

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

На правах рукописи

Ювченко Сергей Алексеевич

**Частотно-зависимые эффекты при
взаимодействии лазерного и широкополосного
оптического излучения с ансамблями
полупроводниковых наночастиц**

01.04.21 - лазерная физика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф. Зимняков Д. А.

Саратов – 2015

содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
глава 1. Анализ современных направлений лазерной физики и фотоники, связанных с исследованиями фундаментальных особенностей и практическим применением резонансных, нелинейно-оптических и кооперативных эффектов при взаимодействии электромагнитного излучения оптического диапазона с дисперсными микро- и наноструктурированными системами	28
1.1. Основные подходы к анализу рассеяния лазерного и широкополосного излучения случайно-неоднородными средами.	28
1.2. Применение структурно-неупорядоченных дисперсных систем на основе металлических, диэлектрических и полупроводниковых микро- и наночастиц в современной лазерной физике и фотонике.....	31
1.3. Применение наночастиц на основе TiO_2 и $nSi-SiO_x$, обусловленные их уникальными оптическими свойствами.	40
1.4. Обзор методов исследования оптических свойств дисперсных систем, применяемых в работе.....	42
1.5. Краткие выводы по главе.....	47
глава 2. Экспериментальные и теоретические исследования эффекта «Оптической инверсии» дисперсных систем на основе плотноупакованных наночастиц	49
2.1. Особенности взаимосвязи оптических транспортных параметров и структурных характеристик случайно-неоднородных сред при высоких плотностях упаковки рассеивающих центров.....	52
2.2. Методика экспериментального исследования эффекта «оптической инверсии» и экспериментальные результаты.....	57
2.3. Теоретические модели для интерпретации полученных экспериментальных данных.....	59

2.4. Интерпретация эффекта «оптической инверсии» в рамках разработанной модели эффективной среды.....	66
2.5. Краткие выводы по главе.....	71

глава 3. Резонансное усиление деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей низкоразмерных полупроводниковых наночастиц.....

73

3.1. Анализ деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей сферических наночастиц (классический подход).....	75
3.2. Методика проведения и результаты экспериментальных исследований деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей нанопластин и нанолент полититаната калия.....	78
3.3. Интерпретация экспериментальных данных о деполяризующих свойствах ПТК нанопластин и нанолент.....	86
3.4. Метод восстановления диэлектрической функции материала наночастиц по спектрам параметра деполяризации для нанопластин и нанолент.....	92
3.5. Краткие выводы по главе.....	96

глава 4. Экспериментальные исследования резонансного и нелинейно-оптического взаимодействия лазерного излучения с гибридными Si/SiO_x наночастицами.....

98

4.1. Оптические свойства гибридных наночастиц Si/SiO _x	99
4.2. Комплексные экспериментальные исследования оптических свойств гибридных наночастиц Si/SiO _x	101
4.3. Интерпретация экспериментальных данных: фотоиндуцированные изменения поляризуемости наночастиц.....	114
4.4. Краткие выводы по главе.....	118

глава 5. Разработка метода анализа спектров поглощения дисперсных полупроводниковых наноматериалов применительно к оценке параметров их зонной структуры.....	119
5.1. Метод Тауца оценки ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения полупроводниковых материалов (Tauc plot)	120
5.2. Метод спектральной оценки параметров зонной структуры дисперсных наноматериалов на основе анализа логарифмической производной модифицированной функции Кубелки-Мунка.....	125
5.3. Краткие выводы по главе.....	131
Заключение.....	132
Список использованных источников.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в настоящее время направлений лазерной физики и фотоники является исследование и практическое применение кооперативных и резонансных эффектов при взаимодействии лазерного и широкополосного излучения с единичными диэлектрическими, полупроводниковыми и металлическими микро- и наночастицами, а также структурно упорядоченными и неупорядоченными ансамблями подобных частиц. К наиболее характерным проявлениям подобных эффектов может быть отнесена, например, генерация лазерного излучения неупорядоченными ансамблями плотноупакованных частиц с добавками красителей с высоким квантовым выходом флуоресценции (random lasing). Явление лазерной генерации в случайно-неоднородных средах, впервые теоретически обоснованное В.С. Летоховым в 1968 году, оставалось вне внимания исследователей до конца 90х годов прошлого века. Однако в последующие 15 лет произошел в буквальном смысле взрыв исследовательского интереса к данному явлению; в настоящее время количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных различным аспектам возбуждения лазерной генерации и усиления лазерного излучения в случайно-неоднородных средах, исчисляется сотнями. Среди ведущих исследовательских групп, активно работавших вплоть до недавнего времени, а также продолжающих работу в данном направлении, следует отметить группу Complex Photonic Systems (COPS) из университета Твенте (Нидерланды) (Lagendijk A., Molen K.L.V.D., Tjerkstra R.W., Mosk A.P., Thijssen M.S., Sprik R., а так же ряд российских и зарубежных ученых: А. М. Желтиков, А.А. Голубенцев, D.S. Wiersma, С. Soukoulis, J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, P.N. Prasad, J.-M. Lourtioz, Н. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maestre, А. Yamilov, М.А. Ногинов, Л.А. Мельников и др.

К числу ярких результатов, полученных в недавнее время в данном направлении, следует отнести, например, обнаружение явления лазерной

генерации в изолированной диэлектрической сфере, допированной лазерным красителем [1], создание перестраиваемых лазерных сред со случайной структурой путем их допирования смесью красителей с высоким и низким квантовым выходом флуоресценции [2], обнаружение явления генерации лазерного излучения в режиме с модуляцией добротности в неупорядоченных кластерах наночастиц [3] и др. Следует отметить, что эксплуатационные характеристики экспериментальных образцов излучателей, создаваемых в настоящее время с использованием эффекта лазерной генерации в случайно-неоднородных средах, в значительной степени уступают серийно выпускаемым классическим полупроводниковым и твердотельным лазерам в силу низкой пространственной и временной когерентности излучения. Однако можно утверждать, что исследования данного явления не утратили своей актуальности и в настоящее время; одним из наиболее перспективных направлений применения эффекта *random lasing* является диагностика структурных и функциональных свойств случайно-неоднородных сред, в том числе и биотканей (в частности, весьма показательным результатом является возможность дифференциации здоровых тканей и тканей с онкологическими патологиями по спектрам лазерного излучения, генерируемого образцами тканей).

Другим актуальным направлением фотоники дисперсных наносистем, активно развивающимся в настоящее время, являются исследования и практическое применение резонансных возбуждений коллективных колебаний заряда в металлических, квазиметаллических и полупроводниковых наночастицах электромагнитными полями оптического диапазона. Различные аспекты явления возбуждения плазмонных резонансов в наночастицах благородных металлов различной формы в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах электромагнитного спектра в последнее десятилетие являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Российскими и зарубежными исследователями, внесшими значимый вклад в развитие данного

направления, являются P. Chakraborty, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.V. Pendry, Н.Г. Хлебцовым, Л.А. Дыкманом, С.В. Щеголевым, Климовым В.В. и др.

Перспективным направлением на стыке лазерной физики и наноплазмоники является создание и развитие спазеров (spaser – surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation) – плазмонных источников оптического излучения, аналогичных лазерным источникам. Механизм генерации света с использованием эффекта возбуждения поверхностных плазмонов, впервые описанный Д. Бергманом и М. Стокманом в 2003 году [4], был впервые экспериментально реализован группой исследователей из университета Пердью, Норфолкского и Корнельского университетов (США, М.А. Ногинов, В.М. Шалаев, Р. Беккер и др., [5]). Также в настоящее время одной из доминирующих тенденций в дальнейшем развитии наноплазмоники и наноплазмоники является создание новой материальной платформы на основе квазиметаллов и узкозонных полупроводников, являющихся заменой по своим плазмонным свойствам широко применяемым в настоящее время благородным металлам (см., например, [6]).

Весьма актуальным при решении прикладных задач в области синтеза наноструктурированных полупроводниковых и диэлектрических функциональных материалов является создание и развитие эффективных лазерных и оптических методов диагностики структуры и функциональных свойств подобных материалов. Среди российских и зарубежных исследователей, активно работающих в данном направлении, следует упомянуть Тучина В.В., Зимнякова Д.А., Кочубея В.И., Кейзера М., Жака С., И.В. де Мула Ф., Кулинка М. и др.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительные достижения в областях лазерной физики, наноплазмоники и наноплазмоники дисперсных систем к настоящему времени, отдельные аспекты взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с субмикронными

частицами и их ансамблями в условиях проявления резонансных и кооперативных эффектов при рассеянии и поглощении исследованы не в полной мере. Например, учитывая дискуссионность современных представлений об особенностях переноса электромагнитного излучения в неупорядоченных ансамблях плотноупакованных микро- и наночастиц с высокой эффективностью рассеяния вблизи так называемого порога локализации излучения, можно предположить далеко не очевидный характер влияния структурных характеристик подобных систем на их оптические транспортные свойства. Вместе с тем, уточнение особенностей, характеризующих взаимосвязи между транспортной длиной распространения излучения в среде, ее эффективным показателем преломления и параметром анизотропии рассеяния, с одной стороны, и структурными характеристиками среды и диэлектрическими свойствами ее составляющих, с другой стороны, позволит предложить новые подходы к синтезу оптических и лазерных материалов с дисперсной структурой и требуемыми функциональными характеристиками. Аналогичным образом, теоретические и экспериментальные исследования деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей несферических наночастиц в частотных интервалах, характеризующихся существенно отрицательными значениями действительной части диэлектрической функции (например, квазидвумерных и квазиодномерных наночастиц на основе широкозонных полупроводников в спектральных интервалах, соответствующих фундаментальному поглощению материала наночастиц) позволят уточнить ряд фундаментальных особенностей распространения поляризованного света в подобных системах.

В свою очередь, эти особенности могут быть использованы как при разработке новых методов оптической и лазерной диагностики дисперсных сред и композитных наноматериалов, так и при синтезе новых дисперсных материалов для применений в лазерной физике, фотонике и плазмонике. Значительный интерес представляют исследования взаимосвязи процессов оптически индуцированного переноса зарядов в гибридных наночастицах

(характерным примером подобных систем могут служить наночастицы, состоящие из кремниевого ядра с кислород-дефицитной оксидной оболочкой [7]) и нелинейно-оптическими свойствами подобных частиц. С точки зрения различных практических приложений представляет значительный интерес развитие методов модификации электронной структуры полупроводниковых материалов с полосами фундаментального поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра путем использования различных физических механизмов на мезоскопическом уровне (например, путем создания локальных гетеропереходов в областях контактов полупроводниковых наночастиц с различными значениями ширины запрещенной зоны). Важное значение имеет также развитие оптических и лазерных методов диагностики оптических свойств подобных систем, получаемых в процессе модификации. Таким образом, подобные исследования представляются актуальными и своевременными с точки зрения дальнейшего развития лазерной физики и нанофотоники.

В связи с этим **целью** диссертационной работы явились экспериментальные и теоретические исследования нелинейно-оптических, резонансных и кооперативных явлений при взаимодействии электромагнитного излучения оптического диапазона с неупорядоченными ансамблями полупроводниковых наночастиц и развитие на данной основе новых методов анализа структурных и оптических свойств подобных систем с использованием лазерных и широкополосных источников излучения.

Для реализации поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1) теоретические и экспериментальные исследования особенностей распространения света в неупорядоченных системах плотноупакованных наночастиц с высокой эффективностью рассеяния применительно к анализу влияния структурных характеристик подобных систем на их оптические транспортные параметры (транспортную длину распространения излучения в системе и ее эффективный показатель преломления);

- 2) экспериментальные и теоретические исследования деполяризующих свойств однократно рассеивающих дисперсных систем квазиодномерных и квазидвумерных неметаллических наночастиц в спектральных интервалах, соответствующих резонансному возбуждению коллективных колебаний носителей заряда в наночастицах и разработка на данной основе подхода к восстановлению спектральных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической функции наночастиц;
- 3) экспериментальные исследования взаимосвязи нелинейно-оптических свойств с особенностями возбуждения и тушения фотолюминесценции в гибридных наночастицах типа Si/SiO_x («кристаллическое кремниевое ядро/кислород-дефицитная аморфная оксидная оболочка») применительно к потенциально возможному созданию новой материальной платформы для различных приложений в лазерной физике и нанофотонике;
- 4) разработка новых подходов к исследованию спектральных свойств дисперсных систем на основе полупроводниковых наночастиц с целью уточнения влияния процессов синтеза и модификации подобных систем на характеристики их зонной структуры (ширину запрещенной зоны, значение энергии Урбаха).

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Для неупорядоченных систем непоглощающих наночастиц с высокой эффективностью рассеяния при значениях объемной доли частиц, превышающих 0.3 в системе имеет место явление «оптической инверсии», заключающееся в том, что эффективными рассеивающими центрами являются не наночастицы в матричной среде с меньшей диэлектрической проницаемостью, а нанопустоты между частицами, заполненные матричной средой.
2. Переход от квазидвумерной к квазиодномерной форме для полупроводниковых наночастиц с отрицательными значениями действительной части диэлектрической проницаемости в полосе

фундаментального поглощения приводит к появлению выраженного пика в спектре параметра деполяризации света, рассеянного наночастицами под прямым углом к направлению зондирующего пучка. Появление пика обусловлено возрастанием эффективности возбуждения продольной моды колебаний носителей заряда при достижении минимальных значений действительной части диэлектрической проницаемости наночастиц.

3. Предложен метод восстановления спектральных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости квазидвумерных наночастиц (нанодисков и нанолент с известным значением форм-фактора) по спектрам параметра деполяризации света, рассеянного под прямым углом к направлению распространения зондирующего линейно поляризованного или неполяризованного излучения.

4. Для гибридных наночастиц Si/SiO_x существует корреляция между квантовым выходом затухающей фотолюминесценции и интенсивностью релеевского рассеяния лазерного излучения с длиной волны вне области поглощения кремниевого ядра, обусловленная изменением поляризуемости частицы при переносе фотоиндуцированных зарядов из ядра в кислород-дефицитную оксидную оболочку.

5. Модификация нанопластин полититаната калия солями переходных металлов приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны и возрастанию энергии Урбаха для модифицированного наноматериала по сравнению с исходными наночастицами. Одним из возможных механизмов подобных изменений является формирование множественных локальных гетеропереходов в результате декорирования поверхностей нанопластин наночастицами оксидов переходных металлов.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено и теоретически обосновано существование эффекта «оптической инверсии» структурно неупорядоченных систем плотноупакованных диэлектрических и полупроводниковых наночастиц с

высокой эффективностью рассеяния, приводящего к оптическому просветлению подобных систем при возрастании плотности упаковки частиц. Данное явление не имеет отношения к хорошо известному немонотонному поведению коэффициента рассеяния и транспортного коэффициента рассеяния с ростом объемной доли рассеивающих центров. Оно обусловлено существенным различием факторов эффективности рассеяния релеевских частиц в случаях, когда частица из оптически плотного материала находится в матричной среде из менее плотного материала, и когда рассматривается «инвертированная» система (роль рассеивающих центров играют нанопустоты между частицами в матричной среде из материала частиц).

2. Впервые экспериментально исследовано и теоретически обосновано явление существенного возрастания параметра деполяризации излучения, рассеянного дисперсными системами низкоразмерных полупроводниковых наночастиц в полосе фундаментального поглощения при переходе от их квазидвумерной к квазиодномерной форме. Продемонстрирована аналогия между подобным поведением квазидвумерных и квазиодномерных наночастиц на основе диоксида титана и деполяризующими свойствами низкоразмерных металлических наночастиц в спектральных областях, соответствующих проявлению поверхностных плазмонных резонансов.

3. Впервые экспериментально исследована взаимосвязь между нелинейно-оптическими свойствами, эффективностью релеевского рассеяния и параметрами возбуждения/тушения фотолюминесценции гибридных наночастиц типа «кристаллическое кремниевое ядро – кислород-дефицитная аморфная оксидная оболочка». Предложена качественная интерпретация наблюдаемых в экспериментах явлений на основе классических представлений об изменении эффективной диэлектрической функции наночастиц (и, соответственно, их поляризуемости) в процессе переноса носителей заряда из кремниевого ядра в оксидную оболочку.

