

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ**  
**ИНСТИТУТ**  
*имени*  
*П.Н.Лебедева*



**Ф И А Н**

**ПРЕПРИНТ**

**27**

**В.С. ГОРЕЛИК, П.П. СВЕРБИЛЬ,  
А.Б. ФАДЮШИН, В.В. ВАСИЛЬЕВ**

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ЛАЗЕР  
ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА КАК ИСТОЧНИК  
ВОЗБУЖДЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

**МОСКВА 2003**

## Аннотация

Исследована возможность применения полупроводниковых лазеров видимого диапазона в качестве источников возбуждающего излучения для спектроскопии комбинационного рассеяния света. Создана экспериментальная установка для наблюдения спектров комбинационного рассеяния света, возбуждаемых полупроводниковым лазером с длиной волны генерации 640 нм, в поликристаллах диэлектриков и широкозонных полупроводников. Реализованы условия, при которых спектральная ширина линии генерации полупроводникового лазера составила не более  $10^{-3}$  см<sup>-1</sup> в непрерывном режиме при мощности 10 мВт. Проведено сопоставление характеристик различных типов источников возбуждающего излучения в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Изложены результаты исследований характерных спектров комбинационного рассеяния света, возбуждаемых полупроводниковым лазером в поликристаллической сере.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 02-02-16221.

## 1. Введение

В элементарном процессе комбинационного рассеяния света происходит неупругое взаимодействие, в результате которого энергия фотонов рассеянного света отличается от энергии падающих на вещество фотонов возбуждающего излучения на величину энергии колебательных квантов вещества. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния являются характеристическими («отпечатками пальцев») для каждого вещества и позволяют получать информацию о структуре энергетических уровней материальной среды в инфракрасной области спектра.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света в настоящее время широко используется для исследований колебательных спектров молекул и кристаллов. Одной из главных проблем спектроскопии КР является малая интенсивность такого рассеяния в сочетании со значительной интенсивностью рассеяния на частоте возбуждающего излучения. Это затрудняет получение спектров КР, особенно в области частот вблизи возбуждающей линии.

В первых экспериментах по неупругому рассеянию света [1] в качестве источника возбуждающего излучения использовался прошедший через фильтры солнечный свет. Наблюдение рассеянного излучения проводилось визуально с использованием светофильтров для выделения нужного спектрального диапазона. В дальнейших экспериментах для возбуждения спектров рассеяния применялись ртутные лампы, а регистрация таких спектров производилась фотографическим способом.

Принципиальное изменение ситуации с источниками излучения произошло с изобретением лазеров в 1960 году. Из-за высокой степени монохроматичности излучения такие источники света имеют существенные преимущества для возбуждения спектров КР по сравнению с источниками, дающими спонтанное излучение. В связи с этим уже в начале 60-х годов

прошлого столетия появились первые работы по спектроскопии КР, в которых в качестве источника возбуждающего излучения был применён импульсный рубиновый лазер [2, 3]. Кроме высокой степени монохроматичности, лазеры характеризуются малой расходимостью излучения, что обеспечивает возможность фокусировки этого излучения в малый объём. Таким образом, оказывается возможным исследовать малые количества веществ (примерно в  $10^8$ - $10^{10}$  раз меньше, чем без использования лазерных источников). Использование лазеров позволило также решить проблемы, связанные со светом от посторонних источников, так как мощность излучения, сосредоточенная в линии излучения лазера, существенно превосходила мощность посторонних засветок в этом же интервале частот. Возможность выбора длины волны лазерного излучения позволила найти решения проблем, связанных с флуоресценцией и поглощением возбуждающего излучения в исследуемых образцах.

В 70-х годах основными источниками возбуждающего излучения в приборах спектроскопии КР являлись газоразрядные лазеры: гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения  $\lambda=632,8$  нм и аргоновый лазер с линиями излучения 488,0 и 514,5 нм.

Авторы работы [4] впервые применили в спектроскопии КР непрерывные твердотельные Nd:YAG лазеры с длиной волны 1064 нм, что позволило значительно снизить уровень флуоресценции окрашенных образцов. Твердотельный лазер характеризуется более высоким КПД ( $\approx 1\%$ ) по сравнению с непрерывными гелий-неоновыми и аргоновыми лазерами. Это обеспечивает возможность изготовления твердотельных лазеров в виде компактных приборов.

Однако использование инфракрасного излучения для спектроскопии КР имеет ряд неудобств, связанных с падением чувствительности детекторов в инфракрасном диапазоне по сравнению с видимой областью спектра,

необходимостью использования визуализаторов излучения при юстировке оптики и т.д. Применение нелинейных кристаллов для удвоения частоты лазерного излучения с целью перевода его в видимую область спектра ( $\lambda=0,532$  мкм) также имеет свои недостатки, связанные, в частности, с необходимостью точной ориентации нелинейного кристалла, его деградацией под действием лазерного излучения, недостаточно высоким коэффициентом нелинейно-оптического преобразования в кристалле при непрерывном режиме генерации.

