

## **Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света»**

3 и 4 сентября 2009 года в Институте автоматики и электрометрии СО РАН был проведен семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света». **Семинар организован Центром коллективного пользования «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред».**

Цель семинара - обмен накопленным опытом между специалистами, работающими в области спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В настоящее время в Сибирском отделении РАН успешно работают несколько научных групп, активно применяющих метод комбинационного рассеяния света (КРС). Большинство этих групп имеют международное признание и проводят исследования, соответствующие мировому уровню. Участники многих групп хорошо знакомы между собой, но в настоящее время не существует организационной формы общения, позволяющей обмениваться опытом между ними. Проблема усложняется тем, что эти группы, хотя и работают в области конденсированных материалов, имеют различные научные задачи, что уменьшает вероятность их случайного «пересечения» в процессе профессиональной деятельности. Несмотря на различие научных задач, экспериментальная работа в области спектроскопии комбинационного рассеяния света имеет много общих черт. Очевидно, что обмен опытом по вопросам реализации эксперимента, методик и техники проведения измерений, способов обработки данных и их интерпретации позволил бы специалистам более эффективно решать свои задачи.

**В связи с тем, что в последнее время приборная комиссия Сибирского отделения РАН (руководитель академик Сагдеев Р.З.) приобрела несколько новых КРС-спектрометров, актуальность совместных исследований, общения и обмена опытом возросла.** В большинстве случаев это приборы нового поколения, которые дают новые возможности для экспериментальной работы, сокращая время измерений, делая возможным измерения ранее недоступных спектральных областей или материалов с низким уровнем сигнала. Новые приборы, как правило, влекут за собой изменение методики измерений, таят в себе неожиданные негативные «сюрпризы». Поэтому обмен информацией: какие проблемы возникают при работе на том или ином приборе, как методически можно избежать этих проблем или найти их решение – позволит сократить число неудачных экспериментов, поможет найти оптимальные методики работы на новой аппаратуре, возможно, покажет кому-то из специалистов – какую дополнительную информацию можно получить из эксперимента. Сюда относится также опыт работы при низких или высоких температурах, при высоких давлениях.

Отметим, что в методике комбинационного рассеяния света есть ряд возможностей усилить сигнал, используя различные резонансные эффекты. Сюда относятся эффекты резонансного КРС и гигантское комбинационное рассеяние света (SERS). Несмотря на кажущуюся простоту, реализация резонансных методов также встречается с некоторыми «сюрпризами». Обмен опытом в области резонансных методов был бы очень полезен для осознания их возможностей и ограничений.

Проведенный семинар был ориентирован на специалистов, работающих в области колебательной спектроскопии, предполагалось сделать акцент на методической стороне проведения эксперимента, иллюстрируемого примерами из реальной работы исследователей.

## Приглашенные участники.

Адищев С.В., Ковалевский В.И., Малиновский В.К., Окотруб К.А., Пугачев А.М., Суровцев Н.В - ИАиЭ СО РАН, г. Новосибирск;  
Втюрин А.Н., Крылов А.С., Крылова С.Н. - ИФ им. Киренского СО РАН, Красноярск;  
Володин В.А., Милехин А.Г. - ИФП СО РАН, Новосибирск;  
Колесов Б.А. – ИНХ СО РАН, Новосибирск;  
Горайнов С.В., Куприянов И.Н. - ИГМ СО РАН, Новосибирск;  
Карпова Е.В. - ИОХ СО РАН, Новосибирск;  
Марченко Ю.В. - ИХ ДВО РАН, Владивосток;  
Галкин А.М. - Московское представительство **Horiba Scientific**;  
Юрков А.С. - г. Омск;  
Абалмасов В.А. - г. Прокопьевск.

## Семинар.



Семинар был открыт 3 сентября 2009 г. вступительным словом руководителя ЦКП «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» проф. Валерия Малиновского, в котором он поприветствовал участников, ознакомил с целями и организацией семинара. В первый день были озвучены три доклада, посвященные опыту работы с различными спектроскопическими системами.

Первый доклад «Опыт работы с тройным КР-спектрометром TriVista 777» был представлен д.ф.-м.н. Николаем Суровцевым. В этом докладе описан опыт работы ЦКП «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» с тройным спектрометром компании Roper, поставленным в Институт автоматизации и электротехники СО РАН в декабре 2004 г. Особенностью данного спектрометра является использование трех последовательных монохроматоров схемы Черни-Тернера, каждый из которых управляется своим шаговым двигателем. Оптическая схема расположена в одной плоскости. Управление спектрометром полностью компьютеризировано (смена спектрального диапазона, смена дифракционных решеток, переход к аддитивному или субтрактивному режиму, выбор размера щелей, компенсирующие поправки для ориентации дифракционных решеток и т.п.)