4. С использованием разработанного в ходе выполнения работы подхода к анализу спектров поглощения дисперсных систем впервые исследовано

влияние модификации квазидвумерных наночастиц производных диоксида титана (полититанатов) солями переходных металлов на параметры их зонной структуры (ширину запрещенной зоны и величину энергии Урбаха). Предложен возможный механизм резкого увеличения энергии Урбаха при модификации вследствие формирования множественных локальных гетеропереходов при декорировании нанопластин полититанатов оксидно-металлическими наночастицами.

Практическая значимость. Практическая значимость диссертационной работы обусловлена разработкой в ходе ее выполнения комплекса подходов к лазерному и широкополосному оптическому зондированию дисперсных наносистем, позволяющих осуществлять анализ их структурных и оптических характеристик. Предложенная методика анализа сигналов фотолюминесценции и нелинейной экстинкции дисперсных систем с использованием метода z-сканирования в комбинации с одновременным исследованием релеевского рассеяния на различных длинах волн зондирующего лазерного излучения позволяет существенно расширить функциональные возможности традиционных методов лазерного и оптического зондирования.

Предложенный подход к интерпретации спектров поглощения дисперсных наносистем позволяет производить оценки их функциональных характеристик (в частности, параметров зонной структуры) в процессе их синтеза и модификации.

Полученные в ходе выполнения работы новые экспериментальные и теоретические данные о влиянии структурных характеристик дисперсных систем на их оптические транспортные свойства (в частности, установление существования эффекта «оптической инверсии») являются значимыми с точки зрения проектирования и синтеза новых функциональных наноматериалов с неупорядоченной структурой для применений в фотонике, лазерной физике, солнечной энергетике.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты использовались при выполнении следующих грантов:

- № 12-02-31568 «Развитие спектрально-поляризационных и нелинейно-оптических методов зондирования наноструктурированных дисперсных систем»;
- НИР по ФЦП Минобрнауки РФ (№ 14.В37.21.1080, «Развитие спектрально-поляризационных и когерентно-оптических методов морфофункциональной диагностики дисперсных наносистем и композитных наноматериалов»).
- Грант президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Договор № 14.Z56.15.7102-МК от 16.02.2015 г.).

Полученные результаты также используются при подготовке бакалавров и магистров по естественнонаучным и техническим направлениям «Физика», «Техническая физика», «Приборостроение», а также аспирантов по направлению «Физика и астрономия» (профилизации «Оптика», «Лазерная физика», «Биофизика»). Форма использования результатов включает в себя модернизацию специальных курсов лекций и постановку учебно-исследовательских работ в специальных практикумах по оптическим и лазерным измерениям.

Личный вклад автора диссертации состоит в непосредственном участии в постановке и решении основных задач работы, в разработке методик теоретического анализа и экспериментальных исследований, получении, обработке, обсуждении и интерпретации полученных результатов. Представленные результаты получены или лично автором, или при его непосредственном участии совместно с д.ф.-м.н., проф. Зимняковым Д.А. В экспериментальных исследованиях спектров деполяризации при зондировании дисперсных сред на основе титанатов калия также принимала участие к.ф.-м.н., доц. Ушакова О.В., д.х.н., проф. Гороховский А.В. и к.х.н.,

доц. Третьяченко Е.В. Восстановление диэлектрической функции наночастиц с использованием полученных экспериментальных данных о деполяризующих свойствах суспензий ПТК нанопластин и нанолент посредством эллипсоидального приближения. осуществлялось совместно с к.ф.-м.н., доц. Здражевским Р.А.. Экспериментальные исследования спектров поглощения модифицированных и немодифицированных нанопластин полититанатов калия проводились совместно с д.ф.-м.н., проф. Кочубеем В.И., д.х.н., проф. Гороховским А.В. и к.х.н., доц. Третьяченко Е.В. Исследования флуоресцентных, рассеивающих и нелинейных свойств гибридных наночастиц $n\text{Si-SiO}_x$ проводились совместно с д.ф.-м.н., проф. Баграташвили В.Н., академиком РАН, проф. Панченко В.Я., к.ф.-м.н., доц. Свиридовым А.П., маг. Сенковым С.Н., Цыпиной С.И., к.ф.-м.н. Юсуповым В.И. (Институт Лазерных и Информационных Технологий РАН, Москва, Троицк, Россия) а так же с д.х.н., проф. Ищенко А.А., с.н.с. Кононовым Н.Н. (Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия), с.н.с. Дорофеевым С.Г. (кафедра химии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия), и к.ф.-м.н., с.н.с. Рыбалтовским А.О. (Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына, г. Москва, Россия.).

Достоверность полученных результатов обеспечивается: использованием обоснованных и апробированных экспериментальных методов анализа оптических свойств дисперсных сред; соответствием в частных случаях полученных данных известным из литературы результатам аналогичных исследований, выполненных другими исследовательскими группами; воспроизводимостью экспериментальных данных и их соответствием результатам теоретического моделирования, полученным с использованием обоснованных и апробированных теоретических моделей.

Апробация работы.

Представленные результаты докладывались и обсуждались на ряде международных и всероссийских конференций, в частности: на Международной конференции по лазерной физике и квантовой электронике «Laser Optics 2012»(г. Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.); Международной школе для студентов, аспирантов и молодых учёных по оптике, лазерной физике и биофизике Saratov Fall Meeting - International School for Junior Scientists and Students on Optics, Laser Physics and Biophotonics (SFM-2012) (г. Саратов, Россия, 2012 г.); SFM-2013(г. Саратов, Россия 2013 г.); SFM-2014(г. Саратов, Россия 2014 г.); 11-й международной конференции "Correlation Optics'13" (г. Черновцы, Украина, 2013 г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в т.ч. 9 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 3 в сборниках научных трудов и материалах конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, состоящий из 188 наименований. Материалы работы изложены на 154 страницах, содержащих 40 рисунков и 1 таблицу.

Краткое содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена цель и сформулированы основные задачи исследования, представлены защищаемые положения и результаты, обоснована научная новизна и практическая значимость полученных результатов и кратко изложено содержание работы.

Глава 1 посвящена анализу современных актуальных направлений в лазерной физике и фотонике, связанных с исследованиями фундаментальных особенностей и практическим применением резонансных, нелинейно-оптических и кооперативных эффектов при взаимодействии

электромагнитного излучения оптического диапазона с дисперсными микро- и наноструктурированными системами. Отмечается, что область возможных применений отмеченных выше эффектов чрезвычайно широка и включает многие современные разделы современной фундаментальной и прикладной науки от телекоммуникационных технологий до биомедицинской оптики. В связи с этим основные задачи диссертационной работы были ограничены экспериментальными и теоретическими исследованиями особенностей взаимодействия лазерного и широкополосного излучения ближнего УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов с неупорядоченными ансамблями диэлектрических и полупроводниковых наночастиц (включая низкоразмерные и гибридные наночастицы на основе узкозонных и широкозонных полупроводниковых материалов), а также разработку на данной основе новых методов и подходов к лазерной и оптической диагностике структурных и оптических свойств дисперсных наносистем.

В разделе 1.1 Главы 1 обсуждаются фундаментальные особенности переноса излучения в ансамблях микро- и наночастиц в рамках двух подходов – теории переноса излучения и теории многократного рассеяния [8]. Рассмотрено влияние спектральных зависимостей оптических параметров объемных материалов, используемых для синтеза наночастиц, и размерного эффекта, учитывающего особенности частотно-зависимого переноса зарядов при воздействии электромагнитного поля в наносистемах на оптические транспортные свойства неупорядоченных систем металлических, полупроводниковых и диэлектрических наночастиц. Обсуждена возможная роль гипотетического эффекта локализации электромагнитных волн в случайно-неоднородных средах на перенос лазерного излучения в плотноупакованных системах частиц с высокой эффективностью рассеяния. Отмечено, что естественные физические ограничения на минимальное значение транспортной длины переноса излучения в подобных системах в подавляющем большинстве практических случаев не позволяют реализовать аналог критерия Иоффе-Регеля [9] как

необходимое условие достижения порога локализации световых волн в неупорядоченных средах.

В разделе 1.2 обсуждены основные направления в современной лазерной физике и фотонике, связанные с применением структурно-неупорядоченных дисперсных систем на основе металлических, диэлектрических и полупроводниковых микро- и наночастиц. Рассмотрены наиболее яркие и значимые результаты, полученные в исследованиях взаимодействия лазерного и широкополосного оптического излучения с металлическими, полупроводниковыми и диэлектрическими наночастицами и их ансамблями за прошедшие два десятилетия. Вплоть до недавнего времени развитие нанофотоники и наноплазмоники, связанное с различными применениями явления возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в металлических наночастицах, базировалось на использовании наночастиц благородных металлов (золота и серебра) как основной материальной платформы. Однако в последнее время в современной мировой науке наблюдается устойчивая тенденция к созданию новой материальной платформы для нанофотоники и наноплазмоники, альтернативной благородным металлам и основанной на использовании узкозонных полупроводниковых и квазиметаллических соединений, характеризующихся отрицательными значениями действительной части диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне. Помимо наноплазмонных применений, дисперсные системы на основе полупроводниковых наночастиц представляют интерес в качестве основы для синтеза новых функциональных материалов для лазерной физики (матричные среды для создания лазеров и усилителей лазерного излучения со случайной структурой, нелинейно-оптические ограничители мощности лазерного излучения, антиотражающие покрытия и др.), солнечной энергетики и др.

Раздел 1.3 посвящен обсуждению диэлектрических и оптических свойств полупроводниковых и диэлектрических материалов, являющихся

основой для синтеза наночастиц, исследуемых в диссертационной работе (диоксида титана и его модификаций, кремния и его двуокиси и моноокиси).

В **разделе 1.4** представлен обзор основных методов исследования оптических свойств дисперсных систем, применяемых в настоящее время и использованных в диссертационной работе: спектроскопии диффузного пропускания и отражения, спектрально-поляризационного анализа разбавленных суспензий наночастиц, анализа спектров фотолюминесценции и релеевского рассеяния, различных модификаций метода z-сканирования.

В **разделе 1.5** сформулированы краткие выводы по главе.

В **Главе 2** представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований фундаментальных особенностей переноса излучения оптического диапазона в неупорядоченных системах плотноупакованных наночастиц, характеризующихся высокой эффективностью рассеяния (и в частности, эффекта «оптической инверсии» подобных систем при увеличении плотности упаковки рассеивающих центров).

В **разделе 2.1** рассмотрено влияние плотности упаковки рассеивающих центров на оптические транспортные параметры дисперсной системы (в частности, на транспортную длину распространения излучения в системе и на длину рассеяния). В ряде работ обсуждено проявление эффекта корреляции локальных рассеянных полей для соседних рассеивающих центров в форме немонотонного поведения оптических транспортных параметров при возрастании объемной доли рассеивающих центров в дисперсной системе. Отмечается, что именно данный эффект ограничивает возможность достижения гипотетического порога локализации света в случайно-неоднородных средах.

В **разделе 2.2** представлены экспериментальные данные о спектрах диффузного пропускания дисперсных систем на основе плотноупакованных сфероидальных наночастиц диоксида титана с различными значениями среднего диаметра частиц и различными плотностями упаковки. В экспериментах исследовались слои частиц (продукты Sigma Aldrich №

637254, средний размер частиц менее 25 нм (1) и Aldrich № 634662, средний размер частиц менее 100 нм (2)) с толщинами от 150 до 350 мкм, зафиксированные между стеклянными подложками толщиной 1.52 мм. Объемная доля частиц в образцах определялась волюмометрическим методом и составляла 0.20 – 0.25 для образцов (1) и 0.45 – 0.50– для образцов (2). Спектры диффузного пропускания исследуемых образцов регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 с интегрирующей сферой Thorlabs IS236A-4.

В ходе эксперимента образцы подвергались одноосному сжатию в направлении, перпендикулярном подложке; в результате их толщина незначительно (приблизительно на 8%) уменьшалась. Соответственно, объемная доля частиц в исследуемых слоях возрастала. Были обнаружены различные тенденции в поведении спектров диффузного пропускания T_d для исследуемых образцов в исходном и сжатом состоянии: возрастание T_d при уменьшении толщины слоя и росте объемной доли частиц для (2) и убывание – для (1).

В **разделе 2.3** представлены результаты решения обратной задачи восстановления значений транспортной длины l^* и эффективного показателя преломления n_{ef} зондируемых слоев по полученным в эксперименте значениям диффузного пропускания. Также представлены результаты теоретического моделирования применительно к нахождению l^* и n_{ef} по априорным данным о структурных характеристиках слоя и оптических параметрах его составляющих. При определении l^* и n_{ef} в рамках разработанного подхода учитывалось влияние различия показателя преломления подложек и эффективного показателя преломления слоя частиц на значение длины экстраполяции l_{ext} , входящую в выражение для диффузного пропускания слоя T . По измеренному для каждой длины волны

значению T может быть восстановлена зависимость $l^* = f(n_{ef})$, устанавливающая взаимосвязь между значениями l^*, n_{ef} .

В разделе 2.4 представлены результаты интерпретации экспериментальных данных о диффузном пропускании зондируемых слоев с использованием подхода, описанного в разделе 2.3. Были получены семейства зависимостей $l^* = f_1(n_{ef})$ и $l^* = f_2(n_{ef})$ для «прямой» дисперсной системы (частицы TiO_2 в воздушной матрице), соответствующие различным значениям объемной доли и среднего радиуса частиц TiO_2 в слое. Семейство $l^* = f_1(n_{ef})$ соответствует полученным в эксперименте значениям диффузного пропускания слоев для длины волны 1000 нм. Так же, были получены аналогичные зависимости для «инверсной» системы (воздушные сфероидальные нанополости в TiO_2 матрице). Здесь же представлены семейства зависимостей $l^* = f_1(n_{ef})$, соответствующие измеренным значениям диффузного пропускания слоев для длины волны 1000 нм.

В разделе 2.5 представлены краткие выводы по главе.

В главе 3 представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния резонансного возбуждения поверхностных мод в несферических полупроводниковых наночастицах на деполяризующие свойства неупорядоченных ансамблей подобных частиц.

В разделе 3.1 представлен краткий обзор классического подхода к анализу деполяризующих свойств систем несферических частиц с размерами, существенно меньшими длины волны.

В разделе 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований деполяризующих свойств нанопластин и нанолент полититанатов калия в видимой области. Полититанаты калия представляют собой широкозонный полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны ≈ 3.2 эВ. Спектры деполяризации рассеянного под прямым углом света для однократно рассеивающих водных суспензий ПТК нанопластин и нанолент исследовались в спектральном интервале 300 нм – 600 нм с помощью

спектрофлуориметра Perkin Elmer LS55. Методика проведения эксперимента и предварительной обработки полученных данных позволяла учесть различную чувствительность спектрофлуориметра при регистрации вертикально и горизонтально поляризованных составляющих рассеянного излучения и тем самым исключить аппаратную систематическую погрешность.

Были получены спектральные зависимости фактора деполяризации Δ_L для исследуемых образцов, демонстрирующие наличие выраженного пика деполяризации для нанолент и рудиментарного пика для нанопластин. Области локализации пиков в спектрах $\Delta_L(\lambda)$ соответствуют краю полосы фундаментального поглощения материала наночастиц.

В разделе 3.3 рассмотрена теоретическая интерпретация полученных в экспериментах зависимостей $\Delta_L(\lambda)$; исследуемые наночастицы (нанопластины и наноленты) представлены эллипсоидами со следующими значениями геометрических факторов: $L_1 \rightarrow 0, L_2 \rightarrow 0, L_3 \rightarrow 1$ - для нанопластин (сильно сплюснутые эллипсоиды вращения, $a = b \gg c$) и $L_1 \rightarrow 0, L_2 \rightarrow L(\xi), L_3 \rightarrow 1 - L(\xi)$ - для нанолент (сильно вытянутые трехосные эллипсоиды, $a \gg b \gg c$). Здесь a, b, c - значения полуосей эллипсоида, ξ - форм-фактор наноленты (отношение длины к ширине). В предельном случае $\xi \rightarrow \infty$ («наноиглы») $L(\xi) \rightarrow 0.5$.

Рассмотрение предложенной модели эллипсоидальных рассеивателей позволило получить систему уравнений для восстановления диэлектрической функции материала наночастиц из спектров $\Delta_L(\lambda)$.