Новым видом источников для возбуждения спектров КР стали импульсно-периодические лазеры на парах металлов [6]. В частности, наиболее широко используемыми в этой области стали лазеры на парах меди ( $\lambda=510,6$  нм и  $578,2$  нм) и лазеры на парах золота ( $\lambda=627,1$  нм). Такие лазеры работают в импульсно-периодическом режиме с высокой частотой повторения и имеют сравнительно высокий КПД (порядка 0,1%). Обычно средняя мощность генерации для этого типа лазеров составляет 1-10 Вт. Эти лазеры имеют существенные преимущества для спектроскопии КР по сравнению с непрерывными гелий-неоновыми лазерами (мощность 1-10 мВт) и аргоновыми лазерами (мощность 0,1-1 Вт) в связи с очень низким КПД последних. В частности, при работе аргонового лазера в режиме, соответствующем мощности излучения 0,1 Вт потребляемая электрическая мощность составляет около 10 кВт, а расход проточной воды на охлаждение лазера составляет около 10 л/мин. Однако следует отметить, что лазеры на парах меди до сих пор являются недостаточно освоенными промышленностью в связи с необходимостью использования в них высоких импульсных напряжений и высокой температуры активной среды (около  $2000^{\circ}\text{C}$ ).

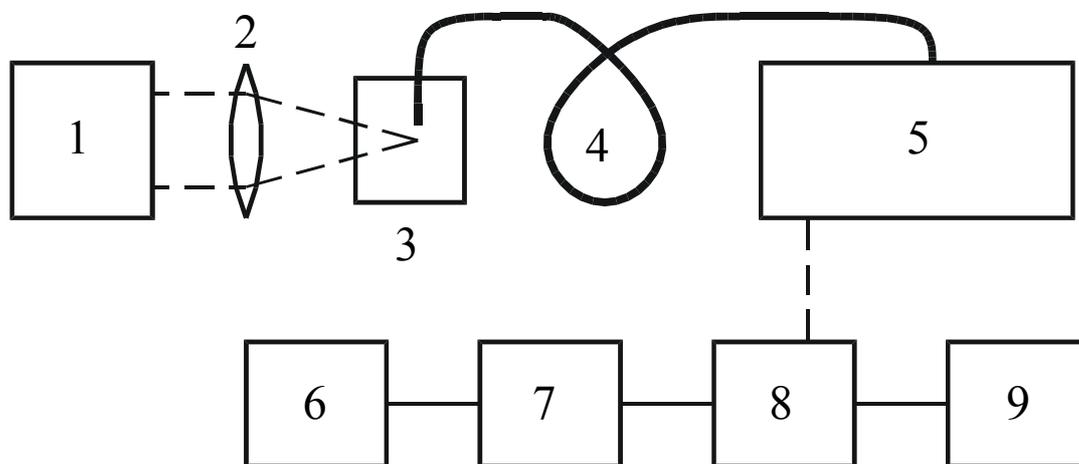
В последнее десятилетие появились компактные и надёжные полупроводниковые лазеры (ПЛ) видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Такие лазеры удачно сочетают в себе целый ряд положительных

качеств: они характеризуются высокой эффективностью преобразования электрической энергии в энергию когерентного излучения (до 90%), малыми габаритами и массой, возможностью изменения длины волны излучения в широком диапазоне (на 10-20 нм), высокой монохроматичностью.

Такие свойства полупроводниковых лазеров делают их привлекательными для использования в качестве источников возбуждающего излучения в спектроскопии КР. В связи с этим в нашей работе ставилась задача установить возможность применения полупроводниковых лазеров видимого диапазона для возбуждения спектров КР, а также особенности их использования в этой области.

## 2. Методика эксперимента

Нами был поставлен эксперимент по применению полупроводникового лазера в качестве источника возбуждающего излучения в спектроскопии КР. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.



**Рис.1.** Схема экспериментальной установки: 1– полупроводниковый лазер, 2 – линза, 3 – кювета с веществом, 4 – оптическое волокно, 5 – монохроматор, 6 – компьютер, 7 – усилитель, 8 – фотоумножитель, 9 – блок питания ФЭУ.

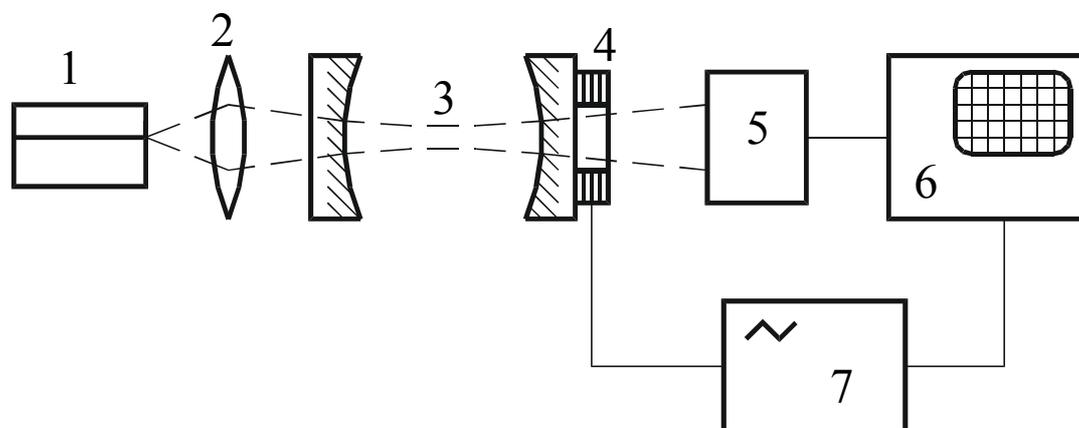
В качестве источника излучения был использован полупроводниковый лазер с собственным резонатором (т.е. зеркалами резонатора являлись грани

самого полупроводникового кристалла), генерировавший излучение с длиной волны  $\lambda=640$  нм при мощности около 5 мВт. Излучение лазера фокусировалось линзой (2) на входное окно кюветы (3) с исследуемым веществом. Рассеянное излучение выводилось из кюветы через оптическое волокно (4) и попадало на вход одинарного монохроматора (5) типа МСД-2. Измерение спектральной мощности рассеянного излучения проводилось с помощью фотоумножителя ФЭУ-106 (8), работавшего в режиме счёта фотонов, усилителя-формирователя (7) и компьютера (6). Вместо кюветы (3) также возможно применение световодной кюветы. Применение световодов для вывода из образца рассеянного излучения позволяет упростить схему эксперимента и осуществить эффективный сбор рассеянного излучения образца.

