

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУР

© 2012 г. С.А. ДУБЯНСКИЙ

ОАО «РОСНАНО», г. Москва
e-mail: sergeydubyanskiy@rambler.ru

В настоящее время одним из наиболее перспективных и активно развивающихся направлений науки и технологии является исследование наноразмерных объектов и внедрение нанотехнологий во все большее количество практических приложений. Нанотехнологии применяются во многих отраслях народного хозяйства: электронной и химической промышленности, медицине и биотехнологии, авиационно-космической и оборонной отраслях, энергетике и других [1], [2].

Развитие нанотехнологий требует создания методик измерения параметров наноструктур. Оптические методы широко применяются в аттестованных стандартных методиках измерений [3]. Однако методы нелинейной оптики [4], обеспечивающие высокое разрешение при измерениях, в методиках не представлены. Целью настоящей работы является выявление применимости методов нелинейной оптики для диагностики состояния вещества в наноструктурах.

Среди наноматериалов значительный интерес представляют нанопористые вещества. Существует много типов пористых систем; как в различных образцах, так и в одном и том же образце отдельные поры могут сильно различаться как по форме, так и по размеру. В зависимости от размера пор меняются условия протекания таких важных с точки зрения практического применения процессов как адсорбция и конденсация вещества в нанопорах.

Так как поведение вещества в нанопорах сильно изменяется, большую практическую значимость представляет диагностика состояния вещества в условиях пористых структур различного диаметра, а также диагностика состояния самой пористой структуры. Как показано в ряде работ [5], наполнение пористой матрицы различными атмосферными примесями, адсорбируемыми на поверхности пор, существенно влияет на результаты диагностики состояния вещества, в частности, методами нелинейной оптики.

Одним из наиболее широко распространенных методов нелинейной спектроскопии, обеспечивающим высокое пространственное, временное и спектральное разрешение [6], [7], но недостаточно активно используемом для решения задач диагностики нанообъектов, является когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС). Методика КАРС открывает широкие возможности для измерения параметров материалов в различных фазовых состояниях, а также нанокompозитных материалов и других систем нанооптики.

В проведенном на базе Лаборатории твердотельных лазеров и когерентной спектроскопии кафедры Общей физики и волновых процессов Физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова эксперименте измерения выполнялись при комнатной ($T=20.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$) и околокритической ($T=30,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кр}=31,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах при давлениях вплоть до давления насыщения

Спектры двуокси углерода, измеренные в экспериментах с нанопористыми образцами, существенно отличаются от тех, что получены для свободного объема и имеют ярко выраженную двухкомпонентную структуру. С ростом относительного дав-

ления $p/p_{\text{нас}}$, где p – давление газа внутри кюветы, а $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенных паров при данной температуре, в структуре спектра становятся все более заметны два обособленных пика, отстоящие друг от друга на $1 - 2 \text{ см}^{-1}$.

Наличие двух обособленных пиков в структуре спектров двуокиси углерода в нанопористом стекле обусловлено существованием двух основных резонансных вкладов в спектр: от молекул, находящихся в газообразном состоянии, и от молекул внутри пор, находящихся в адсорбированном или конденсированном состоянии. При этом спектр вклада адсорбированных молекул смещен в область более низких частот и имеет большую ширину, чем спектр газа. Количество молекул, адсорбированных на стенках пор, растет по мере приближения давления газа к давлению насыщенных паров, что обуславливает увеличение интенсивности соответствующего пика.

Расчет показывает, что спектр вклада молекул, адсорбированных на стенках пор при $20,5 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении выше $0,963P_{\text{нас}}$ должен соответствовать спектру жидкой двуокиси углерода. Для пор с диаметром 7 нм аналогичное изменение спектра вклада адсорбированных молекул должно происходить при достижении соотношения $P_{\text{нас}} = 0,98P_{\text{нас}}$ (при $T=22,3 \text{ }^\circ\text{C}$).