В разделе 3.4 представлены результаты восстановления диэлектрической функции материала наночастиц в области фундаментального поглощения путем численного решения системы уравнений, полученной в разделе 3.3 для различных значений λ .

Установлены следующие особенности восстановления диэлектрической функции по спектрам $\Delta_L(\lambda)$:

- сравнение восстановленных значений $\varepsilon'(\lambda), \varepsilon''(\lambda)$ для ПТК в нанопазе с соответствующими диэлектрическими функциями для исходного материала (диоксида титана – рутила) показало существование систематического сдвига порядка 80 нм в длинноволновую область для наноматериала; данный эффект предположительно обусловлен структурными особенностями ПТК в нанопазе по сравнению с исходным объемным материалом;
- в длинноволновой области вдали от полосы фундаментального поглощения ($\lambda > 400$ нм) решение системы неадекватно описывает поведение диэлектрической функции $\varepsilon'(\lambda), \varepsilon''(\lambda)$ нанопазы, что обусловлено возрастающим влиянием краевых эффектов в распределении носителей зарядов в нанолентах при снижении эффективности возбуждения низшей продольной моды при переходе от отрицательных значений $\varepsilon'(\lambda)$ к положительным и при $\varepsilon''(\lambda) \rightarrow 0$.

В разделе 3.5 представлены краткие выводы по главе.

В главе 4 представлены результаты экспериментальных исследований нелинейно-оптических эффектов при взаимодействии лазерного излучения с гибридными наночастицами Si/SiO_x, состоящих из кристаллического кремниевого ядра в кислород-дефицитной оксидной оболочке.

В разделе 4.1 представлен краткий обзор оптических свойств гибридных кремниевых наночастиц и обсуждены перспективы их применения в лазерной физике и фотонике.

В разделе 4.2 описана методика комплексных исследований нелинейно-оптических свойств Si/SiO_x наночастиц с использованием анализа затухания сигнала фотолюменесценции и метода z-сканирования с одновременным измерением интенсивности релеевского рассеяния лазерного излучения с различными длинами волн под прямым углом к направлению распространения зондирующего пучка.

В ходе экспериментов исследовались образцы наночастиц в форме суспензий в диметилсульфоксиде (ДМСО); оценки концентрации наночастиц

в суспензии дали значение порядка $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Были получены данные, иллюстрирующие взаимосвязь интенсивности затухающего сигнала фотолюминесценции на длине волны, соответствующей спектральному максимуму люминесценции (780 нм) и интенсивности релеевского рассеяния света под прямым углом к направлению распространения зондирующего пучка с длиной волны 633 нм.

В разделе 4.3 представлена качественная интерпретация наблюдаемой в экспериментах взаимосвязи интенсивности сигнала фотолюминесценции, регистрируемого сигнала при z-сканировании и релеевского рассеяния. В соответствии с существующими представлениями, эффекты взаимодействия лазерного излучения видимого и ближнего УФ диапазонов с гибридными Si/SiO_x наночастицами обусловлены поглощением излучения кристаллическим Si ядром с генерацией носителей зарядов с последующим переносом электронов в кислород-дефицитную оксидную аморфную оболочку с высокой концентрацией дефектных центров. Локализация электронов на этих центрах сопровождается их рекомбинацией с высвечиванием в ближней ИК области. Процесс затухания сигнала фотолюминесценцией предположительно обусловлен эффектом обеднения основного состояния кремниевого ядра. Фотоиндуцированные процессы переноса заряда между ядром и оболочкой в рамках классических представлений могут приводить к изменениям эффективной диэлектрической проницаемости как ядра, так и оболочки, и тем самым – к изменениям поляризуемости частиц. В свою очередь, сечение рассеяния малой частицы пропорционально квадрату модуля ее поляризуемости, что и является причиной сильной взаимосвязи анализируемых в эксперименте оптических сигналов. Количественные оценки фотоиндуцированного эффекта изменения эффективной диэлектрической проницаемости могут быть осуществлены в рамках классической теории рассеяния света на малом шаре в оболочке.

В разделе 4.4 представлены краткие выводы по главе.

В главе 5 представлены результаты разработки и лабораторной реализации модифицированного метода анализа спектров поглощения дисперсных полупроводниковых наноматериалов применительно к анализу их электронной структуры (в частности, ширины запрещенной зоны E_g).

В разделе 5.1 кратко описан известный подход к решению данной проблемы, заключающийся в модификации экспериментально полученной зависимости коэффициента межзонного поглощения $\alpha(E)$ полупроводникового материала от энергии кванта зондирующего излучения E . При оценке E_g строятся зависимости $\{\alpha(E)E\}^{\frac{1}{2}} = f_1(E)$ или $\{\alpha(E)E\}^2 = f_2(E)$ и на них выбираются достаточно протяженные линейные участки, экстраполируемые до пересечения с осью E . Точки пересечения определяют E_g для прямых переходов в первом случае и для непрямых переходов - во втором. Подобный метод называется в англоязычной литературе «Gauc plot». В случае оптически плотных дисперсных систем вместо коэффициента поглощения используется функция Кубелки–Мунка $F(E)$, определяемая по спектральной зависимости коэффициента диффузного отражения $R(E)$ образца как $F = (1 - R^2)/2R \sim \alpha$.

В ряде случаев идентификация линейных участков затруднена вследствие близости значений E_g для различных переходов. Кроме того, для аморфных полупроводников вклад в поглощение при $E \leq E_g$ вносят переходы между локализованными состояниями, соответствующие так называемым ”хвостам“ Урбаха на зависимостях $\alpha(E)$ и приводящие к нелинейному поведению $\{\alpha(E)E\}^{\frac{1}{\gamma}}$ и $\{F(E)E\}^{\frac{1}{\gamma}}$ для E , сопоставимых с E_g . Данная ситуация еще более осложняется в случае квазиодномерных и квазидвумерных наночастиц, подвергнутых импрегнированию или декорированию наночастицами с иной электронной структурой.

В разделе 5.2 представлен иной подход к оценке E_g , основанный на нахождении локальных максимумов логарифмической производной

$\Delta(E) = d\{\ln(F(E)E)\}/dE$. При наличии только межзонного поглощения данная величина характеризуется сингулярностью при $E = E_g$ и равна $\gamma/(E - E_g)$ при $E > E_g$. Для реальных систем с вкладом в поглощение других межзонных переходов и «хвостов» Урбаха «включение» межзонного поглощения при $E > E_g$ должно сопровождаться появлением локального максимума зависимости $\Delta(E)$, что позволяет надежно оценить величину E_g .

В диссертационной работе данный подход был применен к анализу нанопластин полититанатов калия (ПТК), модифицированных при обработке в растворах солей переходных металлов с целью получения новых высокоэффективных фотокаталитических материалов. В рамках данного исследования также было рассмотрено влияние модификации на величину характеристической энергии Урбаха, определяемой плотностью локализованных электронных состояний в синтезируемых системах. Анализ полученных данных показывает, что модифицированные в водных растворах солей переходных металлов частицы ПТК, представляющие по сути гетероструктурные комплексы, характеризуются более низкими по сравнению с немодифицированным материалом значениями ширины запрещенной зоны как для непрямозонного (E_{g1}), так для прямозонного (E_{g2}) переходов с одновременным уменьшением разности энергий переходов $E_{g1} - E_{g2}$. Существенное убывание $E_{g1} - E_{g2}$ и возрастание характеристической энергии Урбаха E_U для модифицированных нанопластин (в 3–4 раза по сравнению с исходным ПТК) может быть интерпретировано как результат значительного увеличения плотности локализованных электронных состояний. Причиной подобных изменений могут быть оба механизма взаимодействия переходных металлов с ПТК в ходе модифицирования (декорирование частиц ПТК наночастицами гидроксида металла, переходящего при просушивании в оксидную форму, а также интеркаляция ионов переходного металла в межслойное пространство ПТК). В частности,

при формировании на поверхности пластин ПТК металлооксидных наночастиц с p -типом проводимости в зоне контакта возникают локальные гетеропереходы, а в случае образования наночастиц, имеющих n -тип проводимости, - барьерные потенциалы.

В разделе 5.3 представлены краткие выводы по главе.

В Заключение представлены общие выводы по работе и обсуждены возможные направления дальнейших исследований.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКИ И ФОТониКИ, СВЯЗАННЫХ С ИССЛЕДОВАНИЯМИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ПРАКТИЧЕСКИМ ПРИМЕНЕНИЕМ РЕЗОНАНСНЫХ, НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ И КООПЕРАТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА С ДИСПЕРСНЫМИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ СИСТЕМАМИ

1.1. Основные подходы к анализу рассеяния лазерного и широкополосного излучения случайно-неоднородными средами.

Взаимодействие электромагнитного излучения оптического диапазона со случайно-неоднородными средами, как правило, носит сложный характер, определяемый рассеивающими и поглощающими свойствами среды, а так же спектральными и временными характеристиками падающего света. Частотно-зависимые эффекты в дисперсных средах могут существенным образом влиять на характеристики процессов рассеяния и поглощения, что проявляется в пространственном перераспределении потока энергии излучения, взаимодействующего со средой.

Стоит отметить характерные величины, используемые при описании масштабов взаимодействия лазерного излучения со средой – это, прежде всего: транспортная длина l^* - характерное расстояние стохастизации волновых векторов парциальных составляющих рассеянного поля в среде[10]; длина рассеяния l - средняя длина распространения парциальной составляющей между последовательными актами рассеяния. Для сред с анизотропным рассеянием данные величины связаны формулой: $l^* = l/(1 - g)$, где g - параметр анизотропии рассеяния.[8]. Для случайно-неоднородных сред с выраженным поглощением вводится также длина поглощения l_a -

характерное расстояние в среде, на котором поток энергии парциальной составляющей рассеянного поля убывает в e раз.

В оптике случайно-неоднородных сред существуют два подхода к анализу распространения излучения в дисперсных системах: теория переноса излучения и аналитическая теория многократного рассеяния[8].

Теория переноса излучения определяет эвристические законы поведения интенсивности электромагнитной волны, распространяющейся в среде. Следуя ей, полагают, что при сложении полей отсутствует корреляция между ними и складываются интенсивности, а не напряженности поля[8]. Дифференциальное уравнение теории переноса излучения аналогично уравнению Больцмана в статистической физике. В рамках данной теории при описании волн используют следующий набор характеристик: лучевая интенсивность, плотность и поток энергии. Точных решений данных уравнений не обнаружено, однако стоит отметить ряд частных случаев, которые дают приближенное решение. Наиболее распространен анализ по двум параметрам среды – по количеству рассеивателей в единице объема и по размеру рассеивателей в сравнении с длиной волны падающего излучения. Для оптически плотных сред используют диффузионное приближение, в то время как для разреженных – первое приближение теории многократного рассеяния. Для частиц, малых по сравнению с длиной волны, рассеяние практически изотропно и амплитуда рассеяния постоянна. Если размер частиц велик по сравнению с длиной волны, то доминирует рассеяние падающего на частицу излучения вперед, другими словами, среда характеризуется высокой анизотропией рассеяния.

В аналитической теории многократного рассеяния волновое уравнение для электромагнитного поля решается для случая его взаимодействия с произвольно выбранной единичной частицей, а затем учитывается суперпозиция локальных полей, рассеянных окружающими частицами и применяется статистическое усреднение величин, характеризующих

рассеянное поле в среде. Основные идеи данного подхода впервые были обсуждены Тверским и Фолди [8].

Распространение электромагнитного излучения в дисперсных системах в определенных случаях может сопровождаться появлением, так называемых локализованных состояний электромагнитного поля в среде; анализ подобных условий является одной из актуальных проблем современной оптики неупорядоченных дисперсных сред. В случайно-неоднородных средах рассеиватели при определенном соотношении плотности упаковки частиц и их формы можно рассматривать как резонаторы света. Изучению локализации света в дисперсных средах при резонансном многократном рассеянии посвящено большое количество работ [11-22].

К числу частотно-зависимых резонансных эффектов могут быть отнесены эффекты локализации электромагнитного поля, а так же генерация и усиление лазерного излучения в системах, содержащих селективные поглотители с большим квантовым выходом флуоресценции. В дисперсных средах с неупорядоченной структурой проявляется ряд интерференционных эффектов, таких как слабая локализация и сильная локализация, аналогичная Андерсоновской в аморфных средах[23-25]

Локализованные состояния оптического поля в рассеивающих средах могут быть проанализированы путем решения волнового уравнения для электромагнитного поля [26]:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \nabla(\nabla \mathbf{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{fluct}(\mathbf{x}) \mathbf{E} = \epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.1)$$

где ω – частота и c скорость распространения электромагнитной волны, при этом диэлектрическая проницаемость среды представляет собой сумму среднего значения ϵ_0 и зависящей от координат флуктуационной составляющей $\epsilon_{fluct}(\mathbf{x})$. Для непоглощающей диэлектрической среды, которая характеризуется только действительным значением диэлектрической проницаемости, величина $\epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}$ всегда положительна. Таким образом,

локализация электромагнитных волн не может быть результатом только изменения энергии фотона. При увеличении энергии фотонов (и, соответственно, частоты электромагнитных волн) вклад интерференционных эффектов при распространении излучения в диэлектрической среде становится незначительным, и в этом случае для описания распространения волн применимы подходы геометрической оптики.

Одним из наиболее важных параметров в описании явления локализации рассеянного случайно-неоднородной средой электромагнитного поля является транспортная длина l^* . Переход от распределённых состояний электромагнитного поля к локализованным определяется интерференцией парциальных составляющих при l^* , сравнимых с длиной волны света. Количественное условие перехода к режиму локализации может быть записано в виде $2\pi l^*/\lambda \approx 1$ [27]. Тогда локализованные состояния электромагнитного поля подчиняются условию $l^* \leq \lambda/2\pi$.

Для частиц малого диаметра $a \ll \lambda$ справедливо соотношение $l^* \sim \lambda^4$ [26]. Для крупных частиц $a \gg \lambda$, для которых вклад интерференционных эффектов мал, справедливы соотношения $\lambda \rightarrow 0, l^* \rightarrow \infty$. Для зависимости $l^*(\lambda)$ в области $0 < \lambda < \infty$ характерны минимумы, которые играют важную роль для локализации электромагнитных волн. Условие локализации определяется концентрацией рассеивателей и соотношением между показателями преломления рассеивающих центров и базового вещества. При соотношении показателей преломления рассеивателей и базового вещества не менее 2 появляются локализованные состояния электромагнитного поля. При анализе рассеивающей системы, наличие резонансов для сечения рассеяния может оказывать существенное влияние на положение области локализации.

1.2. Применение структурно-неупорядоченных дисперсных систем на основе металлических, диэлектрических и полупроводниковых микро- и нано частиц лазерной физике и фотонике.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в настоящее время направлений лазерной физики и фотоники является исследование и практическое применение кооперативных и резонансных эффектов при взаимодействии лазерного и широкополосного излучения с единичными диэлектрическими, полупроводниковыми и металлическими микро- и наночастицами, а также структурно упорядоченными и неупорядоченными ансамблями подобных частиц. К наиболее характерным проявлениям подобных эффектов может быть отнесена, например, генерация лазерного излучения неупорядоченными ансамблями плотноупакованных частиц с добавками красителей с высоким квантовым выходом флуоресценции (random lasing). Явление лазерной генерации в случайно-неоднородных средах, впервые теоретически обоснованное В.С. Летоховым[29] в 1967 году, оставалось вне внимания исследователей до конца 90х годов прошлого века. Однако в последнее двадцатилетие произошел в буквальном смысле взрыв исследовательского интереса к данному явлению[30-33].

В настоящее время для получения случайной лазерной генерации используется широкий спектр неупорядоченных дисперсных сред: суспензии на основе диэлектрических нано- и микрочастиц (ZnO, TiO₂, GaP, PS), погружённых в базовое вещество с различными красителями [34-38], тонкие плёнки фотонного стекла на основе полимерных сфер [39], фотонные кристаллы на основе диэлектрических микросфер (SiO₂, полистироловые частицы) с добавлением красителя [40].