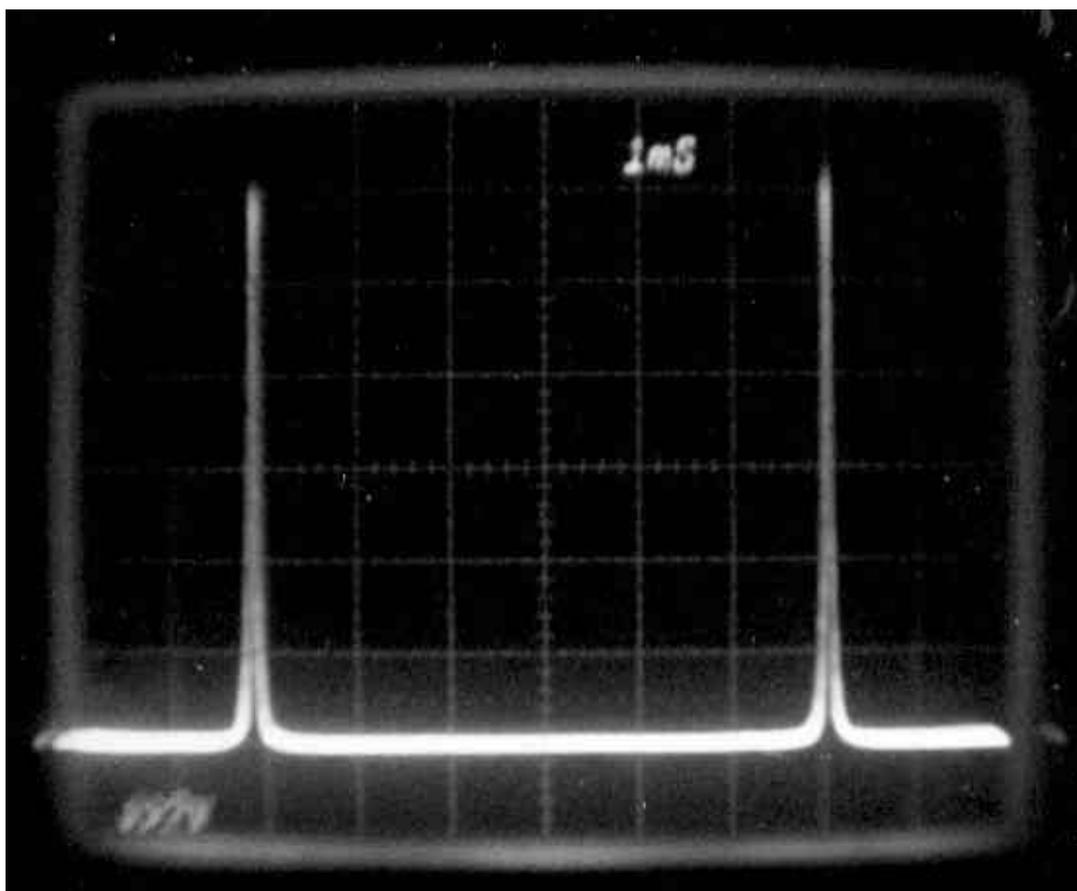
Чтобы обеспечить устойчивость режима генерации ПЛ и устранить дрейф частоты излучения, относительные флуктуации тока накачки не превышали  $10^{-4}$ , а флуктуации температуры активной среды были менее  $0,01^\circ\text{C}$ . Тем самым достигалась стабильность частоты излучения порядка  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Заметим, что характерная ширина линий КР в конденсированных средах составляет  $1-10 \text{ см}^{-1}$ .

Ширина линии генерации (ШЛГ) лазера измерялась с помощью сканирующего конфокального интерферометра Фабри-Перо (рис. 2). Сигнал прошедшего через интерферометр излучения записывался как функция расстояния между зеркалами интерферометра. Это расстояние варьировалось пьезокерамикой относительно номинального значения  $L=39$  мм на величину порядка  $\Delta L=1$  мкм. При этом наблюдалась (смотри рис. 3) характерная периодическая картина пиков пропускания интерферометра, соответствующая области свободной дисперсии интерферометра  $c/4L=1,92$  ГГц (изменением базы интерферометра при сканировании можно пренебречь). Ширина наблюдаемых резонансов пропускания определяется аппаратной функцией

интерферометра и шириной линии генерации ПЛ, что позволяет в нашем случае оценить ШЛГ лазера как не превышающую 40 МГц (около  $0,001 \text{ см}^{-1}$ ).



**Рис.2.** Схема измерения ШЛГ лазера с помощью сканирующего интерферометра Фабри-Перо. 1 – полупроводниковый лазер; 2 – объектив; 3 – конфокальный интерферометр; 4 – пьезокерамика; 5 – фотодиод; 6 – осциллограф; 7 – генератор пилообразного напряжения.