При аппроксимации экспериментальных спектров CO_2 в обоих нанопористых образцах был выявлен газовый пик, а также второй спектральный пик, смещенный в область более низких частот и уширенный по сравнению со спектром газа. Второй пик соответствует вкладу в спектр молекул, находящихся в конденсированном состоянии (см. Рис. 1). Это согласуется с выводом о конденсации молекул двуокиси углерода в порах, сделанному на основе расчетов по формуле Кельвина.

Дополнительная неоднородность, проявляющаяся на крыльях спектров, может быть связана с неравномерным распределением пор по диаметрам и выявление ее природы выходит за рамки данной работы.

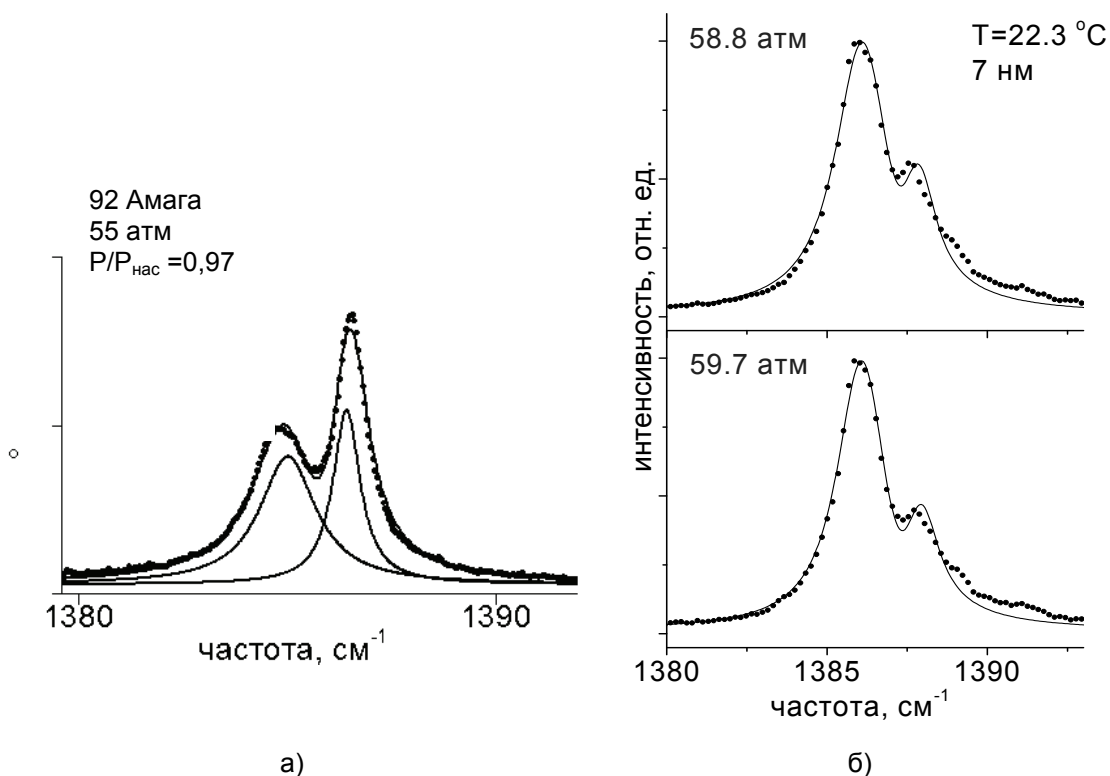


Рис. 1. Пример аппроксимации спектра двуокиси углерода в нанопористом стекле с диаметром пор 4 нм при $T=20,5 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P/P_{\text{нас}}=0,97$ с учетом двухкомпонентной модели (приведены спектры в газообразной и жидкой фазе) (а). КАРС-спектры Q-полосы 1388 см^{-1} двуокиси углерода, измеренные при давлениях, близких к значению давления насыщения в экспериментах с нанопористым образцом с диаметром пор 7 нм при $22,3 \text{ }^\circ\text{C}$ и аппроксимация спектра с учетом двухкомпонентной модели (б).