Часть доклада была посвящена проблемам, которые типичны при исследовании спектров комбинационного рассеяния света (КРС): коррекция абсолютных длин волн, искажение полосы пропускания спектра, подавление упругой линии, согласование монохроматоров, работа со сложением и вычитанием дисперсии, подавление плазменных



линий ионных лазеров или непрерывного фона твердотельных лазеров. На примере опыта работы ЦКП было показано, как эти проблемы возникают при работе со спектрометром TriVista 777, каково их влияние на аккуратность измерений и на удобство



работы со спектрометром. Отмечено, что некоторые проблемы вызваны ошибками настройщиков при запуске оборудования, а некоторые (такие как люфт монохроматора) появились в процессе эксплуатации спектрометра. Есть также методические проблемы (искажение полосы пропускания, инструментальный отклик, «эталонный» эффект детектора), которые непосредственно связаны с оптической схемой прибора, его управлением, характеристиками компонентов. В докладе представлены методические решения,

которые разработаны в ЦКП для преодоления проблемных моментов, возникающих при работе с TriVista 777.

Возможности спектрометра TriVista 777 в докладе Суровцева были проиллюстрированы характерными примерами из текущей научной работы. Показано, что спектрометр позволяет надежно измерять спектры КРС с высокой точностью по спектральной позиции, детально исследовать спектральную форму линии, даже если ее ширина составляет несколько обратных сантиметров, исследовать спектры рассеяния света от непрозрачных объектов. Особо отмечено, что спектрометр показал себя с хорошей стороны при работе в области низкочастотного рассеяния света. В ряде экспериментов удавалось получать спектры КРС в  $1 \text{ см}^{-1}$  от линии возбуждения.

Николай Суровцев представил также перспективные методические разработки, направленные на изучение низкочастотных спектров КРС в непрозрачных или сильно рассеивающих средах. В частности, была показана оригинальная схема предмонохроматора для спектральной «очистки» лазерного пучка, разработанная в ЦКП. Продемонстрировано также, что использование асимметрии инструментального контура дает дополнительные возможности при работе в области ниже  $10 \text{ см}^{-1}$ .

Вывод, который был сделан докладчиком - TriVista777 является современным спектрометром, позволяющим проводить на мировом уровне измерения спектров КРС.



Для полноценной работы желательно, чтобы компания-поставщик проводила обучение пользователей особенностям работы с этим прибором, предлагала более удобный и «дружественный» софт, повысила качество работы при поставке/запуске спектрометра.

Доклад к.ф.-м.н. Александра Крылова «Сравнение возможностей КР-спектрометров Jobin Yvon T64000 и Bruker RFS 100/S» посвящен опыту работы ЦКП в Институте физики им. Киренского с этими спектрометрами. В докладе было представлено описание тройного спектрометра Jobin Yvon T64000 (компания Horiba), его технические и эксплуатационные характеристики. Докладчик показал ряд фотографий, иллюстрирующих внешний вид спектрометра, устройство макрокамеры, расположение микроскопной пристав-

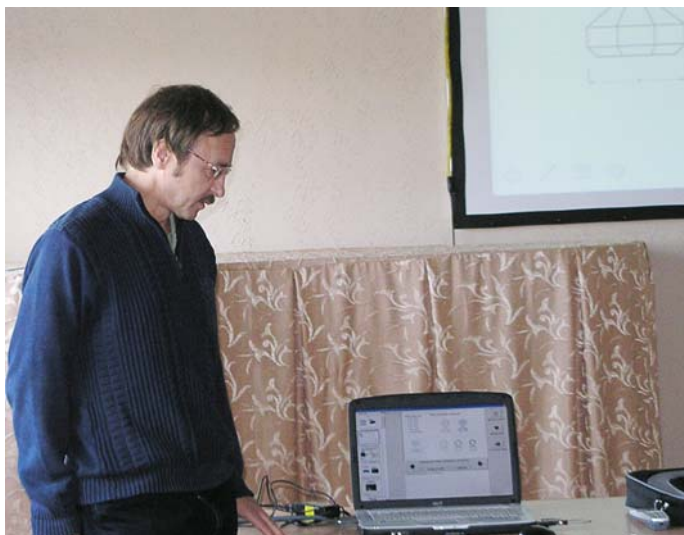
ки и т. п. Александр Крылов показал характерные спектры КРС-кристаллов, измеренные с помощью спектрометра Jobin Yvon T64000. Эти спектры демонстрируют возможность подойти к линии возбуждения на  $5 \text{ см}^{-1}$ .