**Рис. 3.** Спектр излучения полупроводникового лазера с собственным резонатором после сканирующего интерферометра Фабри-Перо (расстояние между пиками пропускания 1,92 ГГц).

С ростом температуры ПЛ максимум линии усиления активной среды смещается в длинноволновую область, а оптическая длина лазерного резонатора увеличивается. При этом максимум линии усиления смещается по частоте в несколько раз быстрее, чем мода лазерного резонатора. Это приводит к скачкообразному характеру перестройки частоты генерации с температурой. В промежутках температур, ограниченных, как правило, несколькими десятками градуса, происходит плавное смещение частоты генерации, которая затем из-за ее относительной расстройки с максимумом усиления резко переключается на другую продольную моду резонатора. Эти скачки по продольным модам с интервалом порядка  $1 \text{ \AA}$  и средним температурным коэффициентом около  $1,5 \text{ \AA}/^\circ\text{C}$  позволяют грубо настраивать лазер на нужную длину волны. При условии, что изменение температуры не сопровождается переключением мод, температурная зависимость частоты излучения имеет вид:

$$\omega = \frac{N\pi c}{nl(1 + \alpha(T - 293))} \quad , \quad (1)$$

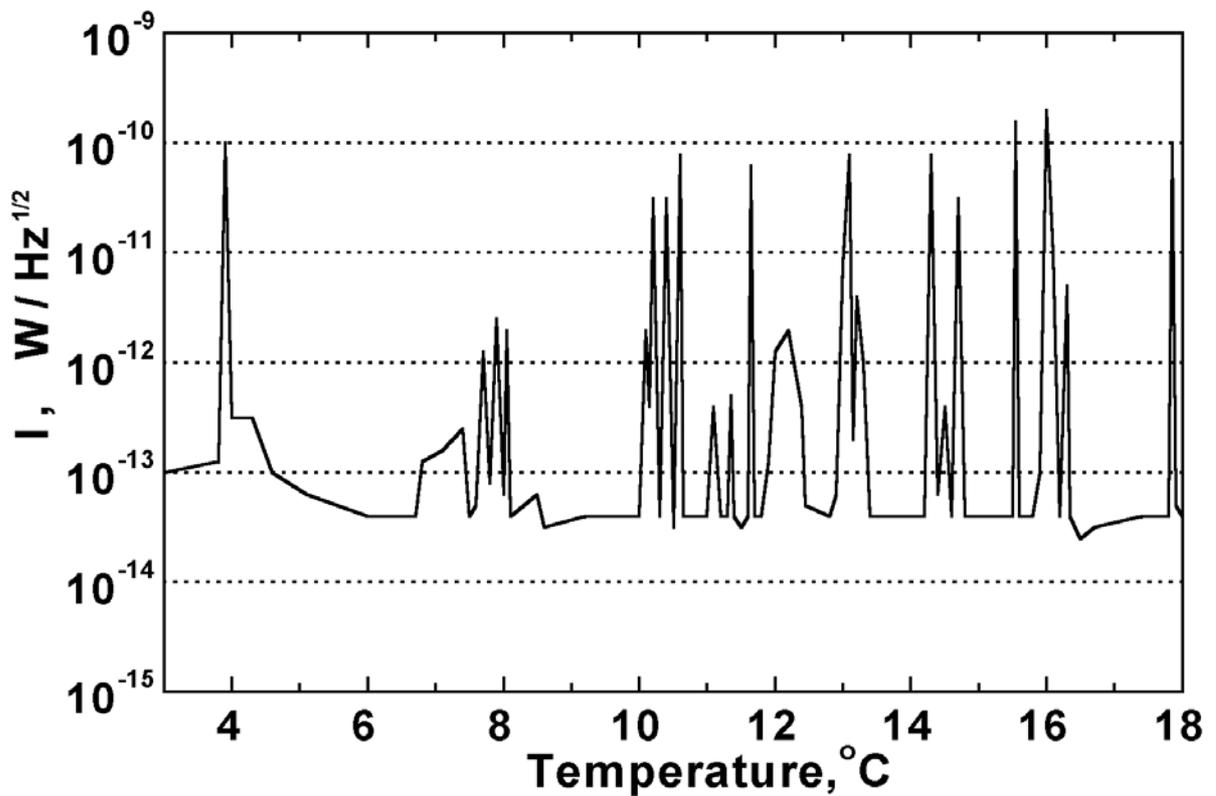
где  $\omega$  – частота излучения,  $N$  – номер моды резонатора,  $n$  – показатель преломления активной среды при инверсии населённостей (3–5),  $l$  – длина активной среды (обычно 200–1000 мкм) при 293К,  $\alpha$  – коэффициент расширения материала активной среды,  $T$  – температура в К. Таким образом, сдвиг частоты  $\Delta\omega$ , связанный с изменением температуры, представляется в виде:

$$\Delta\omega \approx -\omega\alpha\Delta T \quad . \quad (2)$$

Из (2) следует, что частота  $\omega$  сильно зависит от температуры.

