6 мкДж); 8 — зовнішній компресор імпульсів SPO-I, $\tau = 70$ фс; 9 — автокорелятор APE Autocorrelator mini; 10 — вимірювач потужності лазерного випромінення Field Master GS з головкою LM-10; 11 — спектрограф з фокусною відстанню 500 мм SP-2500i; 12 — ПЗЗ-камера CCD-Сpec-10:256E/TEPLUS 1024×256 Open-electrode, Marconi CCD 30-11; 13 — ІЧ-InGaAs детектор ID-441-C з інтерфейсом SpectraHub; 14 — гелійовий криостат $1,8-300$ К.

потужністю 10 Вт ($\pm 1\%$). При такій накачці неперервна послідовність імпульсів фс-діапазону має середню потужність $1,3$ Вт на довжині хвилі 800 нм з рівнем розкиду по енергії меншим $0,1\%$. Система Optima включає ряд детекторів: вимірювача рівня потужності, датчика неперервного випромінення, швидкого фотодіода, датчиків вологості та керування автоматичним стартером.

Набір оптики 'X-Wave' дозволяє забезпечити перебудову лазе-

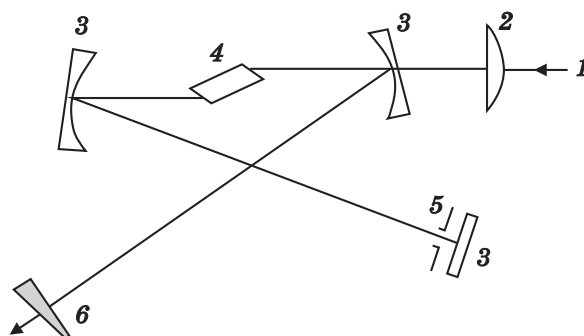


Рис. 5. Лазер на $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{+3}$ з Керровою лінзою (KLM): 1 — промінь накачки; 2 — лінза; 3 — чирпуючі дзеркала; 4 — кристал $\text{Ti}:\text{сапфіру}$; 5 — діафрагма (щілина); 6 — вихідне дзеркало.

рного випромінення в діапазоні 700–1000 нм. Зовнішній компенсатор групової швидкості ‘SPO-I’ (Coherent) для ‘Mira Optima 900-F’ дозволяє одержати вихідний імпульс тривалістю ~ 70 фс на необхідній відстані від лазера з врахуванням компенсації дисперсії групової швидкості фемтосекундних імпульсів при розповсюдженні в повітрі та через оптичні елементи системи.

Для вимірювання середньої потужності (до 10 Вт) використовується вимірювач потужності лазерного випромінення ‘Field Master GS’ з головкою ‘LM-10’ (Coherent).

Генератор другої (подвоєння частоти на кристалі LBO) та третьої гармоніки (сумарне змішування частот на кристалі BBO) для ‘Mira Optima 900-F’, ‘Mira 9300’ (Coherent), перетворює випромінення задавального генератора в діапазоні 350–500 нм та 240–320 нм, відповідно.

Вимірювання тривалості імпульсів в діапазоні фемто- і пікосекунд може здійснюватись автокорелятором APE Autocorrelator mini (APE, ФРН) з діапазоном затримок від 150 фс до 15 пс. Вимірювання можуть виконуватися як для великих частот повторення, так і для одиночних імпульсів. Для кореляційних метод вимірювань використовується моторизована лінія затримки ‘M-531.DD’ (Physik Instrumente, PI, ФРН).

Задавальний лазерний генератор, системи контролю та перетворення лазерного випромінення змонтовано на оптичному столі з пневмосистемою демпфування вібрацій та системою кріплення оптичних елементів STANDA (Литва), $1250 \times 3500 \times 200$ мм.

Для проведення спектральних досліджень використовується спектрограф ‘500 мм Imaging Spectrograph SP-2558’ (Acton, США), з двома виходами та набором змінних ґраток на спектральний діапазон 200 нм–1500 нм з розділенням 0,1 нм. Один вихід призначений для одержання оглядових спектрів в широкому діапазоні, дру-

гий — для досліджень у вибраній з оглядового спектру вузькій спектральній ділянці.

Для реєстрації сигналів використовується ПЗЗ-камера ‘CCD-Spec-10:256E/TEPLUS 1024×256 Open-electrode, Marconi CCD 30-11’ (США) для багатоканальної реєстрації з охолодженням на елементі Пельтьє (до -70°C), АЦП 16 біт, 1 МГц, спектральна чутливість від 200 до 1000 нм. В ІЧ-діапазоні 0,7–1,6 мкм реєстрація здійснюватиметься InGaAs-детектором ID-441-C з інтерфейсом ‘SpectraHub’ (Acton, США) та системою охолодження, діапазон 0,7–1,6 мкм. Для реєстрації надслабких сигналів використовуватиметься цифровий синхронний детектор ‘Stanford Research SR 830’ (Stanford Research, США).

Обладнання, яким нещодавно доукомплектовано комплекс, дозволяє ще більше розширити його можливості, зокрема досягти практично неперервної перебудови довжини хвилі генерації в діапазоні 350 нм–10 мкм та збільшити енергію імпульсів від нДж до 2,5 мДж; рис. 4.

Комплекс орієнтовано на проведення досліджень в наступних напрямках:

- фемтофотоніка наноструктур;
- фізика швидкоплинних процесів;
- нелінійна оптика конденсованого стану;
- лазерна фізика;
- широкодіапазонна часороздільна оптична спектроскопія наноструктур, лазерних середовищ, полімерів, біологічних об’єктів та інших актуальних матеріалів;
- інформаційні технології;
- лазерна метрологія часу, частоти і довжини;
- фізика лазерного руйнування, наукові основи прецизійних мікрообробок;
- фемтохімія, фемтобіологія.

4. ЧАСОРОЗДІЛЬНІ МЕТОДИКИ ДЛЯ ФЕМТОФОТОНІКИ НАНОСТРУКТУР

Базовий принцип таких досліджень оснований на двоімпульсним збудженні досліджуваних зразків по методиці ‘pump-probe’ (збудження-діагностика). Роль першого імпульсу (‘pump’) полягає в фотозбудженні досліджуваних зразків і ініціюванні різних швидкоплинних динамічних процесів. Часову еволюцію (динаміку) процесу вивчають з використанням ‘пробного’ імпульсу, який і формує вимірюваний сигнал. Його амплітуда (коефіцієнт наведеного поглинання, квантовий вихід люмінесценції, нелінійний оптичний відгук, наведена зміна показників заломлення та фотоструктурні зміни, струм йонізації) залежить від властивостей системи в мо-

мент дії імпульсу 'probe'. Таким чином, по залежності величини вимірювання пробного сигналу від часу його затримки по відношенні до 'збуджувального' імпульсу $\Delta\tau_z$ одержують детальну інформацію про часову еволюцію фотозбудженої системи (див. [4, 17]).

На основі цього принципу нами створено три оригінальні методики різного функціонального призначення.

4.1. Методика для досліджень наведеного оптичного поглинання (відбивання) світла

Якісно, принцип вимірювань з використанням такої методики ілюструє рис. 6.

Конкретну схему створеної нами установки ілюструє рис. 7. Вихідний пучок регенеративного підсилювача 1 розділяється на два напівпрозорим дзеркалом 2, формуючи пучок зондування «а» та пучок накачки «б».