В докладе показано, что при работе с микроскопом с материалами, которые имеют невысокий КР-сигнал, в низкочастотной области спектра возникает проблема вклада КР-рассеяния от воздуха. В докладе Крылова была отмечена также хорошая воспроизводимость спектральной позиции измеряемых линий при многократной «перемотке» спектра, если в лабораторной комнате используется термостабилизация. Изменение температуры воздуха в лаборатории несколько ухудшает аккуратность определения спектральной позиции. Докладчик отметил, что спектрометр Jobin Yvon T64000 требует регулярной (примерно раз в одну-две недели) оптической юстировки, производимой экспериментатором вручную. В докладе показано также, что не оптимальные параметры спектрометра в процессе измерения могут привести к искажению полосы пропускания спектрометра.

Вторая часть доклада Александра Крылова была посвящена фурье-спектрометру Bruker RFS 100/S. Описан принцип работы фурье-спектрометра, показаны фотографии, иллюстрирующие расположение основных компонент спектрометра. В докладе обращено внимание на важность оптимального выбора апподизации. Работа спектрометра проиллюстрирована примерами спектров, результатами картирования поверхности образцов.

Докладчик привел сравнение возможностей КР-спектрометров Jobin Yvon T64000 и Bruker RFS 100/S. Было показано, что спектрометр Jobin Yvon T64000 позволяет получить более высокий уровень сигнала по отношению к шуму при тех же условиях. Кроме того, спектрометр Jobin Yvon T64000 имеет лучшие характеристики при регистрации низкоинтенсивных линий КР при наличии высокоинтенсивных линий или упругой линии. Несомненным же достоинством фурье-спектрометра Bruker RFS 100/S является возможность избежать фотолюминесценции за счет инфракрасного возбуждения спектров.

В заключение Александр Крылов отметил высокие характеристики описанных спектрометров. Пожелание к компаниям-поставщикам - необходимость обучения работе на спектрометре.



Доклад к.ф.-м.н. Сергея Горяйнова «Опыт КР-спектроскопии при высоких давлениях» посвящен практике работы с кристаллами при высоких давлениях. Был описан принцип работы устройств с алмазными наковальнями, позволяющими достигать высоких давлений (до 100 ГПа). Рассмотрен также исторический аспект развития устройств для создания высоких давлений.

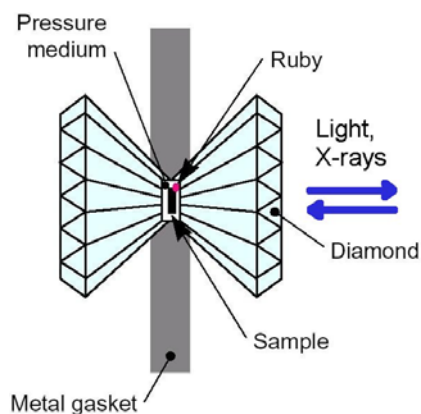
В докладе Сергея Горяйнова отражен опыт Института геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН. В этом институте для КР измерений при высоких давлениях активно используются аппараты DAC типа ячейки Бриджмена, с поддержкой алмазов системой поршень-цилиндр с рычагом и одним большим винтом, создающим усилие. В последнее время стали также использоваться более простые ячейки с двумя поддерживающи-



ми алмазы металлическими пластинами, сближение которых производится тремя винтами, а соосность поддерживается тремя штифтами.

В ИГМ для исследования процессов под микроскопом при высоких гидростатических давлениях (обычно до 10 ГПа) в аппарате с алмазными наковальнями используется спектрометр комбинационного рассеяния OMARS-89 (Dilor), оснащенный CCD детектором Princeton Instruments LN/CCD-1100PB. Методом КР при высоких давлениях исследованы различные вещества: минералы, перовскиты, газогидраты и органические молекулярные кристаллы.