Регистрация слабых сигналов значительно затруднена при повышенном амплитудном шуме лазера. На рис. 4 показана зависимость спектральной плотности флуктуаций мощности излучения полупроводникового лазера от температуры активной среды. Из этого рисунка видно, что на шкале

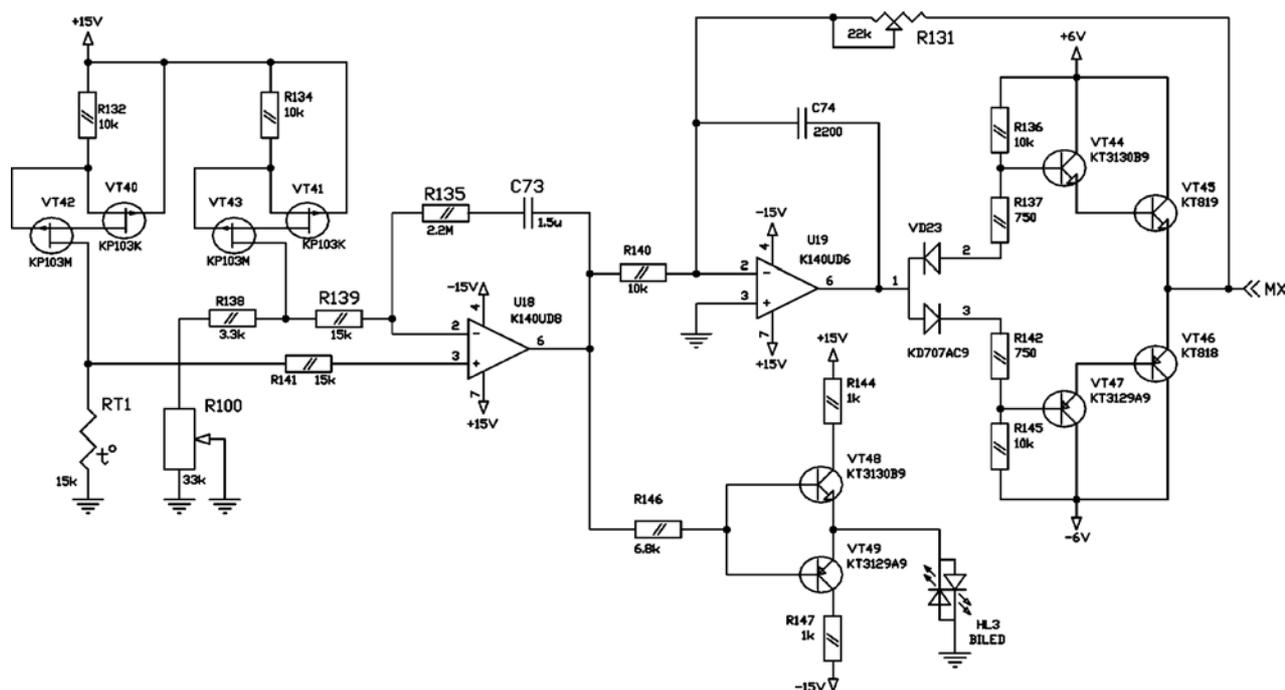
температур области с относительно малым уровнем флуктуаций интенсивности лазерного излучения, соответствующие режиму одночастотной генерации, чередуются со всплесками шума, связанными с переключением мод или переходом лазера в режим многомодовой генерации. Следовательно, при записи спектров КР температура ПЛ должна быть зафиксирована в одной из областей с низким уровнем шума.



**Рис. 4.** Спектральная плотность флуктуаций мощности излучения полупроводникового лазера на частоте 12 кГц в полосе регистрации 1 Гц в зависимости от температуры активной среды.

На рисунке 5 показана электронная схема, управлявшая в нашем эксперименте термоэлектрическим модулем (батареей элементов Пельтье), для удержания температуры полупроводникового лазера с необходимой точностью. Датчиком температуры полупроводникового кристалла лазера служил терморезистор RT1, расположенный на общем хладапроводе с

лазерным кристаллом. Для задания температуры кристалла использовался переменный резистор R100. Выходом схемы являлась точка МХ, между которой и общим проводом подключалась батарея элементов Пельтье с установленным на ней хладопроводом. Ключевыми элементами в настройке цепей термостабилизации являются резисторы R131, R135, R139 и конденсатор C73 (см. рис.5), определяющие постоянную времени и усиление в петле обратной связи.