Пучок «зондування» «а» (30% вихідного пучка), розповсюджується через оптичну лінію затримки 3, після чого лінзою 4 фокусується в кюветі з важкою водою 5, з метою генерації «білого континууму». Біле світло колімується лінзою 6, після чого за допомогою системи дзеркал та лінзи 8 направляється на досліджуваний зразок 9. Частина пучка «зондування» відщеплюється плоскопаралельною кварцовою пластинною 7, проходить повз зразок і вводиться в спектрограф 10 одночасно з пучком який пройшов через зразок, проектуючись на різні ділянки ПЗЗ матриці. З однієї сторони, це

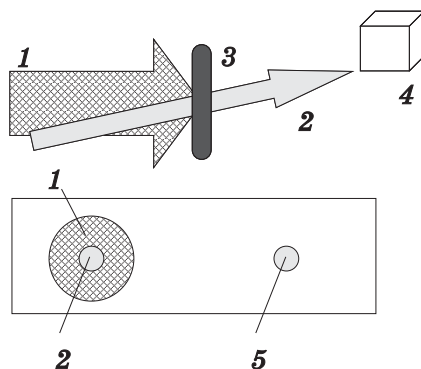


Рис. 6. Методика «збудження-зондування» для фемтосекундних часових процесів: 1 — пучок збудження; 2 — зондувальний пучок; 3 — об'єкт; 4 — система реєстрації; 5 — опорний пучок. Збудження: довжина імпульсу $\tau_i < 100$ фс; діапазони генерації — 240–320 нм, 350–500 нм, 700–900 нм; частота повторення 1 кГц; енергія в імпульсі 2,5 мДж. Зондування: «квазибілий» суперконтинуум 400 нм–1,2 мкм. Діапазон затримок між збуджуючим і зондувальним імпульсами: 1 фс–1 пс.

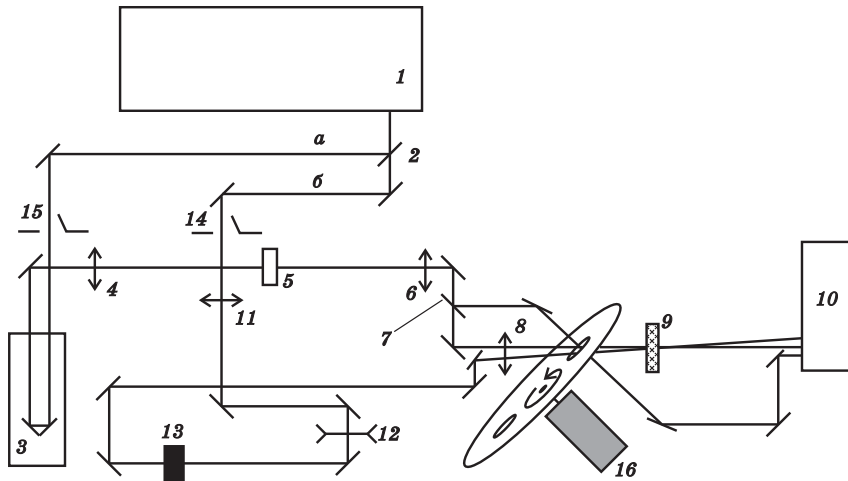


Рис. 7. Загальна схема експериментальної установки «накачка–зондування». 1 — регенеративний підсилювач Legend F-1K-HE; 2 — напівпрозоре дзеркало; 3 — оптична лінія затримки M-531.DD; 4, 6, 8, 11, 12 — лінзи; 5 — кювета з важкою водою; 7 — плоскопаралельна кварцова платівка; 9 — зразок; 10 — спектрограф; 13 — кристал ВВО; 14, 15 — механічні затвори; 16 — механічний модулятор.

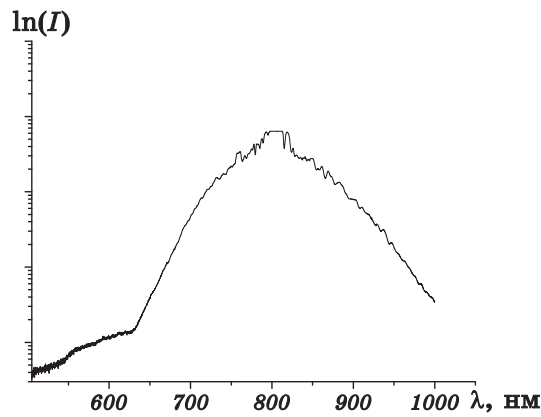


Рис. 8. Спектр випромінення білого континууму, одержаного на важкій воді. Довжина хвилі збуджуючого випромінення — 800 нм.

дозволяє одержувати спектр поглинання зразка з одного виміру, з іншої — зменшує рівень шуму, пов’язаного з флуктуаціями інтенсивності білого світла. Мінімальний крок лінії затримки становить 0,1 мкм, що відповідає часу затримки 0,67 фс.

Пучок накачки «б» проходить через телескоп, утворений лінзами 11, 12, нелінійний кристал ВВО 13, в якому відбувається генерація

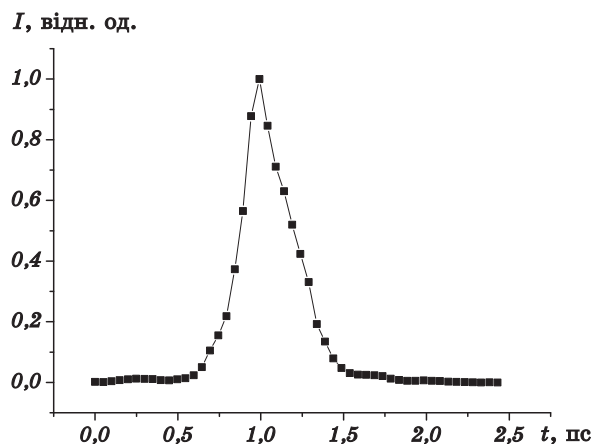


Рис. 9. Функція взаємної кореляції імпульсу білого світла (з максимумом 667 нм) та збуджувального імпульсу (800 нм).

другої гармоніки. Друга гармоніка направляється на зразок 9 в просторову область, яка співпадає з областю опромінення пучком зондування. Механічні затвори 14 та 15 дозволяють, при потребі, перекривати пучки «а» та «б»). Керування усією системою автоматизовано.

В окремих випадках, наприклад, для зменшення термооптичних ефектів при роботі з розчинами барвників, використовується механічний модулятор 16.

На рисунку 8 зображено спектр випромінювання одержаного нами «білого континууму».

Тривалість імпульсу «білого» світла на довжині хвилі 667 нм становить $\sim 280\text{--}300$ фс. Рисунок 9 демонструє визначену нами функцію взаємної кореляції імпульсу білого світла на довжині хвилі 667 нм та імпульсу збуджуючого світла 800 нм, тривалість якого становить 135 фс.

4.2. Методика для часороздільчих досліджень фотолюмінесцентних спектрів у фемтосекунднім часовім діапазоні

Створено оригінальну методику для дослідження надшвидкої динаміки люмінесцентних спектрів з часовим розділенням ~ 200 фс, яка має певні переваги перед подібними, наприклад, [18].