В докладе Горайновым был отражен личный опыт последних лет (2008 - 2009 гг.), когда докладчиком были использованы для КР-измерений различные аппараты DAC и спектрометры. Этот опыт показал, что существенно лучшие спектры (по величине сигнала при одних условиях съемки, отношения сигнал/шум, скорости записи и др.) получаются при использовании спектрометров фирмы Horiba Jobin Yvon (Т64000 и LabRam). Среди аппаратов DAC массового производства хорошо проявили себя ячейки высокого давления ALMAX, Бельгия. Их особенностью является то, что поддерживающие алмазы металлические пластины используются как гибкие мембраны. Аппарат вначале настраивается так, чтобы избежать механического контакта наковален друг с другом с ростом давления.



3 сентября во второй половине дня был проведен круглый стол участников семинара. В рамках круглого стола были обсуждены следующие вопросы.

*Каким должен быть оптимальный спектрометр для КР-измерений?* В частности, участники обсудили соотношение цена/возможности для трехрешеточного и одиночного (с одной дифракционной решеткой) спектрометров. Было высказано общее мнение, что если проводится эксперимент в высокочастотной области КР-спектра с одной или несколькими длинами волн лазера, то одиночный спектрометр имеет явное преимущество в плане цены и уровня сигнала. При этом отметили, что очень важным в работе конкретного спектрометра является высокое качество работы notch-фильтра и оптики.

В положительном ключе были выделены характеристики спектрометра LabRam, позволяющего измерять от  $30 \text{ см}^{-1}$ , делать как обзорные (обзорный спектр  $4000 \text{ см}^{-1}$  делается за счет двух спектральных диапазонов на решетках 600 шт/мм), так и более детальные спектры (сменные решетки на турели позволяют перейти на решетку 1800 шт/мм).

В негативном плане отмечен одиночный спектрометр Renishaw, который имеет

недостаточно хороший notch-фильтр.

Трехрешеточные спектрометры необходимы для изучения низкочастотного спектра или при большом числе возбуждающих лазерных линий (например, при изучении резонансного контура).

Было обсуждено также соотношение свойств одиночного спектрометра и фурье-спектрометра. Сделан вывод, что фурье-спектрометр хорош при экспрессной идентификации материала, но имеет ряд недостатков при решении некоторых научных задач (например, когда есть слабые линии).

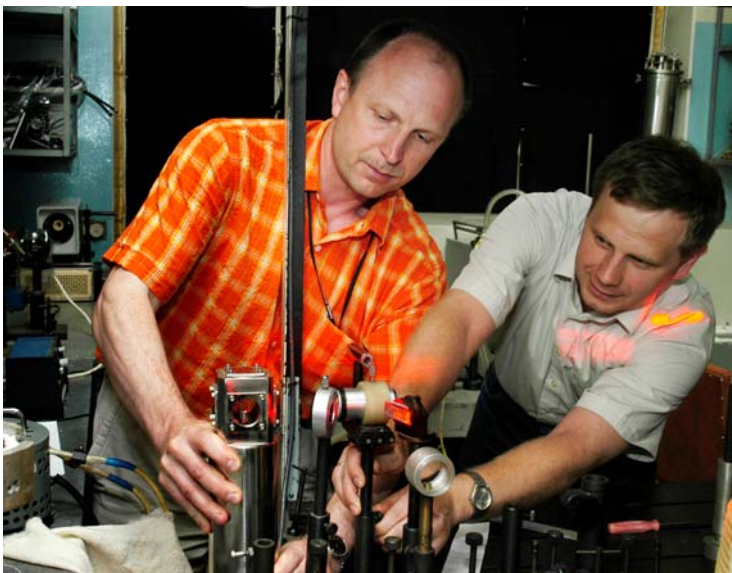
Обсуждены также некоторые новые решения для спектрометров, имеющих малые габариты, малое число элементов и малую цену (докладчик И.Н. Куприянов). Например, некоторые спектрометры имеют цену порядка 10 -20 000 \$ (включая лазер и software!). При этом у таких спектрометров более низкое разрешение (предельное около  $10 \text{ см}^{-1}$ ), но они могут быть полезны при решении некоторых научных задач. В любом случае этот сегмент рынка является развивающимся и следует отслеживать его развитие.