Относительное давление $P/P_{\text{нас}} \sim 0.96$ или меньше слишком мало для конденсации двуокиси углерода в порах диаметром 4 нм при $T=20,5^\circ\text{C}$. В связи с этим подгонка спектра, основанная на предположении о наличии жидкостного и газового пиков, перестает давать хорошее соответствие с экспериментом. Ширина второго (низкочастотного) пика при свободном варьировании оказалась больше, чем ширина спектра в жидкости. Таким образом, второй пик в спектре в данном случае соответствует вкладу адсорбированных молекул двуокиси углерода (Рис. 2).

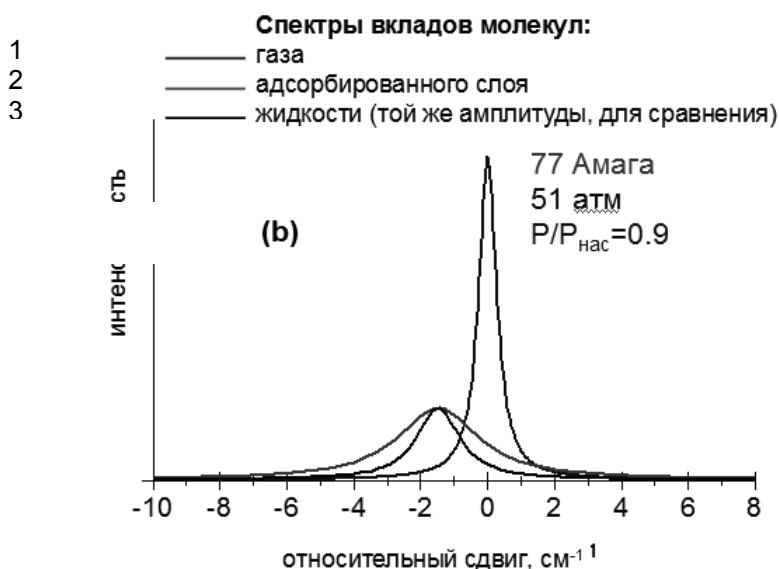


Рис. 2. Схема формирования спектра CO_2 в нанопорах с учетом газового вклада и вклада адсорбированного слоя.

Сводные результаты по зависимости ширины вклада адсорбированных молекул двуокиси углерода в спектр от относительного давления представлены на Рис. 3. В случаях, когда происходит конденсация внутри пор, ширина спектров вклада от адсорбированных молекул располагается вблизи значений, характерных для спектров жидкой двуокиси углерода.