К числу ярких результатов, полученных в недавнее время в данном направлении, следует отнести, так же создание наноразмерных генераторов оптического излучения – спазеров (SPASER – аббревиатура английского словосочетания Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of

Radiation). Излучение спазера состоит из поверхностных плазмонов, которые в отличие от фотонов могут быть локализованы в нанометровом пространственном объеме, что важно для нанотехнологических применений, в частности, для ближнеполевого нелинейно-оптического зондирования [1]. В предложенной в работе [1] схеме поверхностные плазмоны возбуждаются в сферической серебряной оболочке, нанесенной на диэлектрическое ядро (Рис. 1.1). Квантовые точки (полупроводниковые нанокристаллы), составляющие активную среду, двумя плотными монослоями покрывают поверхность оболочки, играющей роль резонатора спазера. Примерный радиус серебряной оболочки составляет от 10 до 20 нм, а ее толщина порядка 1–2 нм. Плазмонный резонанс в металлической оболочке за счет изменения ее толщины может быть существенно сдвинут в длинноволновую область по сравнению со случаем однородной металлической наночастицы. Этот сдвиг составляет несколько сотен нанометров, что на порядок превышает аналогичный сдвиг в сплошной наносфере за счет изменения ее радиуса или диэлектрического окружения. В свою очередь, сдвиг плазмонного резонанса в видимую и ближнюю инфракрасную область спектра крайне важен для возможных технологических применений спазеров.

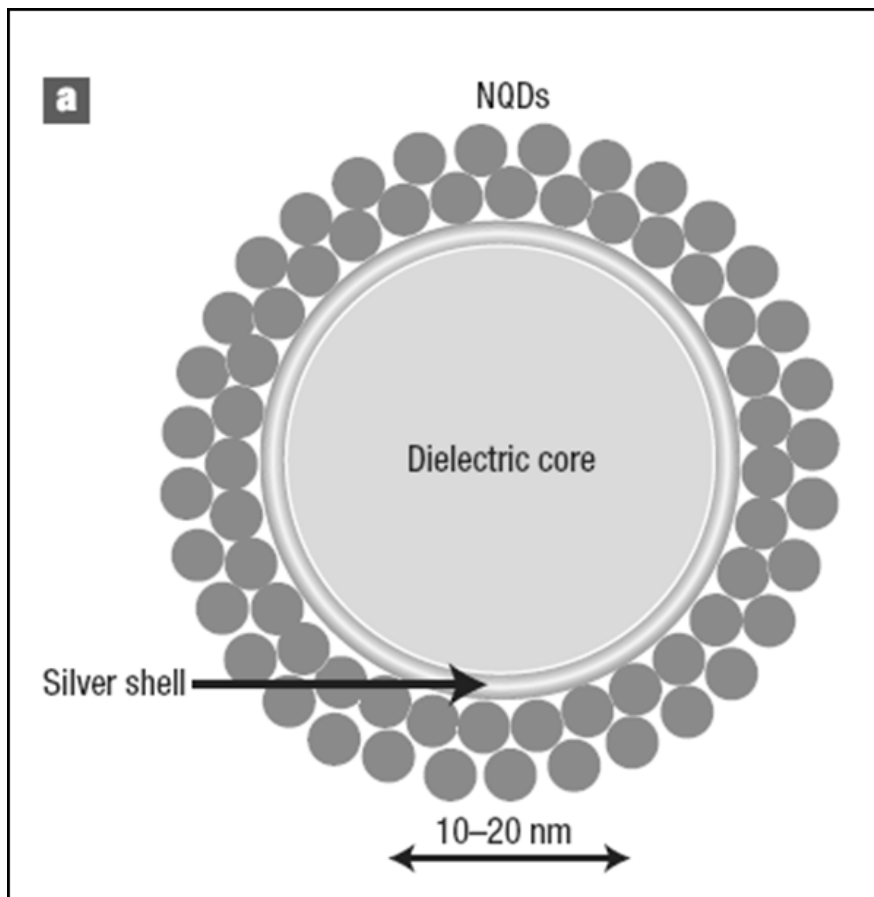


Рис. 1.1. Схематическое изображение спазера (заимствовано из [1]).

Следует отметить, что эксплуатационные характеристики экспериментальных образцов излучателей, создаваемых в настоящее время с использованием данных эффектов, в значительной степени уступают серийно выпускаемым классическим полупроводниковым и твердотельным лазерам в силу низкой пространственной и временной когерентности излучения. Однако можно утверждать, что исследования данного явления не утратили своей актуальности и в настоящее время; одним из наиболее перспективных направлений применения эффекта random lasing является диагностика структурных и функциональных свойств случайно-неоднородных сред, в том числе и биотканей (в частности, весьма показательным результатом является возможность дифференциации здоровых тканей и тканей с онкологическими

патологиями по спектрам лазерного излучения, генерируемого образцами тканей.

Актуальным направлением фотоники дисперсных наносистем, активно развивающимся в настоящее время, являются исследования и практическое применение резонансных возбуждений коллективных колебаний заряда в металлических, квазиметаллических и полупроводниковых наночастицах электромагнитными полями оптического диапазона. Различные аспекты явления возбуждения плазмонных резонансов в наночастицах благородных металлов различной формы в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах электромагнитного спектра в последнее десятилетие являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Среди примеров успешного применения возбуждения колебаний электрического заряда в наночастицах можно привести усиление рамановского рассеяния. Рамановское рассеяние – исключительно слабый эффект. Его сечение на 14–15 порядков меньше сечения фотолюминесценции молекул красителя. Поэтому для регистрации рамановских спектров очень важна возможность усиления регистрируемого сигнала за счет возбуждения поверхностных плазмонов. Это явление, называемое поверхностно-усиленным рамановским рассеянием (Surface Enhanced Raman Scattering – SERS), было открыто в работе [41].

В цитируемой статье наблюдалось усиление в миллион раз сигнала рамановского рассеяния от молекулы пиридина (химическая формула C_5H_5N) при ее размещении на поверхности зернистого серебра по сравнению со случаем, когда та же молекула находилась на стеклянной подложке. Среди современных достижений SERS технологий можно выделить ряд достижений таких как: оптическое детектирование и спектроскопия одиночных молекул методом SERS при комнатной температуре [42].

Достигнутое в данной работе усиление рамановского сигнала от одиночных молекул красителя Родамин 6Ж (химическая формула

$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), адсорбированных на серебряных наночастицах, составило 10^{14} – 10^{15} . Гигантское усиление привело к тому, что рамановские сигналы от молекулярных колебаний оказались более интенсивными и стабильными по сравнению с флуоресценцией молекул. Перспективным представляется мечение наночастиц для SERS анализа сложных биологических молекул, в том числе ДНК [43].

Среди успешного применения плазмонных технологий так же стоит упомянуть солнечную энергетику и детектирование оптических сигналов. [44]. В основе принципа работы фотодетекторов, использующих поверхностные плазмоны, лежит генерация фототока в активном материале фотодетектора под действием переменного электрического поля плазмонов, возбуждаемых излучением на поверхности металлических наночастиц.

На рис 1.2. приведено схематическое изображение структуры кремниевого диода с золотыми наносферами, стрелкой обозначен р-п переход, на поверхность активной области которого нанесены золотые наносферы диаметром 100, 80 или 50 нм. Поверхностная плотность составляла, соответственно: $7.73 \cdot 10^7$, $1.63 \cdot 10^8$ и $6.63 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$

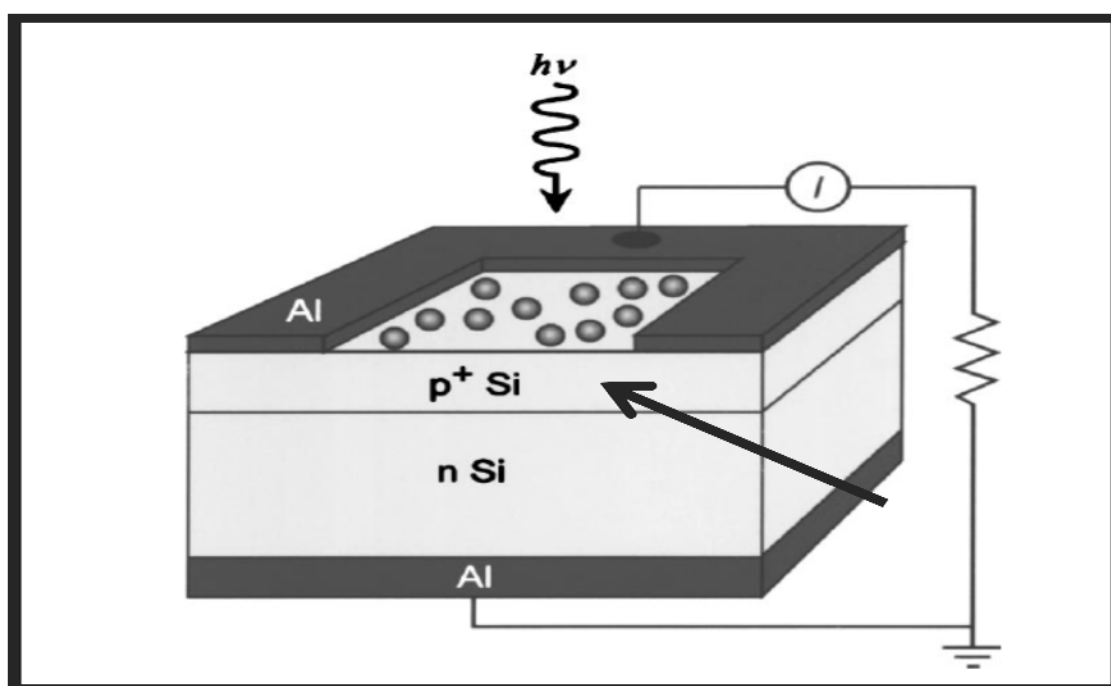


Рис. 1.2. Схематическое изображение структуры кремниевого диода с золотыми наносферами [44]

В рамках данной работы было получено значительное усиление фототока за счет плазмонного резонанса. На Рис. 1.2. Приведены нормированные на значение без добавления наночастиц величины фототока диода как функция длины волны падающего излучения. Стоит отметить, что положение пиков усиления зависит от размера наночастиц, а их величина варьируется от 1.58 до 1.85 раза. Возрастание фототока обусловлено усилением электрического поля, действующего на носители заряда и вследствие увеличения времени взаимодействия излучения с фотодетектором. Время электрон-фотонного взаимодействия в отсутствие металлических наночастиц определяется скоростью света в среде, и составляет для кремниевого диода толщиной 100 нм порядка 1 фс. В случае наличия золотых наносфер на активной поверхности кремниевого образца, время взаимодействия равно времени жизни поверхностного плазмона, типичное значение которого составляет порядка 5-10 фс.

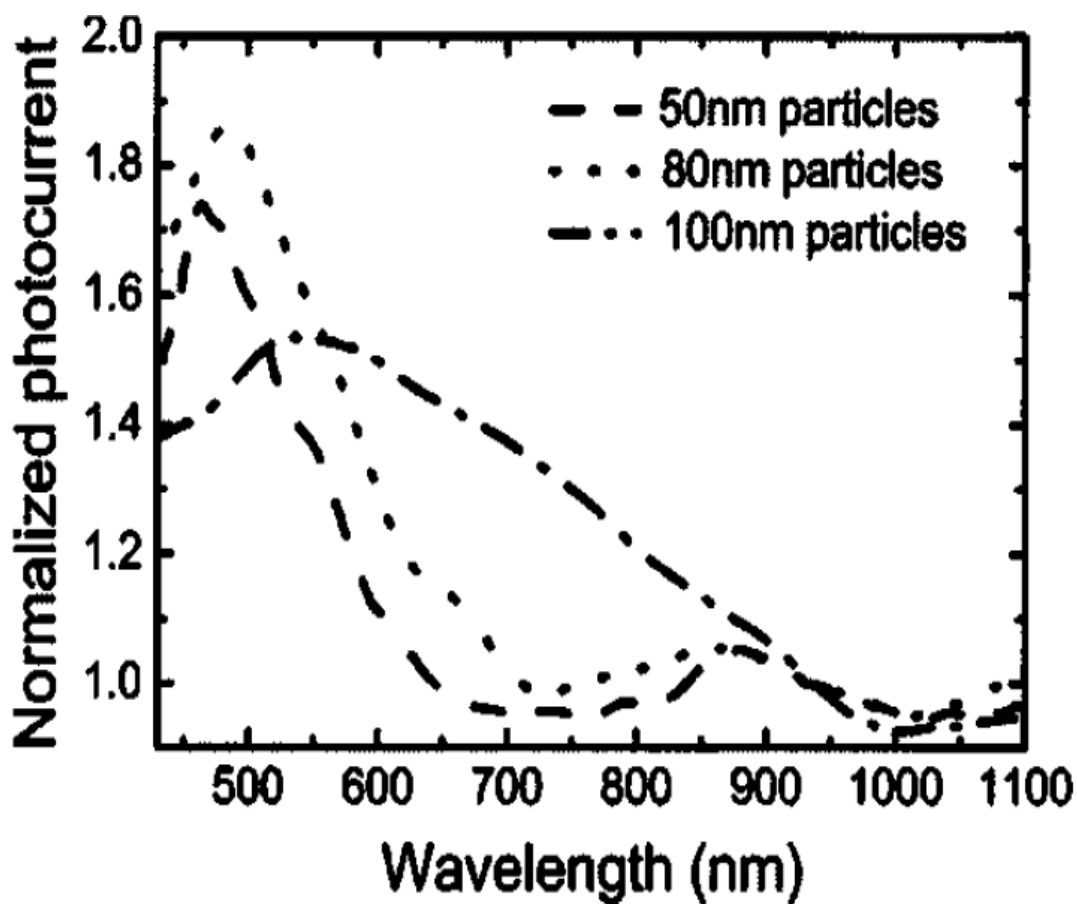


Рис. 1.3. Нормированный на значение без наночастиц фототок диода как функция длины волны излучения [44].

Кроме указанных применений известен ряд работ (см., например[45]), в которых плазмонный резонанс используется для увеличения коэффициента поглощения солнечных элементов. В рамках указанной работы удалось значительно (Рис. 1.4.) увеличить фототок кремниевого диода путем использования наночастиц серебра со средними размерами от 14 до 27 нм (Рис. 1.5.)

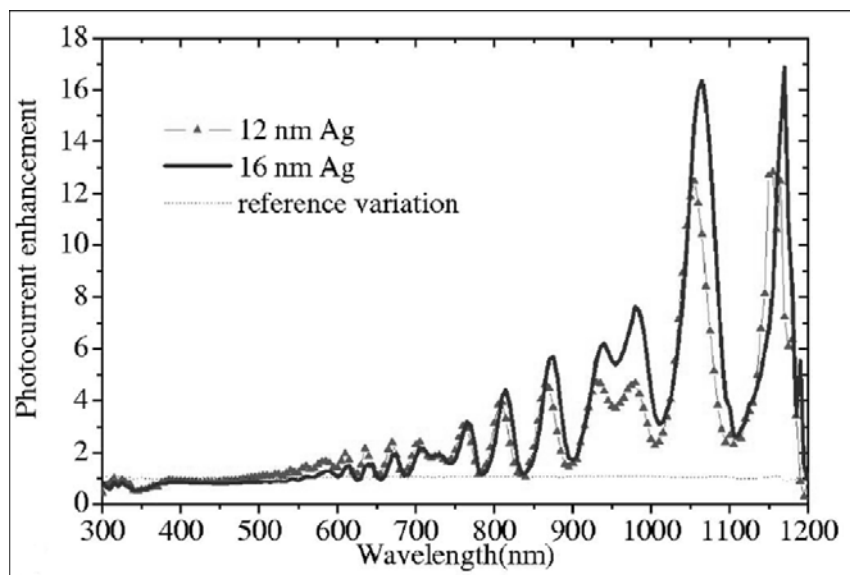


Рис. 1.4. Зависимость фототока для кремниевого солнечного элемента толщиной 1.25 мкм с нанесением серебряных наночастиц с массовой толщиной 12 и 16 нм по сравнению со случаем отсутствия наночастиц [45]

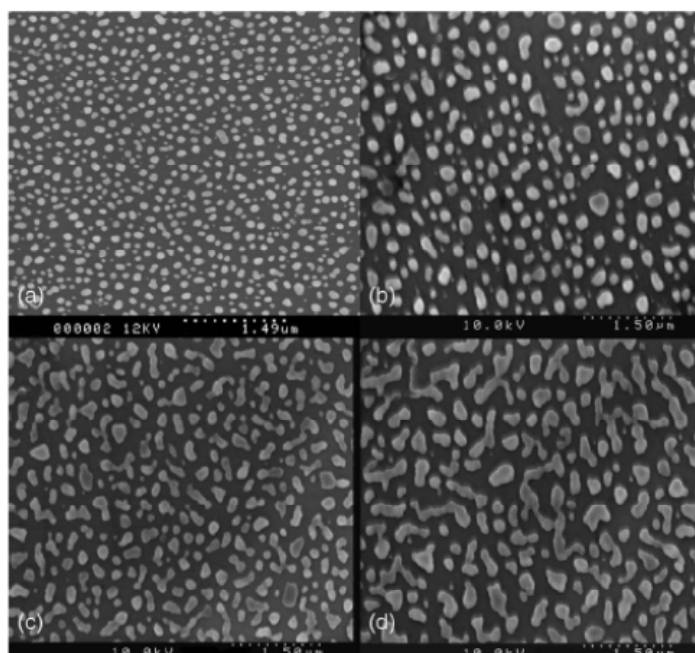


Рис. 1.5. Изображения серебряных наночастиц, полученные с помощью электронного микроскопа, соответствующие различным размерам частиц: (a) массовая толщина 14 нм, (b) 16 нм, (c) 18 нм, (d) 27 нм [45]

Также в настоящее время одной из доминирующих тенденций в дальнейшем развитии нанофотоники и наноплазмоники является создание новой материальной платформы на основе квазиметаллов и узкозонных полупроводников, являющихся заменой по своим плазмонным свойствам широко применяемым в настоящее время благородным металлам (см., например, [6]).