*Опыт работы с конкретными компаниями, поставляющими КР-спектрометры.* Были обсуждены проблемы, возникающие при работе с компаниями в процессе покупки спектрометров, при постановке оборудования, при наладке и запуске спектрометров, а также насколько хорошо компании работают с заказчиком, когда возникают проблемы в процессе эксплуатации спектрометра. В частности, были высказаны замечания по написанным инструкциям к приборам, которые не включают ряд важных моментов, необходимых при проведении научного эксперимента. **Общее мнение участников заключается в том, что необходимо обучение научных сотрудников работе на дорогостоящем оборудовании. Крайне желательно включить статью «Обучение работе на приборе» при закупке оборудования. Это значительно уменьшит потери времени на этапе освоения приборов.**

*Возможность создания home-made микроскопной приставки, макрокамеры, других устройств.* Докладчиком по данному вопросу выступил К.А. Окотруб, представивший опытную разработку микроскопного стенда в ЦКП Института автоматизации и электротехники СО РАН. Было показано, что при относительно небольших усилиях можно получать неплохие результаты при работе с микроскопными объективами. Также на круглом столе была представлена разработка ЦКП Института автоматизации и электротехники СО РАН, позволяющая измерять спектры рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (докладчик к.ф.-м.н. А.М. Пугачев).

Второй день работы семинара (4 сентября 2009г.) был открыт докладом д.ф.-м.н. Александра Втюрина «Влияние спонтанных и индуцированных структурных искажений на параметры линий комбинационного рассеяния в кристаллах». В докладе отражены методические возможности использования позиции и ширины фоновой линии при изучении фазовых переходов. Особое внимание уделено влиянию структурного беспорядка на ширину и позицию линии. Был рассмотрен также вопрос влияния структурной деформации на интенсивность КР-линии. Эти вопросы были проиллюстрированы примерами из исследовательской практики Александра Втюрина.

Доклад д.ф.-м.н. Александра Милехина «SERS и квантовые точки» посвящен новым возможностям в исследовании нанометровых объектов, используя резонансные возможности гигантского комбинационного рассеяния света. Было отмечено, что задача определения фонового спектра кристаллов нанометрового размера, когда эффекты размерного квантования играют определяющую роль, требует решения проблемы детектирования малых сигналов от малых пространственных областей. В докладе изложен метод решения этой проблемы с помощью гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС), в англоязычной литературе surface enhanced Raman scattering (SERS), который широко применяется в химии, биологии, фармакологии для определения ма-



лых количеств органических веществ. Александром Милехиным были представлены экспериментальные данные, свидетельствующие об усилении КРС оптическими фонами нанокристаллов CdS, по крайней мере, в 700 раз при нанесении кластеров серебра. Особенностью проведенных экспериментов являлось использование технологии Ленгмюра-Блоджетт для создания кластеров серебра и нанокристаллов. В докладе была обсуждена зависимость интенсивности КРС от энергии возбуждения лазера.

дения лазера.

Интересным моментом, вызвавшим оживленное обсуждение и дискуссию, явилось отсутствие эффекта SERS для ряда материалов. В частности эффекта SERS нет для воды и толуола. Такое наблюдение вызывает затруднение при рассмотрении электромагнитного механизма SERS.

Доклад «Исследование кристаллов аминокислот» представлен д.х.н. Борисом Колесовым. В докладе также были отражены возможности КР-спектроскопии при изучении молекул воды в полостях кристаллов. Отмечено, что использование гелиевых температур является существенным моментом, облегчающим интерпретацию КР-спектров в данной системе. Показано, что КР-спектроскопия позволяет различить эффекты ориентации, димеризации, орто- или пара- состояния молекул воды в полостях кристаллов.



В докладе Бориса Колесова были представлены также экспериментальные данные, иллюстрирующие возможность применения эффектов водородной связи для определения структурного состояния аминокислот. Показано, что эффект переключения водородной связи от одного атома к другому проявляется в спектре КРС.

Работу семинара 4 сентября в первой половине дня завершил доклад к.ф.-м.н. Владимира Володина «Исследование фонон-плазмонного взаимодействия в полупроводниковых наноструктурах с применением спектроскопии КРС». В докладе отражена история изучения эффекта фонон-плазмонного взаимодействия в объемных полупроводниках, представлены предсказываемые эффекты этого взаимодействия в системах пониженной размерности и сверхрешетках (СР), обладающих сложным фононным спектром. Отмечено, что экспериментально эти системы еще недостаточно изучены, и задача их изучения остается актуальной.