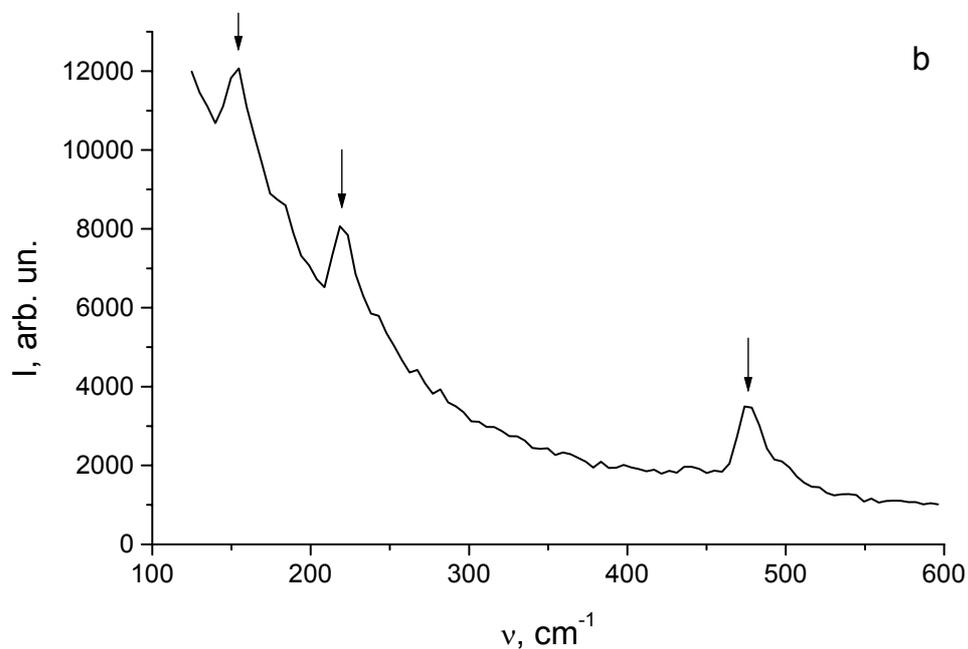
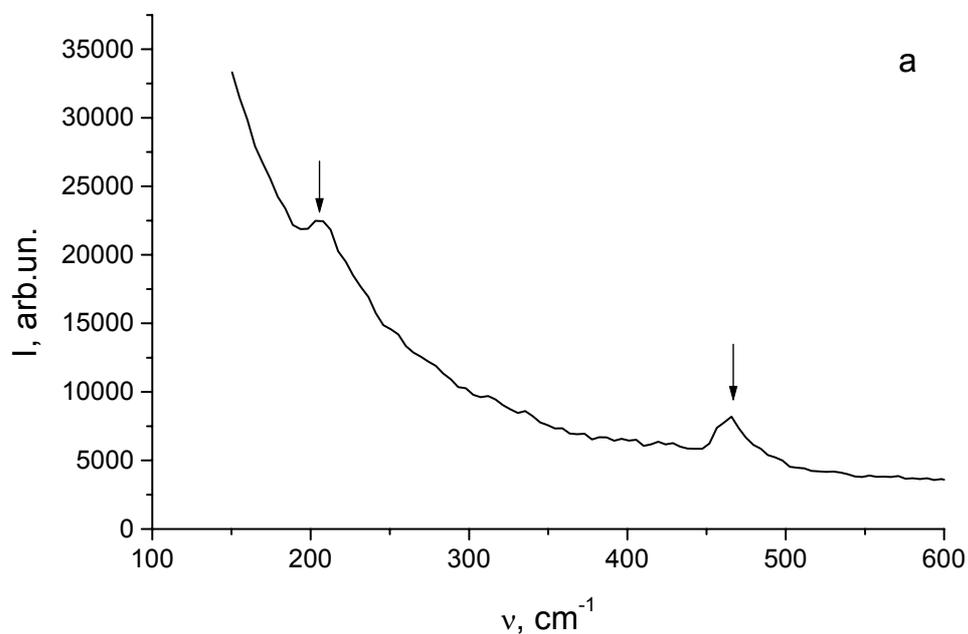


**Рис. 5.** Принципиальная электрическая схема блока термостабилизации полупроводникового лазера.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

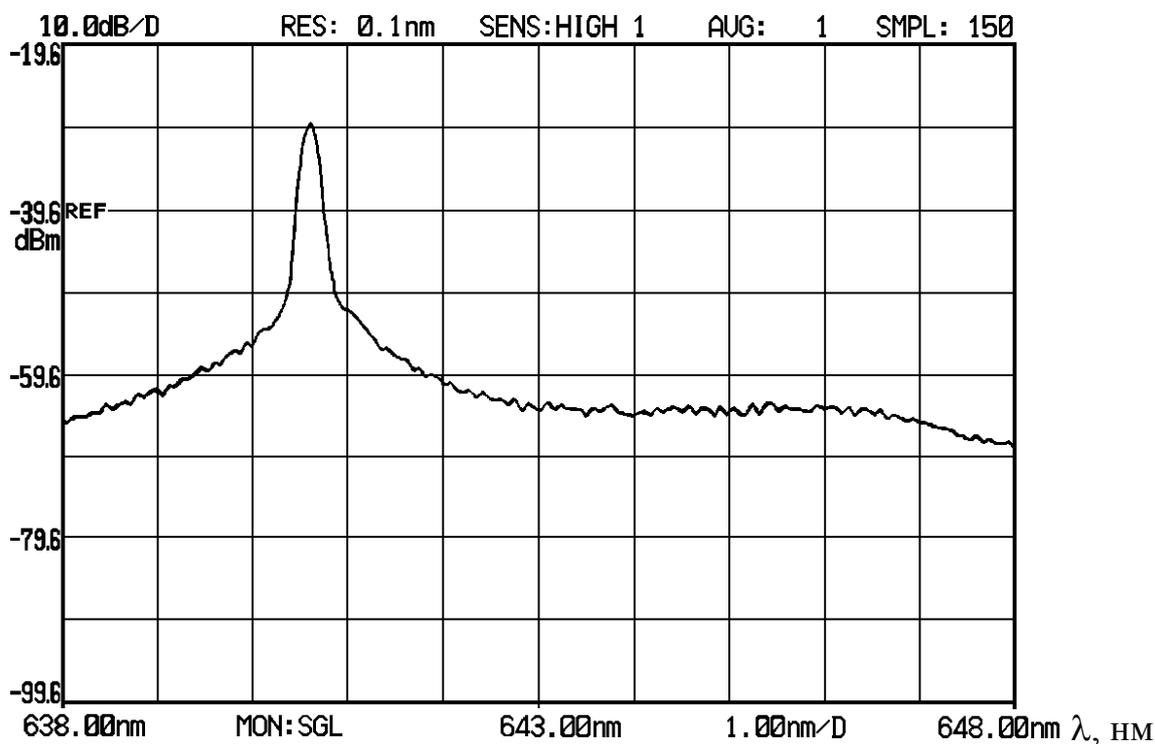
В качестве модельного объекта исследования для измерения спектров КР был использован поликристаллический порошок  $\alpha$ -серы (молекула  $S_8$ ). Полученный в результате проведённых экспериментов спектр КР поликристаллической серы приведён на рис.6а. В этом спектре достаточно чётко проявляются две свойственных  $\alpha$ -сере линии комбинационного рассеяния с частотами 219 и 474  $cm^{-1}$  (показаны стрелками). Для сравнения на рис.6б приведён спектр КР серы, полученный на той же экспериментальной