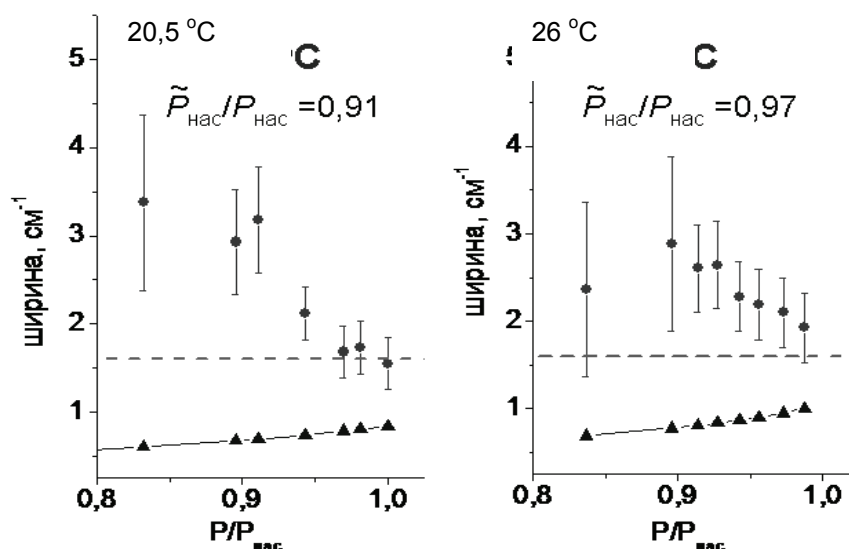


Рис. 3. Зависимости ширины спектра Q-линии 1388 см^{-1} двуокиси углерода в нанопористом стекле с диаметром пор 4 нм от относительного давления $p/p_{\text{нас}}$ при температурах $20,5^\circ\text{C}$ и 26°C . Отображена ширина спектра вклада адсорбированных и конденсированных молекул в порах (\bullet), а также ширина спектра в газе (\blacktriangle) и в жидкости (----).

Дальнейшее проявление эффектов, связанных с возрастанием температуры, показано с помощью измерений при 30,5°C. В этом случае вклад в спектр от газообразной двуокиси углерода сближается с вкладом от адсорбированных молекул настолько, что полностью накладывается на него. Таким образом, возникает широкий пик, который содержит в себе оба вклада. При этом конденсация двуокиси углерода в порах при данной температуре в обоих типах пор не начинается вплоть до $P/P_{\text{нас}} \approx 1$, а двуокись углерода в нанопорах с диаметром 4 нм и 7 нм при 30,5°C уже находится в сверхкритическом состоянии, что соответствует эффекту сдвига критической точки в область более низких температур в условиях пористой матрицы.

При длительном нахождении в условиях открытой атмосферы нанопористый образец с диаметром пор 4 нм насыщался значительным количеством атмосферных примесей. Подобное «загрязнение» вызывало заметное пожелтение образца и снижение его пропускания. Молекулы двуокиси углерода, попадающие в насыщенные примесями поры, эффективно взаимодействуют с адсорбированными из атмосферного воздуха органическими молекулами [8]. Это взаимодействие обуславливает изменение спектральных свойств молекул из приповерхностных слоев конденсированной фазы, что заметно проявляется в измеренных КАРС-спектрах, имеющих заметное искажение низкочастотного крыла, которое оказывается приподнятым по отношению к спектрам, измеренным в свободном объеме.

Эксперимент показал, что в случае измерения спектров диоксида углерода в образцах нанопористого стекла с диаметром пор 4 и 7 нм, нелинейный отклик среды позволяет спектрально различать вклады газовой фазы, молекулярного слоя, адсорбированного из газовой фазы на поверхности пор, конденсированной жидкоподобной фазы, приграничного слоя жидкости вблизи поверхности пор.

Таким образом, с учетом невысокой сложности организации эксперимента и высокой повторяемости его результатов, можно сделать вывод, что измерения колебательных молекулярных спектров вещества в нанопористом стекле методом стационарной КАРС-спектроскопии может быть включено в список стандартных методик диагностики нанообъектов. Дополнительно примененный метод позволяет выявлять степень загрязненности нанопористых образцов адсорбированными на стенках примесями молекулами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнологии в электронике. / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
2. Романовский Б.В., Макшина Е.В. Нанокompозиты как функциональные материалы. // СОЖ. – 2004, № 2, с. 50–55.
3. <http://www.nanometrolog.rul>
4. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. – М.: Наука, 1989. – 325 с.
5. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Dobyanskiy S.A., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Valeev A.A., Yakovlev D.V. Vibrational line shapes of liquid and subcritical carbon dioxide in nano-pores. // Journal of Raman Spectroscopy. – 2008, т. 39, № 6, p. 750-755.
6. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. – М.: Наука, 1981. – 543 с.
7. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Гордиенко В.М., Куреев В.В., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Тункин В.Г., Яковлев Д.В. КАРС-спектроскопия двуокиси углерода в окрестности критической точки. // Квантовая электроника. – 2004, т.34, №1, с. 86 - 90.
8. Zeltikov A.M. Nano-optical dimension of coherent anti-Stokes Raman scattering. // Laser Phys. Lett. – 2004, т.1, № 9, p. 468 - 472.