1.3. Применение наночастиц на основе TiO_2 и nSi-SiO_x , обусловленные их уникальными оптическими свойствами.

Оптические свойства наночастиц являются объектом многих фундаментальных и прикладных исследований. Как отмечено в разделе 1.1, частотно-зависимые явления, проявляющиеся при поглощении или рассеянии света в дисперсных средах, существенным образом влияют на распространение излучения в подобных системах.

Композитные материалы со случайной структурой на основе наночастиц диоксида титана представляют интерес для приложений в современной лазерной физике, биомедицинской оптике, фотонике и фотохимии [46-56]. Данный факт обусловлен рядом уникальных свойств частиц на основе диоксида титана, таких как высокая эффективность рассеяния в видимой и ультрафиолетовой областях. Структура молекул диоксида титана позволяют формировать различные комплексы с металлами, молекулами красителей и т.д., что даёт возможность управлять оптическими свойствами нанокompозитных материалов, синтезируемых с использованием наночастиц титанатов, в широком диапазоне. Подобные системы, в том числе, демонстрируют наличие высокого фотокаталитического потенциала, что способствует их широкому использованию в различных фотохимических приложениях [57-60].

Большое значение фактора эффективности рассеяния частиц TiO_2 обусловлено их высоким показателем преломления (в особенности, в высокочастотной области видимого диапазона и низкочастотной области ультрафиолетового диапазона вблизи полосы фундаментального

поглощения). Дисперсные системы на основе наночастиц рутила или анатаза могут быть использованы как лазерные среды с неупорядоченной структурой [61-65]. В частности, на изолированных кластерах наночастиц диоксида титана был впервые получен эффект лазерной генерации со стохастической модуляцией добротности [66].

Другим материалом, активно исследуемым в последнее десятилетие, является нанокремний. Интерес к данным наночастицам обусловлен возможностью использования уникальных электронно-оптических свойств, которыми обладает этот материал и композиты, созданные на его основе. Эти свойства определяются сочетанием квантоворазмерного эффекта для таких полупроводниковых наночастиц и эффектов, обусловленных их большой удельной поверхностью. По сравнению с монокристаллическим, микрокристаллическим и аморфным кремнием, которые являются основными материалами электроники, нанокристаллический кремний обладает уникальными оптическими (поглощение излучения в УФ-области и фотолюминесценция) и электрофизическими свойствами. В то же время он, как и другие формы кремния, биологически совместим с человеческим организмом, является относительно недорогим материалом, что в сочетании с уникальными свойствами определяет перспективность его применения, например, в фотонике, преобразователях света, фотовольтаических устройствах, сенсорах, медицинской диагностике, косметологии, лакокрасочной и текстильной промышленности [67-79].

Начиная с 1990 года, когда впервые была описана люминесценция пористого кремния в видимой области, появился огромный объем информации, относящейся к исследованию и применению пористого кремния, нанокристаллического кремния и композитных материалов на их основе.

1.4. Обзор методов исследования оптических свойств дисперсных систем, применяемых в работе.

Одним из традиционных методов определения μ_a , μ'_s (или μ_s) и g является измерение диффузного пропускания T_d , диффузного отражения R_d и коллимированного пропускания T_c исследуемого образца в форме плоского слоя (рис. 1.6). Обычно в результате подобных спектрофотометрических измерений получают спектральные зависимости этих величин, из которых путем решения обратной задачи находят спектральные зависимости $\mu_a(\lambda)$, $\mu'_s(\lambda)$ и $g(\lambda)$.

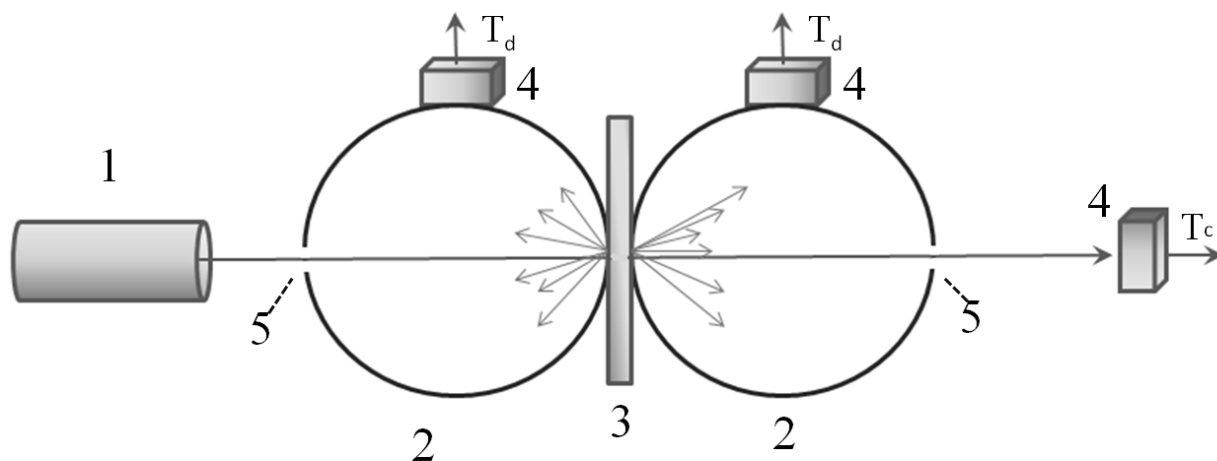


Рис. 1.6. Традиционная схема измерений оптических параметров случайно-неоднородных сред. 1 – источника излучения. 2 – интегрирующие сферы. 3 – зондируемый образец. 4 – фотоприемники. 5 – порты интегрирующих сфер.

Прецизионные измерения транспортных параметров требуют компенсации ряда систематических погрешностей метода (в частности, учета влияния размеров портов интегрирующих сфер, краевых эффектов в зонах контакта образца со сферами, френелевских отражений на границах образца, конечности расстояния между образцом и детектором коллимированной

составляющей и т.д.). Наиболее просто по полученным данным после учета потерь на френелевские отражения при известной толщине образца L определяется коэффициент экстинкции образца, равный сумме коэффициентов рассеяния и поглощения:

$$\mu_t = \mu_s + \mu_a = -\frac{\ln(T_c)}{L}. \quad (1.2)$$

Определение всех трех параметров с учетом взаимосвязей между ними может быть осуществлено с использованием различных вычислительных процедур, среди которых наиболее популярными является метод добавления-удвоения (the adding-doubling technique), метод дискретных ординат и метод инверсного Монте-Карло.

Метод добавления-удвоения, первоначально разработанный Ван дер Хюлстом [80] применительно к задачам переноса излучения в атмосферах планет и в пылевых туманностях, был успешно адаптирован в 90х годах прошлого века к решению обратных задач оптической диффузионной диагностики биологических тканей[81, 82]. В методе в качестве входных параметров, кроме толщины образца, используются значения его полного отражения и пропускания (могут быть получены путем суммирования коэффициентов диффузного и коллимированного пропускания, измеренных в схеме рис. 1.6). В основе прямого метода добавления-удвоения используется предположение о том, что если известны отражение и пропускание тонкого однородного слоя, то оптические характеристики удвоенного по толщине слоя могут быть получены в результате совмещения двух идентичных слоев половинной толщины. Слой произвольной толщины может быть смоделирован в результате итерационной процедуры удвоения исходного тонкого слоя.

Инверсное Монте-Карло [83-86] предполагает расчет T_d и R_d прямым методом Монте-Карло при некоторых стартовых значениях транспортного коэффициента рассеяния, коэффициента поглощения и параметра анизотропии рассеяния, заданных с учетом ограничений, следующих из

значения коллимированного пропускания, вычисление невязок с полученными экспериментальными значениями и коррекцию исходных значений. Данная последовательность процедур повторяется до тех пор, пока не будет достигнут минимум целевой функции (вычисляемой, например, как сумма квадратов невязок). Для минимизации целевой функции могут быть использованы различные численные методы (метод Ньютона, метод наискорейшего спуска, метод Левенберга-Марквардта и др.).

Поляризационные методы зондирования с использованием лазерных и широкополосных источников излучения являются в настоящее время одними из основных оптических методов анализа структуры дисперсных систем, в том числе и состоящих из наночастиц различной формы и состава (см., например, [87-89]). При высоких концентрациях рассеивающих центров также применяются и оптические диффузионные методы (например, спектроскопия диффузного отражения и пропускания, спектроскопия когерентного обратного рассеяния, оптическая когерентная томография, диффузионно-волновая спектроскопия и др. [90,91]). Следует отметить, однако, что в данном случае, как правило, для решения обратной задачи (восстановления структурных характеристик среды по данным оптических диффузионных измерений) необходима дополнительная информация о форме, размерах или о величине объемной доли рассеивающих центров в зондируемой дисперсной системе. Это обусловлено тем, что в результате применения оптических диффузионных методов измеряемой характеристикой является транспортная длина распространения зондирующего излучения в среде [8], являющаяся обобщенным параметром, зависящим как от морфологических особенностей зондируемой системы, так и от особенностей поведения диэлектрических функций структурных элементов системы в интервале длин волн зондирующего излучения.

Поляризационные методы зондирования с успехом применяются в случае зондирования дисперсных систем в режиме однократного рассеяния,

когда вкладом деполяризованной диффузной составляющей рассеянного света в детектируемый оптический сигнал можно пренебречь. Поляриметрия случайно-неоднородных сред в классическом варианте предусматривает восстановление всех элементов матрицы рассеяния света (матрицы Мюллера) путем последовательного зондирования объекта излучением с различными состояниями поляризации. Исходя из полученных значений элементов матрицы Мюллера, делается заключение о структурных характеристиках исследуемого образца. Стоит отметить, что в ряде случаев может быть с успехом применен упрощенный вариант поляриметрии, основанный на измерениях деполяризующих свойств дисперсной системы путем измерения интенсивностей кросс- и ко-поляризованных составляющих рассеянного под определенным углом излучения при зондировании среды линейно поляризованным или неполяризованным светом. Несмотря на очевидность и простоту подобного подхода, следует отметить, что при зондировании дисперсных наносистем в условиях существенного влияния резонансных эффектов при взаимодействии излучения с наночастицами возможно проявление нетривиальных новых эффектов, не рассматриваемых ранее в оптике дисперсных систем. В качестве примера можно привести установленный недавно эффект усиления деполяризующих свойств ансамблей металлических квазиодномерных и квазидвумерных наночастиц в частотных интервалах, соответствующих возбуждению локализованных поверхностных плазмонных резонансов в наночастицах [92].

Так же успешно применяемый для изучения свойств дисперсных сред метод Z -сканирования позволяет измерять как нелинейное поглощение, так и нелинейное рассеяние. Этот метод чувствителен ко всем оптическим нелинейным процессам, позволяет оценить нелинейный показатель преломления и нелинейное поглощение на основе подходов с открытой и закрытой апертурой [93-99].

Типичная схема, используемая в методах Z -сканирования с открытой апертурой, представлена на рис. 1.7. Регистрация рассеянного лазерного поля осуществляется в дальней зоне. Образец располагается в фокусе линзы и смещается вдоль оси пучка. Геометрия области сканирования определяется толщиной образца и параметрами лазерного пучка. Дифракционная длина сфокусированного пучка Z_0 может быть выражена соотношением [97]:

$$Z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (1.3)$$

где ω_0 - размер фокального пятна.

Для тонких образцов $L \leq Z_0$ область сканирования лежит в пределах смещения $\pm Z_0$.

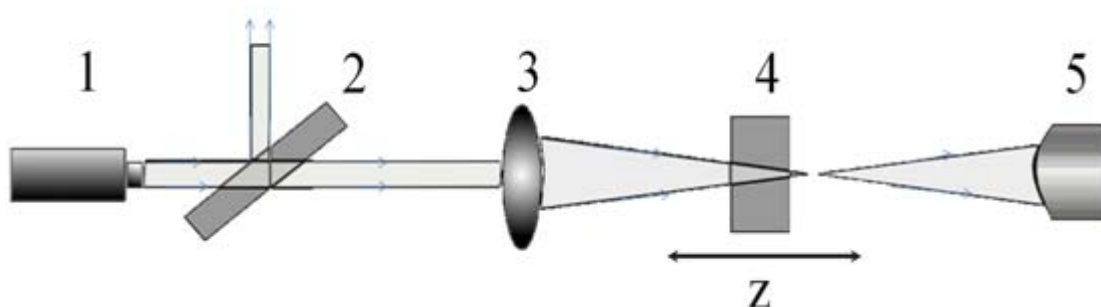


Рис. 1.7. Экспериментальная схема, реализуемая в методе z -сканирования с открытой апертурой: 1 – импульсный лазер; 2- делитель светового пучка; 3- кварцевая линза; 4- кварцевая кювета; 5- измеритель мощности лазерного излучения, либо измеритель энергии импульса.

Кварцевая кювета заполняется исследуемыми суспензиями и располагается на координатном микропозиционирующем устройстве, обеспечивающем продольное смещение образца. Средняя мощность прошедшего лазерного излучения, либо энергия единичного прошедшего импульса измеряется помощью болометрического измерителя мощности или пироэлектрического приемника соответственно.

1.5. Краткие выводы по главе.

Несмотря на значительные достижения в областях лазерной физики, нанофотоники и наноплазмоники дисперсных систем к настоящему времени, некоторые аспекты взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с субмикронными частицами и их ансамблями в условиях проявления резонансных и кооперативных эффектов при рассеянии и поглощении исследованы не в полной мере. Учитывая дискуссионность современных представлений об особенностях переноса электромагнитного излучения в неупорядоченных ансамблях плотноупакованных микро- и наночастиц с высокой эффективностью рассеяния вблизи так называемого порога локализации излучения, можно предположить далеко не очевидный характер влияния структурных характеристик подобных систем на их оптические транспортные свойства. Вместе с тем, уточнение особенностей, характеризующих взаимосвязи между транспортной длиной распространения излучения в среде, ее эффективным показателем преломления и параметром анизотропии рассеяния, с одной стороны, и структурными характеристиками среды и диэлектрическими свойствами ее составляющих, с другой стороны, позволит предложить новые подходы к синтезу оптических и лазерных материалов с дисперсной структурой и требуемыми функциональными характеристиками. Аналогичным образом, теоретические и экспериментальные исследования деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей несферических наночастиц в частотных интервалах, характеризующихся существенно отрицательными значениями действительной части диэлектрической функции (например, квазидвумерных и квазиодномерных наночастиц на основе широкозонных полупроводников в спектральных интервалах, соответствующих фундаментальному поглощению материала наночастиц) позволят уточнить ряд фундаментальных особенностей распространения поляризованного света в подобных системах.