Основним елементом схеми є затвор на оптичному Керровім ефекті, який використовується для виділення окремих часових компонент з інтегрального спектру вторинного випромінювання. Затвор утворюють два схрещених поляризатори, між якими міститься твердотільне Керрове середовище. Відкриваючий фемтосекундний лазерний імпульс наводить у цьому середовищі нелінійну анізотропну зміну по-

казника заломлення $n(t)$, вираз (3). Для інтенсивних лазерних імпульсів фемтосекундної тривалості у прозорих діелектриках головний внесок у Керрову нелінійність дає миттєвий електронний відгук матеріялу з часом релаксації порядку декількох фемтосекунд (на відміну від рідин, в яких суттєвим є внесок обертальної орієнтації молекул з часом релаксації порядку декількох пікосекунд). Таким чином на час дії відкриваючого імпульсу у матеріялі Керрової комірки наводиться оптична вісь, яка співпадає з орієнтацією електричного вектора відкриваючого імпульсу. Дія такого середовища стає подібною до фазової пластинки, яка змінює стан поляризації люмінесцентного випромінення з пласкополяризованого до еліптичного. Крім цього реєструється ортогональна компонента поляризації, яка проходить через аналізатор. Змінюючи часову затримку між імпульсом збудження люмінесценції і відкриваючим імпульсом можна одержувати спектри фотолюмінесценції з фемтосекундним часовим розділенням. З точки зору ефективності дії затвору оптимальним є напрямком поляризації електричного вектора відкриваючого імпульсу направлений під кутом 45° до напрямку поляризації люмінесцентного випромінення.

Щодо інших особливостей запропонованої оптичної схеми. Насамперед, слід відмітити, що прохідна оптика, виготовлена із скла або кварцу є малоприматною в оптичних схемах з використанням фемтосекундних джерел випромінення. Проблема пов'язана з наступним. Внаслідок дисперсії матеріялу, з якого виготовлено елементи прохідної оптики (лінзи, призми, поляризатори) час прибуття довгохвильової і короткохвильової компоненти досліджуваного люмінесцентного випромінення буде різним. Зокрема, для плавленого кварцу або оптичного скла К8 при товщині пластини 3 мм набіг часу між сигналом на 750 нм і 450 нм відповідає 140 фс. Враховуючи це у запропонованій нами схемі використано дзеркальну оптику з мінімізацією товщини необхідних прохідних оптичних елементів.

Таким чином, іншим базовим оптичним елементом оптичної схеми розробленого нами часороздільного люмінесцентного спектрометра є сферичне дзеркало 3 із широкополосним алюмінієвим покриттям. Оскільки для сферичного дзеркала ідеальне безабераційне відображення можливе тільки для центра сфери — у центр сфери, то в оптичну схему додатково введено пласке дзеркало 4 з відбиванням 50% у діапазоні 750–450 нм. В цьому випадку точка 2 безабераційно відображається у точку 10, щоправда із втратою 75% інтенсивності. Збудження люмінесценції зразка здійснюється на довжині хвилі 400 нм подвоєним по частоті (за допомогою кристала ВВО) імпульсом фемтосекундного лазерного регенеративного підсилювача Legend F-1K-HE. Повздовжню схему збудження обрано з метою мінімізації розкиду часів приходу сигналу для найкращого

часового розділення системи. Люмінесцентне випромінення зразка поступає на дзеркало 4 з коефіцієнтом відбивання 50%, яке направляє випромінення у зворотному напрямку на сферичне дзеркало 3. Дзеркало 3 створює зображення точки збудження у центрі Керрового середовища 10. При проході через дзеркало 4 додаткові втрати світлового потоку становлять близько 50%. Зворотна сторона дзеркала 4 має широкополосне просвітлення для зменшення затриманого у часі додаткового відбивання.

В якості Керрового середовища 10 використано пластинку з плавленого кварцу. Ця пластинка знаходиться між двома схрещеними поляризаторами 6 і 12. Пропускання схрещених поляризаторів у спектральному діапазоні 750–450 нм не перевищує 0,0005. Відкриття Керрового затвору здійснюється імпульсом того ж самого регенеративного підсилювача Legend F-1К-HE на основній довжині хвилі 800 нм. Відкриваючий імпульс подається на Керрове середовище за допомогою дзеркала 7 поздовжньо з люмінесцентним випроміненням. Як і у випадку збудження, поздовжня схема використана для мінімізації розкиду часів приходу сигналу для найкращого часового розділення системи. Імпульс збудження відщеплюється напівпрозорим дзеркалом від основного пучка підсилювача Legend F-1К-HE, подається на керовану комп'ютером оптичну лінію затримки, після чого подвоюється по частоті. Останнє надає можливість «вирізати» з інтегрального спектру люмінесценції часовий інтервал тривалістю ~ 200 фс, затриманий відносно імпульсу збудження від 0 до 1,5 нс.

Відкриваючий імпульс, який пройшов через Керрове середовище затримується непрозорим металевим диском 11, наклеєним на поля-

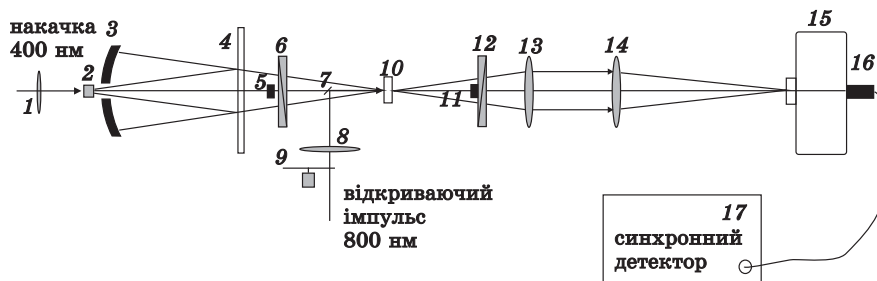


Рис. 10. Принципова схема фемтосекундного люмінесцентного спектрометра: 1 — лінза; 2 — зразок; 3 — сферичне дзеркало; 4 — плоске напівпрозоре дзеркало; 5 — непрозорий диск для екранування променя збудження; 6 — поляризатор; 7 — поворотне дзеркало для імпульсу відкриття затвору; 8 — лінза; 9 — синхронний модулятор для пониження частоти слідування імпульсів; 10 — Керрове середовище; 11 — непрозорий диск для екранування променя відкриття затвору; 12 — аналізатор; 13, 14 — лінзи; 15 — спектрометр; 16 — ФЕП; 17 — синхронний підсилювач.

ризатор 12. Люмінесцентна частина випромінення, яка пройшла через Керрів затвор, колімується лінзою 13 і за допомогою лінзи 14 фокусується на вхідну щілину спектрографа SP-2500i. Слід відмітити, що після Керрового затвора використання скляної оптики вже не призводить до погіршення часового розділення системи. Проблема полягає тільки в мінімізації впливу «чирпа» в Керровім затворі. За нашими оцінками внесок оптичних елементів Керрового затвору у погіршення часового розділення не перевищує 50 фс.

Зупинимось на ще одній особливості запропонованої нами схеми, яка дозволяє позбавитися від фонові компоненти спектрального сигналу, яка зазвичай в декілька разів перевищує корисний сигнал. Причина появи такої компоненти полягає в неідеальності поляризаторів і розсіянні випромінення. Тому, як правило, спектр вимірюють двічі — з відкритим і закритим затвором, після чого від сумарного сигналу віднімають фонову компоненту. Нами запропонована нова диференціальна схема вимірювань, яка дозволяє реєструвати тільки інформативну компоненту. Для цього на шляху відкриваючого імпульсу встановлено механічний модулятор з синхронним двигуном, частоту обертання якого синхронізовано з частотою слідування лазерних імпульсів таким чином, що проходить тільки кожен другий відкриваючий імпульс. Внаслідок цього із пари імпульсів люмінесценції один припадає на відкритий Керрів затвор, а інший — на закритий. Люмінесцентне випромінення подається на спектрограф, в якому розкладається у спектр і реєструється за допомогою ФЕП. Сигнал ФЕП подається на синхронний підсилювач, який синхронізовано на частоті повторення відкриваючих імпульсів, що дозволяє автоматично позбавитися фонового сигналу.