Владимиром Володиным были показаны основные теоретические выражения для фонон-плазмонного взаимодействия в случае полярных полупроводников. При этом эффекты взаимодействия учитывались в модели динамической экранировки кулоновского взаимодействия катионов и анионов электронным газом. Проверка теоретических предсказаний проводилась с применением методики спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследованы легированные (n-типа) GaAs/AlAs сверхрешетки (СР) с толщинами слоев GaAs от 1.7 до 6.8 ангстрема, толщина слоев AlAs составляла 13.6 ангстрема. Применение микро-

приставки для исследования КРС позволило наблюдать при обратном рассеянии моды с волновым вектором как поперек, так и вдоль слоев СР (при рассеянии с «торца» СР). Володиным впервые экспериментально обнаружена предсказанная ранее теоретически анизотропия смешанных фонон-плазмонных мод, обусловленная анизотропией эффективной массы электронов в СР второго типа.

В докладе Володина рассмотрен также случай неполярных полупроводников. В этих материалах механизм взаимодействия фононов и электронов другой. В частности, при высокой концентрации дырок становится существенным эффект взаимодействия оптических фононов с континуумом электронных переходов зона лёгких дырок - зона тяжёлых дырок. Данный эффект приводит к уменьшению частоты, уширению и асимметрии пика КРС. Для проверки эффекта были исследованы массивы нанокристаллов кремния в плёнках аморфного кремния, легированных бором. Впервые экспериментально обнаружены эффекты электрон-фононного взаимодействия в гетероструктуре нанокристалл кремния/аморфная матрица. Показано, что обнаруженные эффекты могут быть описаны в рамках известной модели интерференции Фано.



4 сентября во второй половине дня был проведен круглый стол участников семинара.

В рамках круглого стола обсуждены следующие вопросы:

*Перспективные направления для расширения возможностей КР-спектроскопии.*

В частности, были обсуждены возможности эффекта SERS для улучшения чувствительности КР-спектроскопии, для повышения «микроскопического» разрешения при исследовании малых объемов материалов. Отмечено, что затрудняющим моментом в использовании эффекта является «избирательность» эффекта по отношению к различным материалам. Для широкого использования эффекта SERS необходимо существование подложек для SERS-исследований, на которые могло бы быть помещено исследуемое вещество.



дуемое вещество. Хотя в литературе известно большое количество различных реализаций таких подложек в лабораторных условиях, проблемой является низкий уровень воспроизводимости, деградация со временем, низкая коммерческая доступность. На круглом столе были освещены результаты поиска коммерчески доступных SERS-подложек (докладчик С.В. Адищев). Показано, что в настоящее время очень малое количество компаний представлены в этом сегменте рынка. Из других перспективных направлений было отмечено возможности гипер-КРС. Володиным было высказано мнение, что основной интерес может быть связан с новыми (низкоразмерными) объектами физики полупроводников, а Колесов указал на не до конца реализованный потенциал в интерпретации спектров КРС.

*Оптимальная организация работы на дорогостоящем оборудовании.* Участниками круглого стола были обсуждены проблемы организации работы центров коллективного пользования со сторонними организациями. Было высказано мнение, что оптимальным, является наличие одного ответственного за прибор, который проводит базовую юстировку, обучение новых операторов, контроль за надлежащим использованием оборудования, сохранность аксессуаров, написание инструкции по работе на стенде и т.п. При этом в рамках ЦКП или лаборатории, на базе которой стоит прибор, разумно иметь 4-5 научных сотрудников, которые проводят собственные экспериментальные исследования, обрабатывают результаты и доводят их до публикации. Сторонние сотрудники составляют заявку на исследования, которые проводятся силами ЦКП (лаборатории). **Практика показала, что оптимальной формой сотрудничества со сторонними исследователями, которые не являются специалистами в области КРС, является совместная работа пользователей и сотрудников ЦКП. В противном случае велик процент выполненных измерений, которые не доходят до публикации в силу того, что пользователи не знают, что делать с полученными спектрами.**

*Дальнейшее сотрудничество специалистов в области КРС.* Было высказано мнение, что было бы правильно организовать форму обмена опытом по проведению экспериментов в области КРС. Возникло предложение организовать интернет-сайт, где интересующиеся лица могли бы задавать вопросы и получать на них ответы от своих коллег. Александр Крылов вызвался организовать такой сайт на базе ресурса Института физики им. Киренского.

**Участники семинара отметили, что опыт, накопленный сотрудниками и пользователями ЦКП позволил существенно повысить уровень и интеграционную составляющую исследований и публикаций. Это стало возможным во многом благодаря оборудованию, закупленному через Приборную комиссию СО РАН.**

Участники семинара высказали мнение полезности подобного семинара, который было бы разумно проводить периодически. Принято решение провести подобный семинар в следующем 2010 году в Красноярске (Институт физики им. Киренского).