В свою очередь, эти особенности могут быть использованы как при разработке новых методов оптической и лазерной диагностики дисперсных

сред и композитных наноматериалов, так и при синтезе новых дисперсных материалов для применений в лазерной физике, фотонике и плазмонике. Значительный интерес представляют исследования взаимосвязи процессов оптически индуцированного переноса зарядов в гибридных наночастицах (характерным примером подобных систем могут служить наночастицы, состоящие из кремниевого ядра с кислород-дефицитной оксидной оболочкой [7]) и нелинейно-оптическими свойствами подобных частиц. С точки зрения различных практических приложений представляет значительный интерес развитие методов модификации электронной структуры полупроводниковых материалов с полосами фундаментального поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра путем использования различных физических механизмов на мезоскопическом уровне (например, путем создания локальных гетеропереходов в областях контактов полупроводниковых наночастиц с различными значениями ширины запрещенной зоны). Важное значение имеет также развитие оптических и лазерных методов диагностики оптических свойств подобных систем, получаемых в процессе модификации. Таким образом, подобные исследования представляются актуальными и своевременными с точки зрения дальнейшего развития лазерной физики и нанофотоники.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТА «ОПТИЧЕСКОЙ ИНВЕРСИИ» ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Как правило, в рамках современных моделей распространения излучения в случайно-неоднородных средах, основанных на теории переноса излучения или аналитической теории многократного рассеяния [8], в качестве основных параметров среды, определяющих особенности распространения света, рассматриваются характерные масштабы его взаимодействия со средой. К числу этих параметров относятся [8]: длина рассеяния l (the scattering mean free path) – характерное расстояние распространения световой волны между двумя последовательными актами рассеяния; транспортная длина l^* (the transport mean free path) – характерное расстояние распространения излучения в среде, на котором информация об исходном направлении распространения света теряется. Другими словами, l^* соответствует характерному масштабу полного преобразования направленной составляющей излучения в диффузную. Для случайно-неоднородных сред с выраженным поглощением вводится также длина поглощения l_a (the absorption length) как характерное расстояние в среде, на котором поток энергии парциальной составляющей рассеянного поля убывает в e раз. В рамках диффузионного приближения теории переноса излучения [8] вводится коэффициент диффузии излучения, который для слабопоглощающих сред равен $D = l^*v/3$, где v – скорость распространения потока энергии в среде, в общем случае отличная от значений фазовой и групповой скорости.

Длина рассеяния и транспортная длина связаны между собой известным соотношением $l^* = l/(1-g)$, где g – параметр анизотропии рассеяния. В приближении слабого рассеяния, когда $l, l^* \ll \lambda$, для слабопоглощающих сред длина рассеяния связана со структурными

характеристиками среды достаточно простым и очевидным соотношением, следующим из предположения о статистической независимости элементарных актов рассеяния распространяющегося излучения на частицах, образующих рассеивающую среду:

$$\begin{cases} l = \frac{l}{\mu_s} = \frac{l}{\langle Q_{sca} \rangle \langle \sigma_g \rangle n}; \\ l \approx \frac{4\tilde{r}}{3Q_{sca} f}. \end{cases} \quad (2.1)$$

Здесь μ_s - коэффициент рассеяния среды, $\langle Q_{sca} \rangle$ и $\langle \sigma_g \rangle$ - усредненные по всем возможным ориентациям частиц значения их фактора эффективности рассеяния и геометрического сечения частиц, n - концентрация частиц в среде. Вторая формула в выражении (2.1) соответствует случаю ансамблей сферических и сфероидальных частиц, характеризуемых эффективным значением радиуса \tilde{r} и объемной доли f . В случае систем, не являющихся ансамблями локализованных неоднородностей – частиц и характеризуемых «плавными» флуктуациями диэлектрической проницаемости по объему (например, полимерных материалов), для них также могут быть определены значения \tilde{r} и f , исходя из величины радиуса корреляции флуктуаций параметров среды и особенностей корреляционной функции [100].

Выражение (2.1) является одним из основополагающих при анализе структурных параметров дисперсных систем с применением различных оптических методов (см., например, [101-105]). В то же время хорошо известно, что область его применимости существенно ограничена малыми значениями объемной доли рассеивателей (т.е. ситуацией, когда взаимные положения частиц можно считать некоррелированными). Различные факторы, влияющие на взаимосвязь оптических транспортных параметров случайно-неоднородной среды и ее структурных характеристик и проявляющиеся при высоких плотностях упаковки рассеивающих центров (т.е. при больших значениях f) рассматривались в ряде теоретических и экспериментальных работ. Следует отметить, что в случае дисперсных

систем, состоящих из плотноупакованных наночастиц с высокой эффективностью рассеяния, существенное влияние на оптические транспортные параметры подобных систем могут оказывать различия в эффективности взаимодействия излучения с наночастицами, находящимися в матричной среде, и нанопустотами между частицами, заполненными матричной средой. Насколько нам известно, подобный эффект подробно не рассматривался вплоть до настоящего времени. Вместе с тем, он может оказывать существенное влияние на функциональные свойства дисперсных наноматериалов, синтезируемых для различных применений в фотонике и лазерной физике.

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований эффекта «оптической инверсии» дисперсных систем на основе плотноупакованных наночастиц, обусловленного упомянутыми выше различиями в эффективности взаимодействия. Раздел 2.1 посвящен краткому рассмотрению эффектов, связанных с влиянием плотности упаковки рассеивающих центров на оптические транспортные параметры случайно-неоднородной среды. В разделе 2.2 представлены результаты экспериментальных исследований особенностей диффузного пропускания слоев плотноупакованных наночастиц диоксида титана. В разделе 2.3 описаны теоретические модели, используемые для интерпретации полученных экспериментальных данных. Раздел 2.4 посвящен интерпретации установленного в экспериментах эффекта «оптической инверсии» с применением разработанной модели эффективной среды. В разделе 2.5 представлены краткие выводы по главе.

2.1. Особенности взаимосвязи оптических транспортных параметров и структурных характеристик случайно-неоднородных сред при высоких плотностях упаковки рассеивающих центров

Выражение (2.1), описывающее взаимосвязь между l и μ_s и \tilde{r} и f , применимо только при малых значениях f (вплоть до величин порядка 0.05). При возрастании f до значений порядка 0.1 и более начинает оказывать существенное влияние взаимная корреляция положений близко расположенных рассеивающих центров, приводящая к суперпозиции локальных световых полей, рассеянных различными частицами. Данный эффект может быть описан в рамках учета влияния статического структурного фактора дисперсной системы на полное сечение рассеивающих центров (см., например, [100, 105-106]) и проявляется в форме немонотонных зависимостей транспортной длины и длины рассеяния света в системе от объемной доли или концентрации рассеивающих центров.

Одно из первых систематических экспериментальных исследований подобного немонотонного поведения было выполнено в работе [107]. На рис. 2.1 представлены заимствованные из данной работы графики, демонстрирующие существование выраженного минимума для концентрационных зависимостей l и l^* и резкое их увеличение в области больших концентраций (которое можно интерпретировать как оптическое просветление среды).

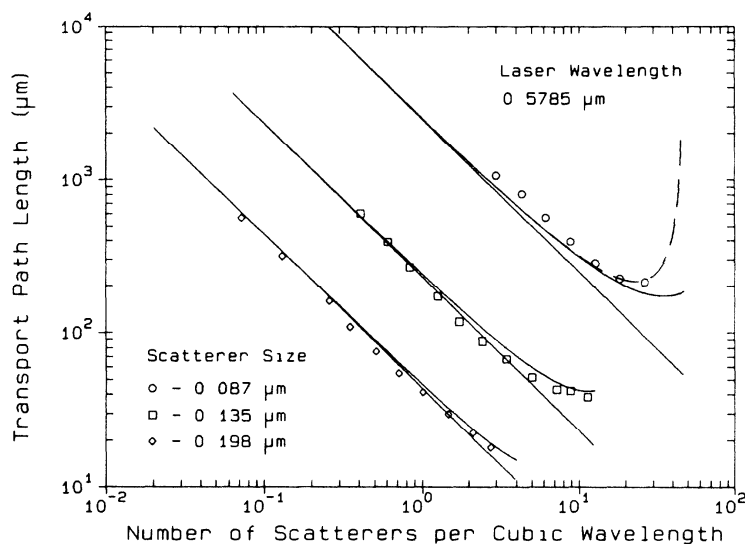


Рис. 2.1. Зависимости l и l^* от концентрации рассеивающих центров с различным значением диаметра, иллюстрирующие влияние статического структурного фактора системы при высоких значениях объемной доли частиц (заимствовано из [107], рассеиватели – полистироловые сферы).

Отметим, что различные подходы к оценке влияния сечений взаимодействия световых волн с частицами при высоких значениях их концентрации и основанные на учете влияния статического структурного фактора системы в рамках различных приближений (приближение твердых сфер, приближение Перкуса-Йевики и др.) дают хорошее соответствие с экспериментальными данными только при не очень высоких значениях объемной доли рассеивателей (не более 0.25 – 0.30). При больших значениях f более адекватные результаты в оценке оптических транспортных параметров дисперсных систем могут дать различные модификации модели эффективной среды, основанные на рассмотрении пространственно-однородной субстанции с комплексным показателем преломления, погружение в которую пробного объема моделируемой реальной среды не оказывает влияния либо на распространение плоской электромагнитной волны, либо на среднюю плотность энергии электромагнитного поля в эффективной среде.

В конце девяностых годов прошлого века и начале двухтысячных интенсивно обсуждался вопрос об особенностях переноса излучения вблизи гипотетического порога локализации электромагнитных волн в случайно-неоднородных средах [108 – 113]. По аналогии с локализацией электронов в аморфных проводниках, условие локализации электромагнитных волн аналогично критерию Иоффе-Регеля [9]: $kl^* \leq 1$, где k - волновое число электромагнитного излучения в среде. Таким образом, для достижения порога локализации транспортная длина распространения излучения в среде должна быть минимизирована до значений $l^* \leq 1/k = \lambda/2\pi$. На пороге локализации и ниже его, в соответствии с результатами теоретического моделирования, должны наблюдаться специфические режимы распространения излучения в среде, выражающиеся в существовании масштабно-зависимого коэффициента диффузии излучения, квадратичной зависимости диффузного пропускания слоя среды от толщины слоя на пороге локализации и экспоненциальной – ниже порога локализации, существенном изменении граничных условий для уравнения диффузии излучения и др. (см., например, [114-117]). Значительный интерес к достижению предполагаемого эффекта локализации света в случайно-неоднородных средах был обусловлен потенциальными возможностями создания новых функциональных материалов и устройств для лазерной физики и фотоники (например, высокоэффективных оптических линий задержки, матричных сред для лазеров со случайной структурой и др.).

Поведение l^* в зависимости от плотности упаковки рассеивающих центров, иллюстрируемое рис. 2.1, накладывает существенные ограничения на достижение порога локализации в случайно-неоднородных средах. Многочисленные попытки реализации данного режима взаимодействия поля со средой, предпринятые, в частности, исследователями из группы COPS (Complex Photonic Systems, университет Твенте, Нидерланды) связаны в основном с использованием дисперсных систем на основе полупроводниковых микро- и наночастиц в средневолновом инфракрасном

диапазоне [114-115]. Это обусловлено малыми значениями k и достаточно большими значениями показателя преломления полупроводников (т.е. высокой эффективностью рассеяния для полупроводниковых частиц) и их малым поглощением в средневолновом ИК диапазоне. В частности, в 1997 г. в журнале “Nature” была опубликована статья А. Лагендайка и других сотрудников группы COPS, посвященная экспериментальному наблюдению эффекта локализации света в слоях плотноупакованных частиц германия [116]. Вывод о достижении режима локализации делался на основании экспоненциального характера убывания диффузного пропускания слоев в зависимости от их толщины. Данная работа встретила резкую критику со стороны группы Ф. Шеффолда (университет Фрибурга, Швейцария) [117]. Одним из основных аргументов было то, что экспоненциальное убывание коэффициента диффузного пропускания в зависимости от толщины может быть тривиальным следствием дополнительного примесного поглощения в исследуемых образцах.

С начала двухтысячных годов по настоящее время активно исследуются другие явления при распространении света в плотноупакованных дисперсных средах, обусловленные особенностями поведения их транспортных параметров. К числу подобных явлений, относятся, например, влияние частоты излучения на транспортные параметры сильно рассеивающих сред [118] и супердиффузия света в системах Леви [119].

Как уже упоминалось выше, при анализе транспортных характеристик случайно-неоднородной среды весьма часто применяется модель дискретных рассеивающих центров с действительным или комплексным относительным показателем преломления m , погруженных в однородную матрицу. Следует отметить, что при высоких плотностях упаковки частиц может быть рассмотрена модель «инверсной» среды, в которой роль матрицы играет материал рассеивающих центров, а рассеивателями являются полости между частицами с показателем

преломления $\tilde{m} = 1/m < 1$ (здесь речь идет о непоглощающих средах). Оценки эффективности рассеяния Q_{sca} для изолированных равновеликих сферических рассеивающих центров с показателями преломления m и \tilde{m} в однородной непоглощающей среде показывает, что в режиме рассеяния Ми (рассеивающие частицы, сопоставимые по размеру с длиной волны) $Q_{sca}(\tilde{m}) < Q_{sca}(m)$, в то время как для релеевских частиц $Q_{sca}(\tilde{m}) \gg Q_{sca}(m)$. Данный эффект обусловлен сильной зависимостью фактора эффективности рассеяния малых частиц, для которых справедливо электростатическое приближение [100], от дифракционного параметра $x = 2\pi a/\lambda$, где a - радиус частицы, λ - длина волны в матричной среде. Для релеевских частиц:

$$Q_{sca} \approx x^4 \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2, \quad (2.2)$$

Можно показать, что:

$$K(m) = \frac{Q_{sca}(\tilde{m})}{Q_{sca}(m)} \approx m^4 \left(\frac{m^2 + 2}{2m^2 + 1} \right)^2. \quad (2.3)$$

Для рассеивающих систем из наноразмерных частиц с достаточно большими значениями m величина K может быть очень велика. Поведение транспортных характеристик «прямой» и «инверсной» систем при возрастании f должно существенно различаться, что должно проявляться, например, в различном поведении коэффициента пропускания T слоя среды в зависимости от f . Отметим, что нам неизвестны какие-либо литературные данные о непосредственных исследованиях перехода от «прямого» к «инверсному» режиму распространения света при возрастании f в плотноупакованных средах.

2.2. Методика экспериментального исследования эффекта «оптической инверсии» и экспериментальные результаты

В качестве объектов исследования были выбраны слои плотноупакованных полидисперсных сфероидальных наночастиц диоксида титана (№1, Aldrich 637254, средний размер частиц менее 25 нм, и № 2, Aldrich 634662, средний размер частиц менее 100 нм). Волюметрические тесты показали, что исходные значения насыпной плотности составляют 0.293 ± 0.005 г/см³ для нанопорошка № 1 и 0.520 ± 0.006 г/см³ для № 2; это позволяет оценить исходные величины объемной доли твердой фазы f как соответственно 0.075 ± 0.001 и 0.133 ± 0.002 . Сопоставление полученной величины насыпной плотности с паспортным значением для продукта Aldrich 637254 ($0.04 - 0.06$ г/см³) позволяет предположить существование в исходных материалах значительного количества агрегатов частиц со средним размером, существенно превышающим паспортные значения. В ходе изготовления образцов объемы нанопорошков, равные 0.15 см³, располагались ровным слоем толщиной от 0.6 до 1.0 мм на стеклянной подложке и накрывались сверху другой стеклянной подложкой, после чего полученная сэндвич-структура равномерно сжималась до толщины порядка $250 - 300$ мкм; толщина слоя контролировалась фторопластовыми прокладками. Используемая технология позволяла получать образцы в форме плоского слоя (разнотолщинность в пределах анализируемого участка не более $3 - 4$ мкм), допускающие возможность дополнительного сжатия на $10 - 30$ мкм. Оценки значений f для приготовленных образцов давали величины порядка $0.20 - 0.25$ для нанопорошка № 1 и $0.45 - 0.50$ для № 2. Для исследуемых образцов осуществлялась регистрация спектров диффузного пропускания с использованием интегрирующей сферы Thorlabs IS236A-4 и спектрометра Ocean Optics QE 65000 (рис. 2.2).