установке с использованием в качестве источника излучения гелий-неонового лазера мощностью 40 мВт. На этом спектре также видны линии КР 219 и 474  $\text{см}^{-1}$ ; кроме того, в низкочастотной области обнаруживается ещё один пик КР.



**Рис 6.** Спектр комбинационного рассеяния света на  $\alpha$ -сере при возбуждении полупроводниковым (а) и гелий-неоновым (б) лазерами. Стрелки соответствуют линиям КР.

При проведении эксперимента оказалось, что сигнал КР сравним с фоном спонтанного излучения лазера. Рис. 7 иллюстрирует вид спектра полупроводникового лазера, применявшегося в данной работе. Если в газовых лазерах основной вклад в ШЛГ дают технические флуктуации, приводя к гауссовой форме линии с быстро спадающими крыльями, то в полупроводниковом лазере ШЛГ определяется невысокой добротностью его резонатора. Поэтому спектр излучения ПЛ имеет лоренцеву форму с крыльями, простирающимися на несколько нанометров (рис.7).



**Рис.7.** Вид спектра излучения полупроводникового лазера, использовавшегося при записи спектров комбинационного рассеяния на рис.6 (по вертикальной оси отложена интенсивность излучения лазера в логарифмическом масштабе).

Установка интерференционного фильтра на выходе лазера перед исследуемым образцом с целью улучшения степени монохроматичности привела к существенному уменьшению интенсивности полезного сигнала. В таком режиме возбуждения надежная регистрация спектров КР оказалась возможной лишь для веществ, характеризующихся аномально высоким

значением эффективного сечения ( $10^{-26}$  см<sup>2</sup>). Для преодоления такой трудности в дальнейшем предполагается использовать многоходовую кювету. В такой кювете имеются диэлектрические зеркала, служащие резонатором для накопления излучения. При этом возбуждающее излучение вводится в кювету, а рассеянное выводится из неё с использованием световодов. Это должно уменьшить на порядок мощность падающего излучения, необходимую для наблюдения сигнала КР. Дальнейшего уменьшения интенсивности возбуждающего излучения, необходимой для наблюдения КР, можно достигнуть при переходе к лазерам с более короткой длиной волны, а также при использовании высокочувствительного многоэлементного фотоприемника вместо фотоумножителя.

Вместо интерференционного фильтра для подавления фона спонтанного излучения можно использовать дифракционную решетку. Увеличить отношение сигнала к фону можно также, используя тот факт, что спонтанное излучение является неполяризованным. Для этого можно установить между лазером и образцом поляризатор, ориентированный на максимум пропускания излучения лазера. Спонтанный фон может также быть уменьшен при применении селективной обратной оптической связи, когда часть выходного излучения попадает обратно в резонатор. Если полагать, что форма линии излучения лазера при этом остается лоренцевой, то степень снижения интенсивности в крыльях должна быть квадратичной по отношению к степени сужения линии генерации. Увеличение добротности резонатора лазера с помощью внешних частотно-селективных элементов (дифракционных решеток, высокодобротных интерферометров и эталонов) может снизить уровень фона спонтанного излучения на несколько порядков [8].

При анализе спектров КР большое значение имеет ширина линии возбуждающего излучения. С учетом того, что ширина линий спонтанного КР составляет  $1 - 10$  см<sup>-1</sup>, спектральная ширина линии возбуждающего излучения

должна быть меньше  $1 \text{ см}^{-1}$ . Так как используемый нами полупроводниковый лазер характеризуется шириной линии генерации менее  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , такой источник возбуждения может быть предпочтительнее других типов лазеров, особенно при анализе тонкой структуры спектров КР, наблюдаемой при низких температурах.

Как правило, одночастотные полупроводниковые лазеры имеют относительно небольшую мощность излучения (единицы – десятки милливатт), ограниченную порогом оптического разрушения граней полупроводникового кристалла. По этой же причине не удастся более чем в 2 – 3 раза увеличить пиковую мощность излучения за счёт применения импульсного режима генерации. Существенное увеличение площади сечения активной среды для уменьшения плотности мощности на торцах кристалла также невозможно, так как при увеличении поперечных размеров активной среды возникает генерация на других поперечных модах, что ухудшает спектральные характеристики излучения и устойчивость генерации.

Для реализации полупроводникового лазера большой мощности, как правило, используют линейку независимых лазеров, выполненных на одном кристалле. При этом возможно увеличение мощности более чем на порядок. Однако такие источники не могут быть использованы для спектроскопии КР, так как отдельные лазеры в такой линейке работают независимо и, генерируя на различных длинах волн, дают суммарный спектр излучения, состоящий из ряда пиков, распределённых по широкой полосе.