4.3. Методика для досліджень кінетики наведених змін показника заломлення та оптичного пробою прозорих матеріалів у реальнім часі і просторі

В останні роки значна увага прикута до вивчення механізмів лазерного пробою прозорих матеріалів під дією фемтосекундних імпульсів. Величезна напруженість Е/М-поля і супроводжуюче його сильне нелінійне поглинання сфокусованих фемтосекундних імпульсів в об'ємі прозорих матеріалів створює можливість прецизійної об'ємної трьохмірної мікрообробки актуальних матеріалів електронної техніки та нанофотоніки, локально впливати на біологічні тканини та окремі клітини, тощо. Нами створена оригінальна методика для дослідження динаміки взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів з прозорими матеріалами в реальному часі з часовим розділенням ~ 200 фс і просторовим розділенням ~ 2 мкм. З її використанням можна одержати важливу інформацію про розвиток в реальному часі лазерного пробою і інших супроводжуючих

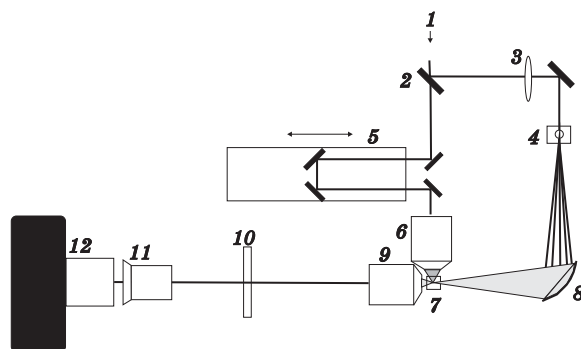


Рис. 11. Принципова схема установки для часороздільного відображення взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів з прозорими матеріалами: 1 — випромінювання фемтосекундного регенеративного підсилювача; 2 — напівпрозоре розподільне дзеркало; 3 — фокусувальна лінза; 4 — водяний мікрострумінь; 5 — лінія затримки; 6 — мікροоб'єктив; 7 — зразок; 8 — еліптичне дзеркало; 9 — мікροоб'єктив; 10 — світлофільтр; 11 — окуляр мікроскопа; 12 — ПЗЗ-камера.

процесів, таких як початкова іонізація з визначенням параметрів плазми, про енергообмін між електронною і йонною підсистемами та ін. Створена методика є важливою і для розв'язку практичних задач, зокрема для формування трьохмірних фігур в об'ємі прозорих матеріалів, запису оптичних хвильоводів і хвильоводних розподільників, націленої модифікації оптичних волокон і др.

Блок-схема установки зображена на рис. 11. Принцип її функціонування наступний. Промінь від фемтосекундного регенеративного підсилювача 1 (Legend F-1K-HE, 2,5 мДж, 140 фс, 800 нм), який працює в режимі одиночних імпульсів, розділяється на дві компоненти за допомогою розподільного дзеркала 2. Одна його частина, енергія якої складає 80% від повної енергії, відбивається дзеркалом 2 під кутом 90° і за допомогою лінзи 3 фокусується в мікрострумінь води. Нелінійні взаємодії лазерного випромінювання з водою призводять до перетворення його спектрального складу у суперконтинуум білого світла, короткохвильовий край якого сягає 400 нм. Цей суперконтинуум за допомогою еліптичного дзеркала 8 спрямовується у зразок і слугує у якості променя підсвітки для фотографічної реєстрації тінювих мікροзображень області взаємодії фемтосекундного лазерного випромінювання з речовиною.

Інший промінь, енергія якого складає 20% від повної енергії, проходить через регульовану комп'ютером лінію затримки 5 і через мікроскопічний об'єктив 6 фокусується в об'ємі прозорого зразка 7. В фокусі об'єктива 6 відбувається руйнівна взаємодія фемтосекундного лазерного випромінювання з матеріалом зразка. Інтенсивність суперконтинууму підсвітки на декілька порядків менша від інтен-

сивності основного лазерного випромінення. Область взаємодії фемтосекундного лазерного випромінення з матеріалом спостерігається за допомогою мікроскопічного об'єктиву 9, який створює її дійсне зображення. Це зображення додатково збільшується окуляром 11, реєструється кольоровою ПЗЗ-камерою з RGB кольоровими фільтрами і зберігається у комп'ютері. Фільтр 10 відрізає залишки лазерного випромінення на довжині хвилі 800 нм. Оскільки часовий інтервал між імпульсом накачки і імпульсом підсвітки може змінюватися за допомогою лінії затримки і встановлюватися з точністю близько 5 фс, останнє дозволяє реєструвати миттєві мікрофотографії динаміки розвитку процесу взаємодії фемтосекундного лазерного випромінення з матеріалом з часовим розділенням близько 200 фс у діапазоні часових затримок з моменту дії імпульсу збудження від 0 до 1,5 нс. Дослідні зразки 7 виготовлялись з оптичного скла, плавленого кварцу і сапфіру і розміщались на мікрометричному столику. Після кожного лазерного імпульсу положення зразка зміщувалося на 50 мкм таким чином, щоб наступний імпульс з іншою часовою затримкою припадав на нову неушкоджену ділянку зразка.

Зупинимось на деяких технічних особливостях схеми. Однією з відмінностей створеної установки від подібних [19] є використання білого суперконтинууму у якості зондувального світла. Перевагою цього підходу, окрім кращої якості зображення, вільного від характерної для лазерного випромінення спекл-структури, є те, що виміри динаміки поглинання і розсіяння здійснюються одночасно на трьох довжинах хвиль. Це сприяє одержанню додаткової інформації про густину зарядів лазерно-індукованої плазми.

Для реєстрації мікрозображень у світлі білого суперконтинууму важливим є ефект «чирпа», тобто різного часу розповсюдження «синьої» і «червоної» компонент смуги суперконтинууму внаслідок дисперсії матеріалу. Цей ефект вже обговорювався вище стосовно методики часороздільної люмінесцентної спектроскопії. Вплив «чирпа», як вже відмічалось, накладає певні вимоги при розробці оптичних схем, зокрема, змушує позбавлятися від прохідних оптичних елементів, або хоча би мінімізувати їх товщину. З цією метою, фокусування випромінення здійснюється за допомогою еліптичних дзеркал. Після того, як світло підсвітки проходить через фокальну область взаємодії, ефект «чирпа» вже не призводить до погіршення часового розділення. За нашими оцінками вклад «чирпа» в часове розділення системи для створеної нами методики не перевищує 65 фс.

На рисунках 12 і 13 наведено мікрофотографії, які ілюструють приклади взаємодій фемтосекундного лазерного імпульсу з прозорими матеріалами при різних часових затримках.

Із наведених прикладів видно, що при часових затримках до пікосекунд в зображенні домінує сильне поглинання випромінення

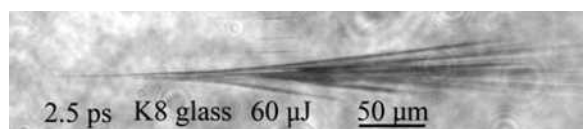


Рис. 12. Тіньова мікрофотографія фемтосекундного лазерного пробою у оптичному склі К8 при затримці 2,5 пс від проходження лазерного імпульсу. На ній чітко проявляється філаментация лазерного променя при його фокусуванні.