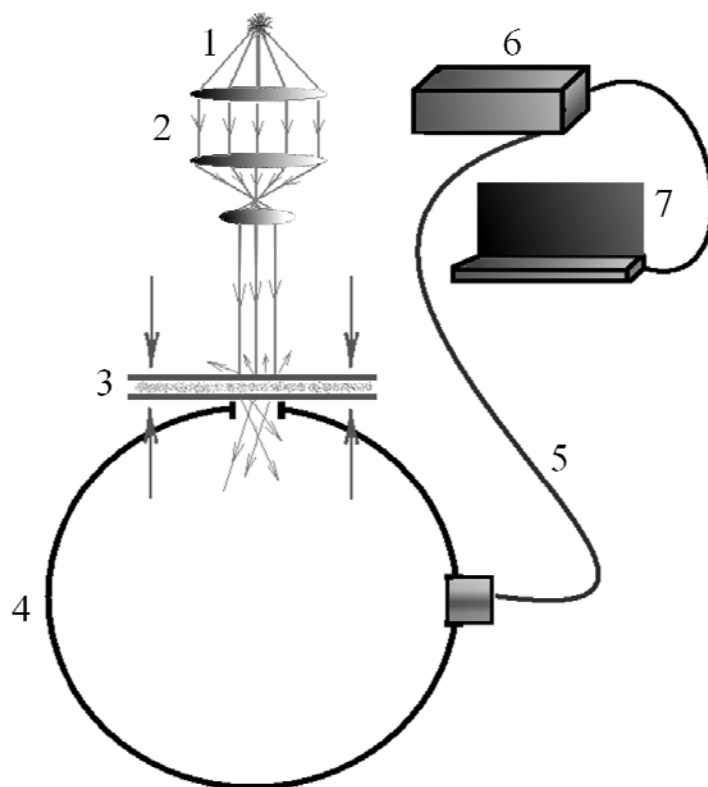


Рис. 2.2. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров диффузного пропускания исследуемых образцов. 1 – широкополосный источник излучения (галогенная лампа); 2 – коллимационная система; 3 – исследуемый образец; 4 – интегрирующая сфера; 5 – волоконно-оптический патчкорд; 6 – спектрометр; 7 – персональный компьютер.

Доставка излучения от сферы к спектрометру осуществлялась с помощью волоконно-оптического кабеля Ocean Optics P200-2-VIS-NIR, в качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа с коллиматором. Образцы располагались непосредственно у входного порта сферы диаметром 12.7 мм; используемая геометрия эксперимента позволяла в значительной степени снизить влияние краевых эффектов и локальных неоднородностей структуры образца на результаты измерений.

В экспериментах установлено, что незначительное уменьшение толщины слоев, сопровождающееся ростом объемной доли частиц в слое, приводит к различным тенденциям в поведении пропускания для двух исследуемых систем. Для слоев частиц со средним размером менее 25 нм, характеризующихся меньшими значениями f , пропускание T слоев

незначительно уменьшается, в то время как для слоев частиц с размером менее 100 нм с большими значениями f пропускание существенно возрастает. Интерпретация этой особенности может быть дана с использованием представлений о «прямых» и «инверсных» рассеивающих системах. На рисунке 2.3 представлены примеры спектров диффузного пропускания образцов до (1, 3) и после (2, 4) сжатия, иллюстрирующие различные тенденции в поведении T для двух систем при возрастании f . Для всех спектров характерно существенное возрастание T в длинноволновой области, обусловленное уменьшением фактора эффективности рассеяния частиц с ростом λ .

2.3. Теоретические модели для интерпретации полученных экспериментальных данных

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим влияние объемной доли рассеивающих центров в среде на ее транспортные параметры (транспортную длину l^* и эффективный показатель преломления n_{ef}), определяющие диффузное пропускание T . Для диффузионного режима распространения излучения в слое толщиной L с пренебрежимо малым поглощением справедливо следующее выражение (см., например, [120]):

$$\frac{1}{T} = L \frac{1}{l^*(1+z_1)} + \frac{z_1+z_2}{1+z_1}. \quad (2.4)$$

где z_1, z_2 - коэффициенты, определяемые граничными условиями для уравнения диффузии излучения. Данные безразмерные величины определяют так называемую длину экстраполяции $l_{ext} = zl^*$, возникающую в результате строгого решения уравнения диффузии излучения для сред с границами раздела со свободным пространством или однородной средой, где диффузная составляющая излучения полагается равной 0. Величина l_{ext} определяет

расстояние в свободном пространстве от геометрической границы до поверхности, на которой диффузная составляющая обращается в 0.

Величины z_1, z_2 зависят от отражательных способностей $R_{1,2}$ границ раздела «слой – однородная среда» [121] и равны:

$$z_{1,2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1 + R_{1,2}}{1 - R_{1,2}}. \quad (2.5)$$

Значения $R_{1,2}$ определяются отношениями эффективного показателя преломления слоя и показателей преломления граничащей со слоем среды и могут быть вычислены как $R_{1,2} = (3C_2^{1,2} + 2C_1^{1,2}) / (3C_2^{1,2} - 2C_1^{1,2} + 2)$, где

$$C_1^{1,2} = \int_0^{\pi/2} R_{1,2}(\theta) \sin \theta \cos \theta d\theta, \quad C_2^{1,2} = \int_{-\pi/2}^0 R_{1,2}(\theta) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta, \text{ а величина } R_{1,2}(\theta) \text{ равна}$$

френелевскому коэффициенту отражения для неполяризованного светового пучка, падающего под углом θ на границу раздела [121]. В нашем случае $z_1 = z_2 = z$ и определяется отношением n_{ef} к показателю преломления стеклянных подложек, ограничивающих слой. На рисунке 2.4 представлена рассчитанная зависимость $z = f(n_{ef})$ для рассматриваемого случая. Таким образом, коэффициент пропускания слоя в диффузионном приближении равен:

$$T = \frac{l^*(1+z)}{L + 2zl^*}. \quad (2.6)$$

Отметим, что возрастание l^* при $L \gg l^*$ естественным образом приводит к росту пропускания слоя. Влияние n_{ef} на T не столь очевидно; выражение (2.6) показывает, что при фиксированном значении $l^* \ll L$ значение T увеличивается с ростом z (минимальное значение z равно $2/3$ и достигается при совпадении).

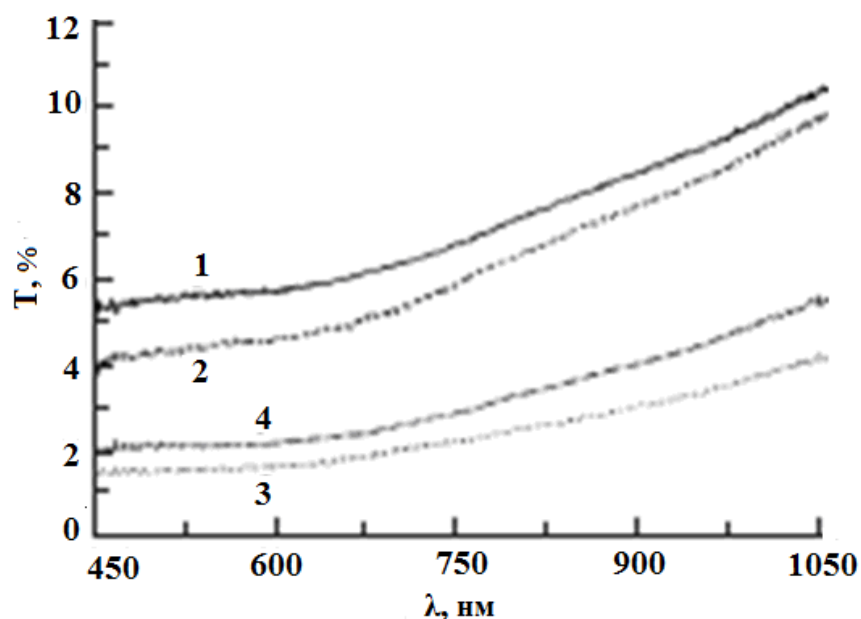


Рис. 2.3. Спектры диффузного пропускания слоев плотноупакованных частиц диоксида титана. 1 – нанопорошок № 1, исходный образец, толщина слоя $L = (270 \pm 1)$ мкм; 2 – нанопорошок № 1, после сжатия, $L = (263 \pm 1)$ мкм; 3 – нанопорошок № 2, исходный образец, $L = (320 \pm 1)$ мкм; 4 – нанопорошок № 2, после сжатия, $L = (305 \pm 1)$ мкм.

Для дальнейшего анализа необходимо установить функциональную взаимосвязь между значениями транспортной длины и эффективного показателя преломления зондируемого слоя, исходя из значений его структурных характеристик и диэлектрических свойств материала частиц в оптическом диапазоне. Следует отметить, что при столь высоких плотностях упаковки рассеивающих центров модели, основанные на анализе поведения статического структурного фактора (например, с использованием приближения Перкуса-Йевики) приводят к неадекватным оценкам оптических транспортных параметров случайно-неоднородной среды. Более предпочтительны модели эффективной среды, учитывающие частотную зависимость эффективности рассеяния рассеивающих центров в моделируемой среде.

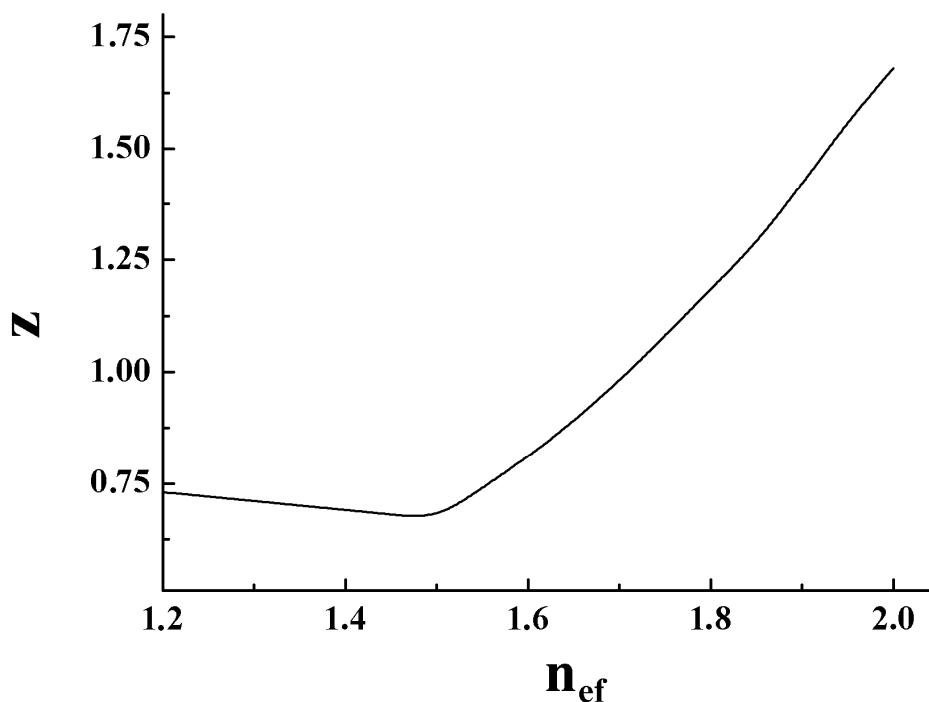


Рис. 2.4. Зависимость параметра z от эффективного показателя преломления случайно-неоднородной среды, ограниченной стеклянной подложкой.

Различные варианты моделей эффективной пространственно-однородной среды с комплексным показателем преломления рассматривались, в частности, Бушем и Соукоулисом (см., например, [122]). В нашем случае для анализа влияния плотности упаковки рассеивающих центров и их характерного размера на l^* и n_{ef} была применена модификация модели эффективной среды, основанная на критерии минимизации амплитуды рассеяния вперед для пробного рассеивающего центра, погружаемого в однородную эффективную среду с комплексным показателем преломления. В качестве пробного центра рассматривается сферическая частица в оболочке (диэлектрическая функция частицы соответствует диэлектрической функции реальных рассеивателей, а диэлектрическая функция оболочки соответствует диэлектрической функции матричной среды, рис. 2.5). Толщина оболочки определяется объемной долей

рассеивателей. Комплексный показатель преломления эффективной среды изменяется с помощью рекурсивной процедуры до достижения минимального значения амплитуды рассеяния вперед для пробного рассеивателя при падении на него плоской световой волны.

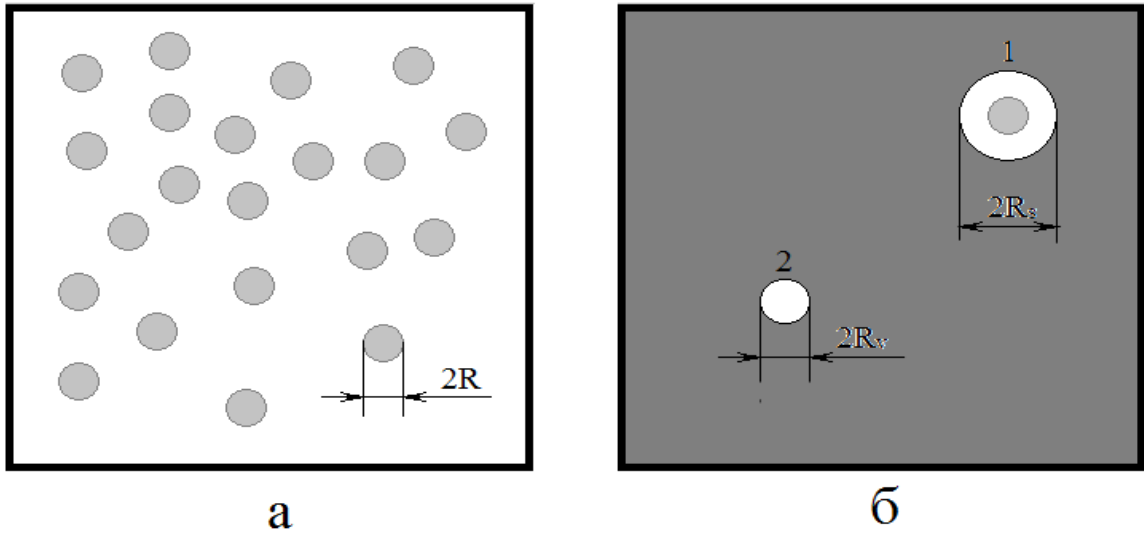


Рис. 2.5. Иллюстрация используемой модели эффективной среды. а – моделируемая реальная среда, состоящая из случайным образом расположенных сферических рассеивателей с радиусом R и объемной долей f в однородной воздушной матрице. б – эффективная пространственно-однородная среда с комплексным показателем преломления, в которую погружаются пробные рассеивающие центры двух типов; (1) – сфера в оболочке радиусом R_s (радиус сферы, состоящей из материала частиц, равен R ; материал оболочки в нашем случае воздух); (2) – сфера из воздуха радиуса R_v .