Существуют также полупроводниковые структуры типа МОРА (Master Oscillator – Power Amplifier), в которых ширина линии генерации задается маломощным опорным источником, излучение которого усиливается далее в области, имеющей форму рупора. Так как стабильность частоты излучения в этом случае определяется опорным генератором, то можно сделать выходную грань усилителя мощности с достаточно большой площадью, так что она не

будет разрушаться при высоких (более нескольких сотен милливатт) уровнях мощности.

Важное значение в эксперименте КР имеет вид используемого спектрального прибора. Как правило, спектральный анализ рассеянного излучения проводится с помощью двойных или тройных монохроматоров. Такие монохроматоры позволяют уменьшить интенсивность паразитного фона, возникающего за счет возбуждающей линии, до  $10^{10}$  раз при отстройке порядка нескольких обратных сантиметров от положения возбуждающей. Двойные и тройные монохроматоры характеризуются большими габаритами и потерями полезного излучения на многочисленных оптических элементах (зеркала и решетках). Для подавления паразитного фона от возбуждающей линии применяются голографические фильтры, которые позволяют осуществить фильтрацию рассеянного излучения в низкочастотной области.

Для регистрации сигнала КР в первых экспериментах использовалась фотоэмульсия. В дальнейшем для этой цели стали применяться фотоумножители. При этом квантовая эффективность фотокатодов составляет 10-20% в голубой и зелёной областях спектра, а в красной и инфракрасной – около 1%. Для уменьшения темнового тока применяется уменьшение размеров фотокатодов и охлаждение фотоумножителей. Процесс регистрации спектра КР в одноканальном режиме (с использованием фотоумножителей) оказывается достаточно длительным, так как при этом необходимо последовательное сканирование по всему спектральному диапазону с накоплением сигнала в каждой точке спектра.

В связи с этим в последнее время широко применяется метод многоканальной регистрации спектра КР с использованием спектрографа (полихроматора). В этом случае на выходе полихроматора устанавливается прибор, позволяющий регистрировать излучение одновременно в нескольких точках своей рабочей поверхности. Первыми приборами такого рода являлись

матрицы фотодиодов; в настоящее время для этой цели обычно используют приборы с зарядовой связью (ПЗС). Применение линеек ПЗС на выходе полихроматора позволяет за один период накопления сигнала получить информацию обо всём спектре рассеянного излучения. Таким образом, несмотря на то, что ПЗС линейки уступают по чувствительности фотоумножителям, а, следовательно, требуют большего времени накопления, удаётся получить выигрыш по общему времени снятия спектра, так как накопление проводится для всего спектра одновременно, а не повторяется во многих точках спектра, как при использовании фотоумножителей.

Подведение возбуждающего излучения к среде и отведение от неё рассеянного излучения через оптическое волокно [4] позволяет проводить спектральные исследования объектов, находящихся в труднодоступных местах.

#### **4. Заключение**

Выполненное исследование показало, что применение полупроводниковых лазеров видимого диапазона в спектроскопии КР позволяет создать новый тип анализатора для определения молекулярной структуры и состава конденсированных сред. В отличие от наиболее широко используемых в настоящее время в спектроскопии КР лазеров (аргонового, лазера на алюмоиттриевом гранате и др.) полупроводниковые лазеры характеризуются рекордно высоким коэффициентом полезного действия, малым энергопотреблением, малыми габаритами и возможностью сопряжения с оптическим волокном.

По сравнению с известными полупроводниковыми лазерами инфракрасного диапазона переход в видимую область спектра повышает интенсивность КР в соответствии с законом  $I \sim 1/\lambda^4$ . При этом повышается также чувствительность фотоприемников. В настоящее время интенсивно разрабатываются ПЛ более коротковолнового (зеленого и синего)

спектрального диапазона, и в дальнейшем представляет интерес их использование для задач спектроскопии КР.

Установленные в данной работе технические трудности, связанные с применением полупроводникового лазера как источника возбуждающего излучения в спектроскопии КР, могут быть преодолены на основе известных методов (применением голографических фильтров, многоэлементных приемников и др.).

### *Литература*

1. C.V. Raman and K.S. Khrishnan, The production of new radiations by light scattering, Proc. Roy. Soc. (London), **122** (1929) 23
2. S.P.S. Porto and D.L. Wood, Ruby optical maser as a Raman source, J. Opt. Soc. Am., **52** (1962) 251
3. Комбинационное рассеяние – 70 лет исследований / под ред. В.С. Горелика, ФИАН, М., 1998, с.18.
4. T. Hirschfeld and D.B. Chase, FT-Raman spectroscopy: development and justification, Appl. Spectrosc., **40** (1986) 133
5. S.M. Angel, T.F. Cooney, and H.T. Skinner, Applications of fiber optics in NIR Raman spectroscopy, in Modern Techniques in Raman Spectroscopy, J.J. Laserna (Ed.), Wiley, Chichester, 1996.
6. А.М. Агальцов, В.С. Горелик, М.М. Сущинский. Гиперкомбинационное рассеяние света в кристаллах, возбуждаемое лазером на парах меди. Оптика и спектроскопия, **58** (1985) 386
7. E.M.Belenov, V.L.Velichansky, A.S.Zibrov, V.V.Nikitin, V.A.Sautenkov, and A.V.Uskov, “Methods for narrowing the emission line of an injection laser”, *Sov.J.Quant.Electr.*, **13** (1983) 792
8. V.V.Vassiliev, V.L.Velichansky, V.S.Ilchenko, M.L.Gorodetsky, L.Hollberg, A.V.Yarovitsky, “Narrow-line-width diode laser with a high-Q microsphere resonator”, Opt.Comm., **158** (1998) 305