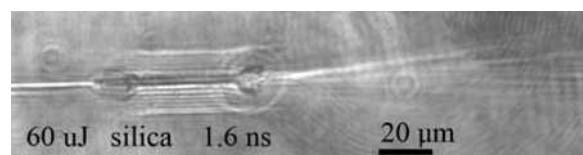


Рис. 13. Тіньова мікрофотографія фемтосекундного лазерного пробою у плавленому кварці при затримці 1,6 нс від проходження лазерного імпульсу.

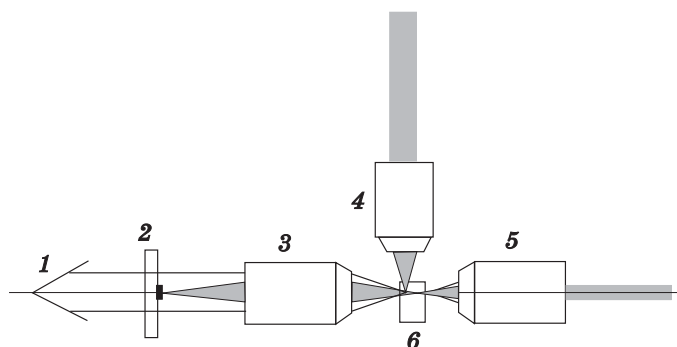


Рис. 14. Принцип часороздільної мікроскопії «темного поля» розсіяного світла у поперечній конфігурації: 1 — вхід на систему відображення з ПЗЗ-камерою; 2 — прозора підкладка з екраном для нерозсіяного світла; 3 — мікрооб'єктив; 4 — об'єктив накачки; 5 — об'єктив підсвітки; 6 — зразок.

філаментованою плазмою. При затримках уже в наносекундному часовому діапазоні зображення змінюється внаслідок варіацій показника заломлення у філаментах і прояву ударної хвилі, яка, як видно, має циліндричну форму.

Зображена на рис. 11 методика дозволяє реєструвати, здебільшого, індуквані зміни показника поглинання матеріалу і тільки в деякій мірі — показника заломлення.

Для реєстрації малих змін показника заломлення, що є важливими при створенні хвильоводних мікроструктур, нами розроблено систему з використанням мікроскопії «темного поля». Фрагмент

цієї системи зображено на рис. 14.

Відмінним в цій схемі в порівнянні з зображеною на рис. 11 є те, що фокальні точки об'єктивів накачки і підсвітки в ній не співпадають. У тій точці, де об'єктивом 3 фокусується нерозсіяне світло підсвітки встановлено непрозорий екран, який розміщено на прозорім підложжі. Таким чином світло, яке розсіюється внаслідок неоднорідностей показника заломлення формує зображення, а нерозсіяне світло екранується. В результаті, неоднорідності показника заломлення проявляються як світлі ділянки на темному тлі.

Створені методики можуть з успіхом бути використані для дослідження явища «Кулонового вибуху» наночастинок [20], створенні довгоперіодичних Бреґгових ґраток в оптичних волокнах для прецизійних сенсорів [21], формуванні об'ємних трьохмірних мікрозображень у прозорих матеріялах [22], записі інформації високої щільності [23], тощо.

5. ПРИКЛАДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ШВИДКОПЛІННИХ ПРОЦЕСІВ В НАНОМАТЕРІЯЛАХ

5.1. Дослідження енергообміну між електронною і фононою підсистемами в острівцевих плівках міді

Авторами [24] методом «збудження–зондування» досліджувалося наведене пропускання плівок міді товщиною 20 нм у спектральній області 500–640 нм при збудженні імпульсами тривалістю $\tau_i \approx 120$ –180 фс і середньою енергією $E \approx 100$ мкДж. Вибір спектральної області досліджень зумовлений тим, що саме в цій області при енергії кванту $h\nu_{36} = 2,15$ еВ має місце перехід із «плаского» d -рівня валентної зони в область рівня Фермі [25]. Основний результат таких досліджень відображає рис. 15.

На ньому для трьох значень $h\nu_{36}$ в області резонансного переходу зображено часову зміну наведеного відносного пропускання (поглинання) світла мідними плівками. Видно, що час релаксації такого відгуку складає 1,8 пс, тобто через відмічений інтервал часу наведене поглинання ($-\Delta T/T$) зникає. Вказаний результат засвідчує про наступне. Опромінення поверхні мідної плівки фемтосекундними імпульсами великої інтенсивності порушує баланс між ефективними температурами електронної підсистеми і ґратки. Ефективну величину першої із них визначають швидкі процеси електрон-електронного розсіяння ($\sim 10^{-14}$ с). Остигання електронної температури після закінчення дії збуджуючого імпульсу здійснюється шляхом електрон-фононної взаємодії, ефективність якої для різних механізмів різна. Згідно роботи [26] швидкість такої релаксації $1/\tau_{\text{ред}}$ визначається параметром електрон-фононного зв'язку Λ і вихідною температурою електронної підсистеми T_e :

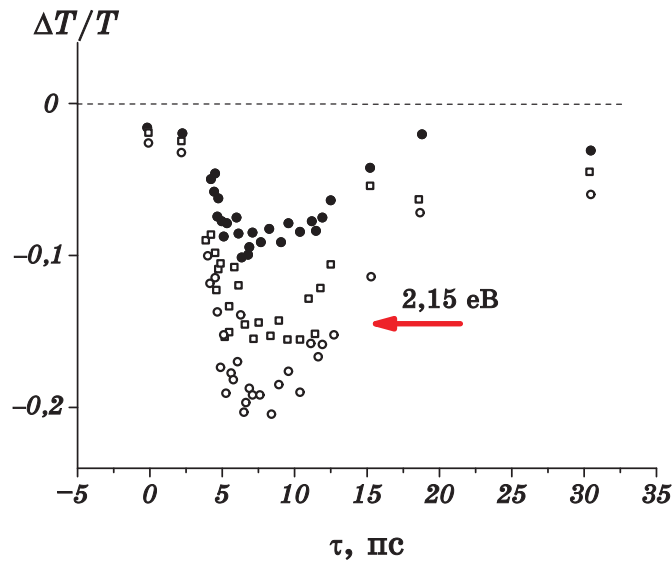


Рис. 15. Залежність відносного наведеного пропускання $\Delta T/T$ від часу затримки зондувального імпульсу в області переходу 2,15 еВ для мідної плівки товщиною 20 нм на скляній підкладці.

$$1/\tau_{\text{рел}} = 3\hbar\Lambda\langle\omega^2\rangle/\pi k_6 T_e. \quad (8)$$

За викладених вище експериментальних умов, виходячи з результатів рис. 15, одержують, що $1/\tau_{\text{рел}} \approx 1,8$ пс. Що стосується метод оцінки величини T_e , то їх існує декілька. В цитованій роботі [40] величина T_e визначається на основі максимальної амплітуди відгуку $\Delta T/T$, шляхом її перерахунку в різниці спектри дійсної і уявної частини діелектричної проникності $\Delta\varepsilon_1(E)$ і $\Delta\varepsilon_2(E)$. Основою прояву величини T_e в оптичному відгуку металів $\varepsilon(E)$ є розмиття функції розподілу електронів поблизу рівня Фермі E_F (зменшенні їх заселеності нижче E_F і збільшенні — вище E_F). В результаті при фотозбудженні зразків $\varepsilon(E)$ буде знакозмінною функцією з переходом в $\varepsilon = 0$ при $E = E_F$. Визначена з використанням цієї особливості, авторами [24] величина T_e становила $810 \pm 30^\circ\text{C}$.

В свою чергу експериментально встановлені значення $1/\tau_{\text{рел}}$ і T_e дозволили розрахувати, з використанням виразу (8), фундаментальну величину — параметр електрон-фононного зв'язку для мідної плівки, який становив $\Lambda = 27 \pm 4$ меВ. Запропоновану авторами експериментальну методу визначення $1/\tau_{\text{рел}}$, T_e , Λ можна розширити на ансамблі наночастинок з різними значеннями середнього розміру по різних ансамблях. Це відкриває шлях щодо прямого експериментального дослідження розмірної залежності величини Λ , що є одним із невирішених фундаментальних питань в проблемі релаксації

електронних збуджень в наноматеріях. Така задача значиться і в полі уваги колективу ЦККП «Лазерний фемтосекундний комплекс».

5.2. Виявлення «швидких» каналів релаксації електронних збуджень в напівпровідникових наночастинках

Серед багатьох інтересних результатів, одержаних в процесі вивчення особливостей взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів з напівпровідниковими наночастинками, зупинимось на приведених авторами [27]. На рисунку 16 зображено густину електронних станів $\rho(E)$ для напівпровідникових матеріалів різної розмірності: об'ємних (3D), двовимірних (2D), одновимірних (1D), квазиульвимірних (0D). Останні ще називають «квантовими точками» або «надатомами».

На відміну від усіх інших ситуацій залежність $\rho(E)$ для 0D структур строго дискретна, тобто атомовоподібна. Це відображається проявом в спектрах поглинання люмінесценції та збудження люмінесценції вузьких дискретних смуг випромінення. Прикладом цього можуть бути зображені на рис. 17 вузькі лінії, які проявляються в спектрах збудження люмінесценції наночастинок CdSe з каліброваним розміром ~ 2 нм [27].

З врахуванням квазидискретного характеру спектру в 0D структурах апріорі вважалось, що релаксація носіїв заряду із вищих збуджених станів носить повільний характер із-за того, що відстань між енергетичними рівнями частіше всього не відповідає енергії оптичних фононів, за участю яких реалізується швидка компонента релаксації. Так от, результат роботи [27] полягає в тому, що окрім вузьких ліній, які відображають компоненту з низькою швидкістю релаксації $V_{\text{рел}} \approx 0,2$ меВ/пс, в спектрах збудження фотолюмінесценції виявлено і широкий континуум (відділений від вузьких ліній енергетичним інтервалом ~ 50 меВ), в межах якого має місце надшвидка релаксація, $U_{\text{рел}} \approx 1,5$ еВ/пс.

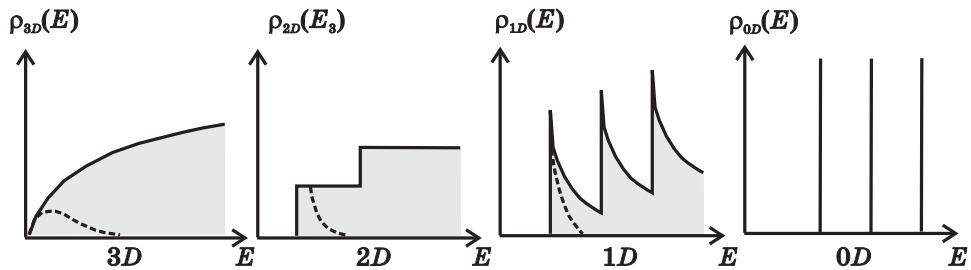


Рис. 16. Густина електронних станів в напівпровідниках як функція розмірності середовища D .

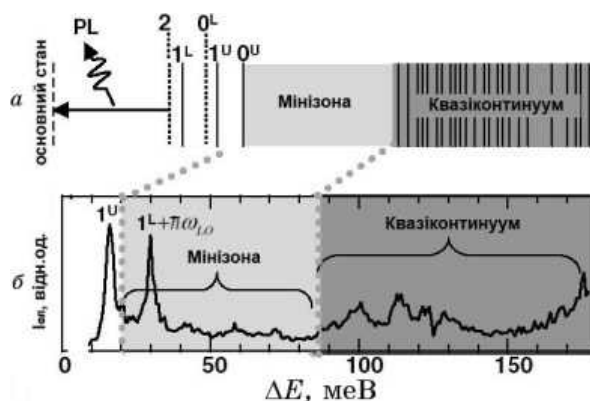


Рис. 17. Діаграма енергетичних станів (а) і відповідні їм низькотемпературні спектри збудження власної люмінесценції наночастинок CdSe каліброваних розмірів 2 нм (б).

Пояснення цього результату ведеться з позицій існування для таких структур високої щільності діркових станів і високою ймовірністю переходів між ними, див. енергетичну діаграму на рис. 17. Виявлення надшвидкої компоненти релаксації електронних збуджень в $0D$ структурах з квазидискретним характером їх енергетичного спектру змінює існуючі уявлення про кінетику електронних явищ в напівпровідникових наночастинках.

5.3. Фемтофізика вуглецевих наноструктур

Релаксація електронних збуджень у фуллеренах. Кінець ХХ століття був ознаменований відкриттям нових алотропних форм вуглецю, зокрема, фуллеренів і вуглецевих нанотрубок (рис. 18). Спільною особливістю їх будови є замкнутість поверхні, яка утворена шестикутниками і п'ятикутниками з атомами вуглецю в їх вершинах. Молекули фуллерену мають сферичну чи сфероїдальну форму. Зокрема, молекула C_{60} є найбільш сферично-симетричною із всіх відомих молекул (симетрія J_h).

Серед широкого спектру досліджень властивостей фуллеренів окремо виділяють проблему переносу заряду в такому високосиметричному утворенні. Судячи з порівняння результатів різних груп авторів єдиного погляду в цій проблемі ще не вироблено. З врахуванням цього звернемось до результатів кінетичних досліджень електронних процесів в C_{60} методами фемтосекундної часороздільчої спектроскопії («збудження–зондування»), проведених авторами [28]. Відрізняє їх дослідження від подібних, проведених іншими авторськими колективами те, що такі дослідження проведені в широкій спектральній області. Це дозволило авторам вперше виявити спект-

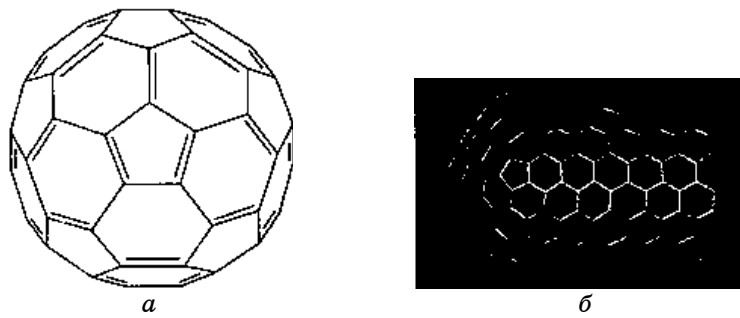


Рис. 18. Фрагменти структури: *a* — фуллерену; *б* — вуглецевої нанотрубки.

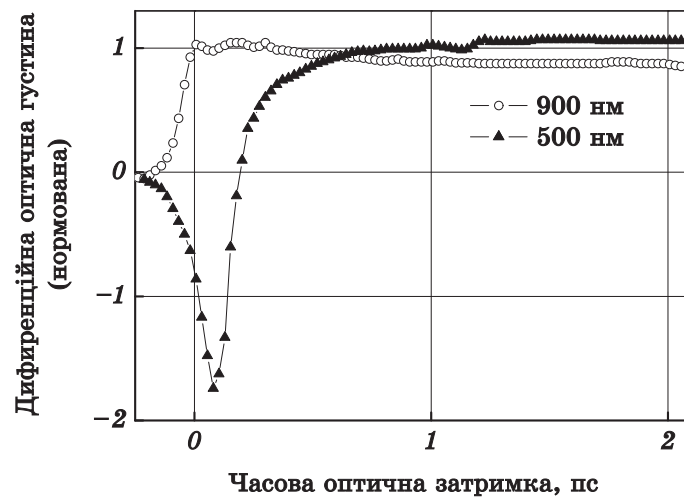


Рис. 19. Кінетики диференціального пропускання полос 500 нм і 900 нм в C^{60} , одержані методом ‘pump-probe’.

ральну залежність часу релаксації фотоіндукованого відгуку від довжини хвилі зондувального випромінення. Останнє пов’язане з вкладом в результуючий відгук сигналів від різних компонентів фотопродуктів, характер релаксації яких може відповідати одному і тому часовому інтервалу, але різному спектральному складу. Таким чином, авторами [28] виявлено 3 різних компоненти, які формують динаміку зміни відносного різницевого спектру $\Delta T/T(\tau_s)$ (рис. 19).

На основі одержаних результатів і їх аналізу цитованими авторами зроблено висновок про те, що при збудженні плівок C_{60} фемтосекундними імпульсами ($\tau_i \sim 100$ фс) на різних довжинах хвиль відбувається збудження молекул по різних каналах: утворення вільних електронів і «остовних» катіонів, що сприяє появі локальних

електричних полів в плівках C_{60} ; перехід нейтральних молекул C_{60} в збуджений стан. Очевидно, що найшвидші релаксаційні процеси протікають за участю вільних електронів. Визначено поріг рухливості, який розділяє області локалізованих і делокалізованих електронних станів і відповідає енергії $\sim 3,5$ еВ. Встановлено, що основними процесами, які формують кінетику електронів в C_{60} є наступні: захоплення електронів нейтральними молекулами C_{60} з утворенням відповідних аніонів; рекомбінація електронів пастковими центрами кисневого походження.

Особливості нелінійно-оптичного відгуку вуглецевих нанотрубок. Вуглецеві нанотрубки — яскраві приклади одномірних квантово-розмірних структур. Зазвичай відмічають дві особливості їх базових властивостей, пов'язаних з їх структурою: залежність типу провідності (металічна, напівпровідникова) від кута закрутки двомірного вуглецевого листа в одномірну трубку і їх високу механічну міцність, яка дозволяє сьогодні будувати амбіційні проекти створення з їх участю так званих ліфтів Земля–космічна станція (модуль Юнга вуглецевих плівок в кілька разів вищий аналогічного показника, властивого алмазам) [29]. Фрагмент структури вуглецевої трубки зображено на рис. 18, б.

В останні роки нагромаджено значну кількість результатів, які дозволяють розглядати такі матеріали і як перспективні нелінійно-оптичні середовища. Як вже повідомлялося, використання фемтосекундних імпульсів сприяє більш виразному прояву різних нелінійно-оптичних ефектів. Опираючись на результати авторів [30, 31] проілюструємо це на прикладі генерації другої і третьої гармоніки.

Як видно із виразів (11, 12), відповідні інтенсивності випромінювання тим вищі, чим коротша тривалість збуджуючого імпульсу τ_i , чим вища його інтенсивність I_p та більша відповідна нелінійна сприйнятливість $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$:

$$I_{2\omega} \sim |\chi^{(2)}|^2 \left(\frac{I_p(\tau)}{\tau_i} \right)^2; \quad (11)$$

$$I_{3\omega} \sim |\chi^{(3)}|^2 \left(\frac{I_p(\tau)}{\tau_i} \right)^3. \quad (12)$$

Досліджувані зразки представляли собою «снопи» нанотрубок напівпровідникової фази з середніми діаметрами ~ 30 нм. Окремі трубок в «снопі» мали середні розміри: діаметр 0,9–1,5 нм, довжина ~ 1 мкм і характеризувались різною симетрією, яка допускала можливість генерації як другої, так і третьої гармонік. Досліджувались спектральний склад, поляризаційні властивості, а також залежності ефективності генерації гармонік від інтенсивності збудження при досягненні передпробійних значень. Такі характерис-

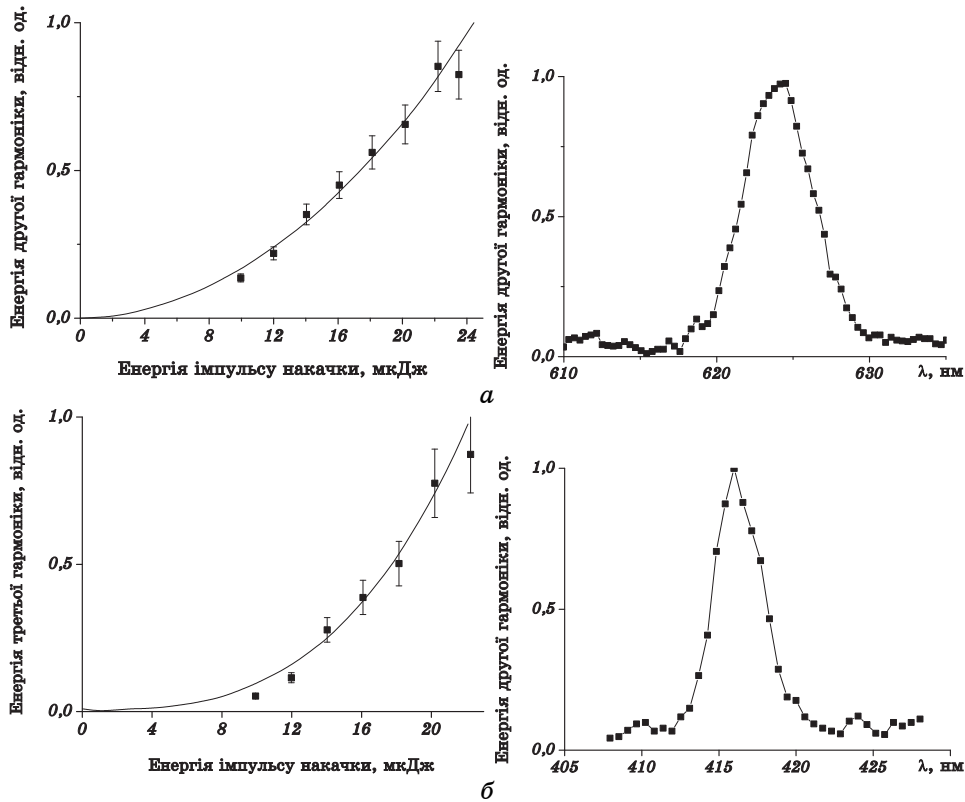


Рис. 20. Залежності ефективностей генерації другої (а) і третьої (б) гармонік хромфорстеритного фемтосекундного лазера від енергії імпульсу збудження. На вставках до рисунків зображено спектральний розподіл відповідного випромінення.

тики для другої і третьої гармонік наведено на рис. 20. Видно, що степеневі залежності $I_{2\omega, 3\omega} \sim I_{\omega}^n$ дійсно задовольняють відомому виразу $I_{\omega}^n \sim |\chi^{(n)}|^2 I_p^n$, де n — номер гармоніки.

Щодо природи нелінійності в напівпровідникових вуглецевих нанотрубках. В першу чергу її пов’язують з непараболічністю електронних зон. На рисунку 21 схематично зображена густина електронних станів з відображенням сингулярностей ван-Гова, що підтверджує сказане. Але є ще одна обставина, яка впливає із порівняння параметрів вищенаведеної енергетичної діаграми і енергії кванту фемтосекундного лазера. Для форстеритних фемтосекундних лазерів подвоєна енергія кванта випромінення може відповідати резонансному переходу, що сприяє високій ефективності двофотонного поглинання. Досягнення такого резонансу, до речі, регулюється зміною діаметра вуглецевих трубок.

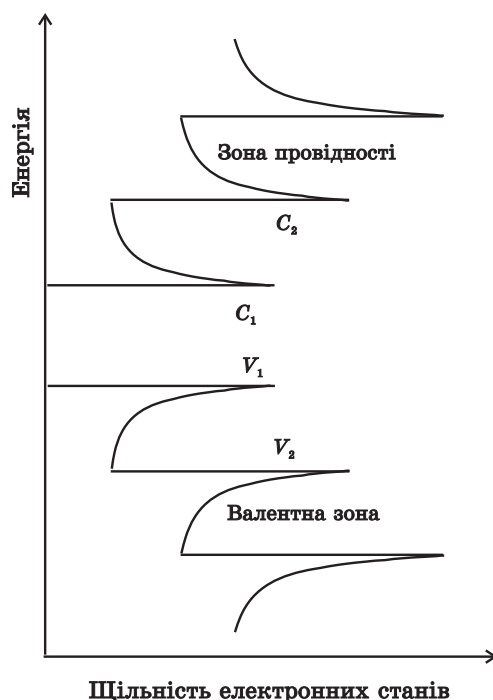


Рис. 21. Діаграма енергетичних станів електронних збуджень вуглецевих нанотрубок (V — валентні зони; C — зони провідності).

І ще про одне. Як вже відмічалось вище, при використанні широких спектральних імпульсів, якими є імпульси фемтосекундної тривалості, виникають проблеми з умовами фазового синхронізму, які є визначальними для процесів генерації гармонік. Проблему поглиблює ще й розкид по розмірах і формі, а часом і структурній будові таких матеріалів. Але існує і фактор, який сприяє досягненню умов фазового синхронізму. Він зумовлений процесами багатократного розсіяння світла в таких матеріалах, про що вже йшлося. З врахуванням цього в останні роки зароджується нова стратегія створення високоефективних нелінійно-оптичних матеріалів на основі напівпровідникових нанокомпозитів, інкорпорованих в плівкові матриці, очікуваними перевагами яких будуть вища ефективність, керованість параметрами випромінення, дешевина [6, 32, 33].

Вища ефективність проявів нелінійно-оптичних ефектів в таких нелінійно-оптичних матеріалах нового типу (порошкові композити, оптоволокно) зумовлена зростанням часу та довжини взаємодії Е/М-поля з нелінійним середовищем, зокрема внаслідок багаторазового розсіяння фотонів в такому нелінійному середовищі, що розсіює світло.

6. ЗАКЛЮЧЕННЯ

Робота присвячена опису нових методичних можливостей для дослідження наноструктур, які з'явилися в НАН України з введенням в дію широкодіапазонного лазерного фемтосекундного комплексу та створених власними силами вимірвальних методик, які роблять такий комплекс унікальним і таким, що відповідає світовим стандартам. Ми сподіваємось, що представлений огляд буде корисним для всіх фахівців, які свої наукові інтереси пов'язують з новим перспективним напрямком, який тільки зароджується — фемтофотонікою наноструктур.

Автори висловлюють щире подяку Президії НАН України, дирекції Інституту фізики НАН України, а також всім тим, хто вніс свій посильний вклад у введення в дію цього унікального комплексу. Роботу виконано за підтримки проекту УНТЦ № 3745.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **100**, No. 31: 12701 (1996).
2. С. А. Ахманов, В. Э. Гусев, *УФН*, **162**: 3 (1992).
3. П. Г. Крюков, *КЭ*, **31**, № 2: 95 (2001).
4. С. Н. Багаев, С. М. Аракелян, *КЭ*, **70**, № 3: 319 (2006).
5. С. Н. Багаев, В. П. Чеботаев, *УФН*, **148**: 143 (1986).
6. А. А. Иванов, М. В. Алфимов, А. М. Желтиков, *УФН*, **174**, № 7: 743 (2004).
7. Й. Херман, Б. Вильгельми, *Лазеры сверхкоротких световых импульсов* (Москва: Мир: 1986).
8. С. А. Ахманов, В. А. Выслоух, А. С. Чиркин, *Оптика фемтосекундных лазерных импульсов* (Москва: Наука: 1988).
9. *Сверхкороткие световые импульсы* (Москва: Мир: 1981).
10. О. Звелто, *Принципы лазеров* (Москва: Мир: 1984).
11. Б. А. Лендъел, *Лазеры* (Москва: Мир: 1964).
12. L. E. Hargrave, R. I. Fork, and V. A. Pollak, *Appl. Phys. Lett.*, **5**: 4 (1964).
13. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики* (Москва: Наука: 1989).
14. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, Р. В. Хохлов, *УФН*, **93**: 19 (1967).
15. D. E. Spense, P. N. Kean, and W. Sibbet, *Optics Lett.*, **16**: 42 (1991).
16. І. В. Блонський, М. С. Бродин, А. П. Шпак, *УФЖ*, **3**, № 2: 93 (2006).
17. О. М. Саркисов, *КЭ*, **70**, № 3: 412 (2006).
18. V. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch, *Appl. Phys. B*, **76**: 809 (2003).
19. C. V. Schaffer, N. Nishimura et al., *Optic Express*, **10**, No. 3: 196 (2002).
20. В. Е. Груздев, В. Л. Комоков, Пржибельский и др., *Оптический журнал*, **73**, № 6: 15 (2006).
21. A. Soubir, L. Shah et al., *Appl. Phys.*, **A77**: 311 (2003).
22. А. А. Маненков, *КЭ*, **33**, № 7: 639 (2003).
23. С. М. Климентов, Т. В. Кононенко, П. А. Пивоваров и др., *КЭ*, **31**, № 5: 378 (2001).
24. В. В. Головлев, Ю. А. Матвеец, А. М. Санов и др., *Письма в ЖЭТФ*, **55**, № 8:

- 441 (1992).
25. R. Rosei, D. W. Lynch, *Phys. Rev. B*, **5**: 3883 (1972).
 26. P. B. Allen, *Phys. Rev. Letts.*, **56**: 1460 (1987).
 27. Han Htoom, P. Cox, and V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 18: 187402-1 (2004).
 28. Д. Буше, С. А. Коваленко, Ю. А. Матвеец и др., *Изв. РАН. Сер. физ.*, **62**, № 2: 237 (1998).
 29. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press: 1998).
 30. Д. А. Акимов, М. В. Алфимов, С. О. Коноров и др., *ЖЭТФ*, **125**, № 2: 247 (2004).
 31. G. Stepanyan, *Phys. Rev. A*, **60**: R777 (1999).