Значения R_s и R_v определяются как средним радиусом частиц R в моделируемой реальной среде, так и их объемной долей. В соответствии с [122], значение радиуса оболочки может быть получено с использованием следующего выражения:

$$R_s = \frac{R\aleph}{\sqrt[3]{f(\aleph^3 - 1) + 1}}, \quad (2.7)$$

где \aleph - подгоночный параметр, равный приблизительно 1.65. Значение R_v вычисляется по следующей формуле:

$$R_v = \aleph^3 \sqrt[3]{R^3 - fR_s^3}. \quad (2.8)$$

В общем случае итеративная процедура, используемая для нахождения оптических транспортных параметров, сводится к минимизации либо полного сечения для пробных рассеивающих центров, либо их амплитуды рассеяния вперед. В последнем случае эта процедура записывается следующим образом:

$$q^{i+1} = q^i + \frac{K}{q^i} \langle A(q^i, 0) \rangle. \quad (2.9)$$

Здесь $q^i = 2\pi\tilde{n}_{ef}^i/\lambda_0$ - комплексное значение волнового числа излучения с длиной волны λ_0 , распространяющегося в эффективной среде с комплексным показателем преломления \tilde{n}_{ef} , i - номер итерации, $\langle A(q^i, 0) \rangle$ - усредненное по ансамблю пробных рассеивающих центров (в нашем случае их 2) с учетом вероятности их случайного выбора амплитуда рассеяния вперед, K - подгоночный параметр, выбираемый из соображений наискорейшей сходимости и устойчивости итеративной процедуры. Комплексные значения амплитуды рассеяния вперед рассчитываются по величинам коэффициентов рядов рассеяния [100] для двух типов пробных рассеивателей (сфера в оболочке (1) и однородная сфера (2)) по алгоритмам на основе теории Ми, описанным в [123]. По достижении минимального значения абсолютной величины $\langle A(q^i, 0) \rangle$ процедура прекращается, а значения длины рассеяния излучения в моделируемой среде и ее эффективного показателя преломления определяются следующим образом:

$$\begin{cases} n_{ef} = Re(\tilde{n}_{ef}); \\ l = \frac{\lambda_0}{4\pi Im(\tilde{n}_{ef})}. \end{cases} \quad (2.10)$$

Таким образом, действительная часть найденного показателя преломления эффективной среды определяет n_{ef} реальной среды, а длина рассеяния l излучения в слое определяется мнимой частью показателя преломления. По найденным l и n_{ef} с помощью аналогичной процедуры определяется транспортная длина l^* . В данном случае минимизируемой с помощью итеративной процедуры величиной является усредненное по ансамблю пробных рассеивателей значение разности сечений экстинкции и асимметрии:

$$\langle \sigma_{pr} \rangle = \langle \sigma_{ext} - \sigma_{asym} \rangle. \quad (2.11)$$

В частности, значение сечения экстинкции σ_{ext} вычисляется как [100]:

$$\sigma_{ext} = \left(\frac{2\pi}{k^2} \right) \sum_n (2n+1) Re(a_n + b_n), \quad (2.12)$$

а значение сечения асимметрии равно:

$$\sigma_{asym} = \left(\frac{4\pi}{k^2} \right) \sum_n \left[\frac{2n+1}{n(n+1)} Re(a_n b_n^*) + \frac{n(n+2)}{n+1} Re(a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*) \right]. \quad (2.13)$$

Здесь a_n и b_n - коэффициенты рядов рассеяния для соответствующих пробных рассеивателей.

Разработанная модель позволяет рассчитывать оптические транспортные параметры дисперсных наносистем, состоящих из

наноразмерных и субмикронных частиц. Она характеризуется достаточно хорошей сходимостью вплоть до значений волнового параметра частиц порядка 20 и выше. Расчеты для более крупных частиц ограничиваются используемыми в ее основе алгоритмами вычисления коэффициентов рядов рассеяния, характеризуемыми малой скоростью сходимости при больших значениях волнового параметра рассеивателей.

2.4. Интерпретация эффекта «оптической инверсии» в рамках разработанной модели эффективной среды

На рисунках 2.6 и 2.7 приведены семейства кривых $l^* = f(n_{ef})$ для «прямой» (частицы TiO_2 в воздушной матрице) и «инверсной» (воздушные пустоты в TiO_2 матрице) рассеивающих систем при длине волны зондирующего излучения, равной 1000 нм. Кривые соответствуют различным значениям характерных размеров рассеивающих центров и объемной доли частиц в среде и были получены с использованием описанной в разделе 2.3 модели эффективной среды. Значение показателя преломления для TiO_2 установлено равным 2.75 в соответствии с данными, заимствованными из [124]. Интервал значений объемной доли выбран таким образом, чтобы он перекрывал значения f для используемых образцов. Здесь же представлены зависимости $l^* = \psi(n_{ef})$, соответствующие измеренным в эксперименте величинам T для $\lambda_0 = 1000$ нм. Данные зависимости были получены в результате решения уравнений (2.5) и (2.6). Очевидно, что данное конкретное значение диффузного пропускания может быть получено при различных комбинациях l^* и $z = \varphi(n_{ef})$. Таким образом, каждому измеренному значению T должна соответствовать уникальная кривая в системе координат (n_{ef}, l^*) . Точка пересечения данной кривой с $l^* = f(n_{ef})$ не только характеризует зондируемую рассеивающую систему в части значений транспортной длины и эффективного показателя преломления, но и позволяет дать оценку структурных характеристик системы (характерного

размера рассеивателей при известной их объемной доле или наоборот, определить объемную долю при известном характерном размере).

Приведенные на рисунках 2.6, 2.7 зависимости позволяют интерпретировать поведение «прямой» и «инверсной» систем при возрастании или убывании объемной доли рассеивающих центров. Для «прямых» систем с относительно малыми значениями f (порядка 0.2) увеличение объемной доли рассеивателей сопровождается возрастанием n_{ef} ; при этом n_{ef} остается меньше показателя преломления стеклянных подложек. Это приводит к уменьшению z ; одновременно при неизменном размере рассеивающих центров убывает транспортная длина. Подобная тенденция иллюстрируется на рисунке 2.6 стрелкой. Одновременное убывание l^* и z будет приводить на фоне незначительного уменьшения L к небольшому убыванию пропускания слоя, что имеет место для дисперсной системы № 1.

Напротив, небольшое убывание объемной доли f' «инверсных» рассеивателей ($f' = 1 - f$) при уменьшении L (в ≈ 1.05 раза, как в эксперименте) в случае «инверсной» системы должно приводить к существенному увеличению l^* (в первую очередь вследствие уменьшения характерного размера \tilde{a} для нанополостей). Кроме того, для «инверсных» систем с $f' \leq 0.7$ характерны значения n_{ef} , превышающие показатель преломления стеклянных подложек (Рис. 2.4). Рост z при уменьшении f' также будет приводить к возрастанию пропускания «инверсной» системы. Отметим также, что значительное возрастание l^* при уменьшении толщины слоя не может быть объяснено в рамках модели «прямой» системы увеличением транспортной длины с ростом плотности упаковки, поскольку при $f \approx 0.4 - 0.5$ величина l^* слабо изменяется в зависимости от концентрации или, соответственно, от объемной доли рассеивателей. Подобные тенденции в поведении «инверсной» рассеивающей среды соответствуют наблюдаемому в эксперименте возрастанию диффузного

пропускания образцов № 2 при уменьшении L и отображаются стрелкой на рисунке 2.7.

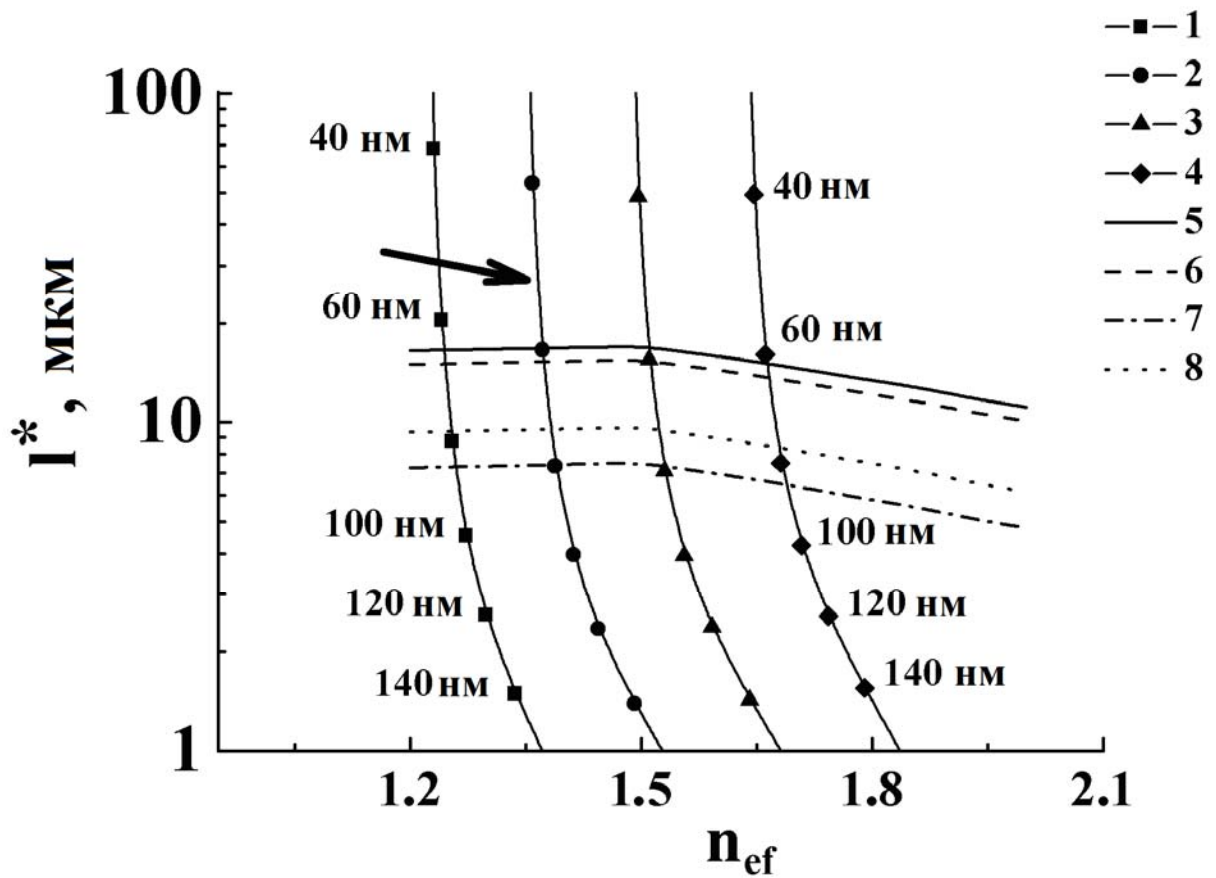


Рис. 2.6. 1 - 4 - зависимости $l^* = f(n_{ef})$ для «прямых» дисперсных систем с различными f и характерными размерами рассеивающих центров (\tilde{a}), рассчитанные с использованием модели эффективной среды (раздел 2.3); 5 - 8 - зависимости $l^* = f(n_{ef})$, рассчитанные по измеренным значениям диффузного пропускания при $\lambda_0 = 1000$ нм для образцов 1 - 4 (Рис. 2.3). 1 - $f = 0.2$; 2 - $f = 0.3$; 3 - $f = 0.4$; 4 - $f = 0.5$; 5 - соответствует образцу 1; 6 - соответствует образцу 2; 7 - соответствует образцу 3; 8 - соответствует образцу 4.

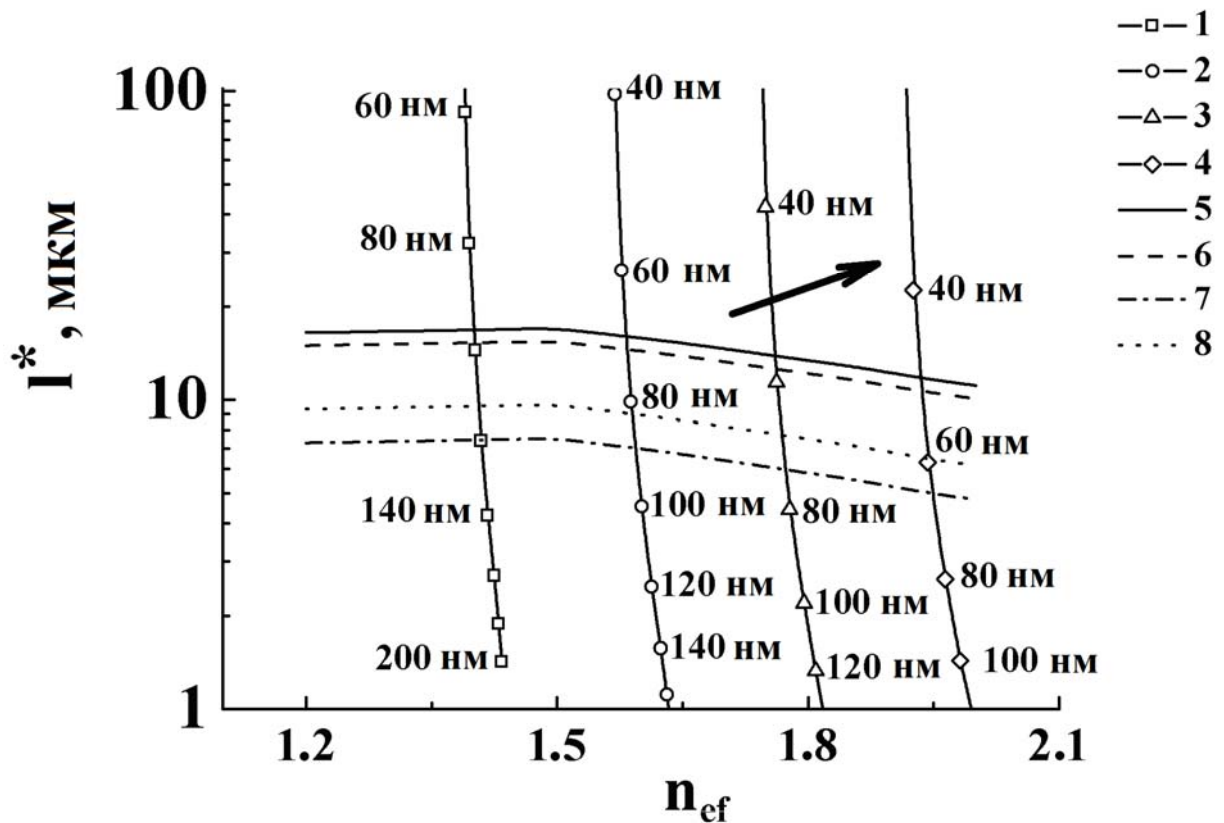


Рис. 2.7. - То же, что и на Рис. 2.6, для «инверсных» дисперсных систем. 1 - $f' = 0.8$; 2 - $f' = 0.7$; 3 - $f' = 0.6$; 4 - $f' = 0.5$.

Характерной особенностью «инверсных» систем с объемной долей рассеивателей $1-f$ являются существенно большие величины n_{ef} по сравнению с «прямыми» системами с объемной долей f (Рис. 2.6); данный результат качественно согласуется с моделью эффективной диэлектрической проницаемости Максвелла Гарнетта, применимой в низкочастотном пределе $\tilde{a}/\lambda \rightarrow 0$ (это соответствует зондированию наноструктурированных дисперсных систем в ближнем инфракрасном диапазоне). В данном случае транспортные параметры среды (в частности, транспортная длина распространения излучения в среде) не зависят от волнового параметра рассеивающих центров. Об этом свидетельствуют вертикальные асимптотики модельных зависимостей $l^* = f(n_{ef})$, проявляющиеся на графиках Рис. 2.6, 2.7.

Таким образом, в рамках предложенной интерпретации экспериментальных данных на основе модели эффективной среды с учетом сделанных предварительных предположений о большем факторе эффективности рассеяния для малых частиц матричной среды по сравнению с аналогичными по размеру частицами, состоящими из материала рассеивающих центров в реальной среде (см. выражение 2.3), можно сделать следующий вывод. Для мелкодисперсных систем, состоящих из наночастиц с высокой эффективностью рассеяния, при определенных условиях доминирующими рассеивающими центрами являются не частицы в матричной среде, а нанопустоты между ними. В этом случае зондируемая среда должна рассматриваться как матрица из материала рассеивающих центров с погруженными в нее рассеивателями с меньшим показателем преломления. В этом и заключается эффект «оптической инверсии», установленный в экспериментах со слоями плотноупакованных частиц широкозонных полупроводников с высокой эффективностью рассеяния.

Исходя из анализа полученных теоретических данных (рис. 2.6, 2.7), при переходе в «инверсный» режим распространения света в среде следует предположить существенное уменьшение фазовой скорости нерассеянной (когерентной) составляющей распространяющегося светового поля в среде, что является принципиальным для, например, низкокогерентной рефлектометрии и импульсно-модуляционного зондирования случайно-неоднородных сред.

2.5. Краткие выводы по главе

Полученные результаты могут представлять интерес не только с точки зрения оптики, но также и применительно к анализу распространения волн другой природы (например, акустических) в дисперсных системах. Применительно к анализу оптических транспортных свойств дисперсных систем на основе наночастиц с высокой эффективностью рассеяния эффект «оптической инверсии» необходимо учитывать, например, при синтезе фотонных материалов для фотоэлектрических систем преобразования солнечной энергии. Другим важным аспектом применительно к фотонике и лазерной физике является синтез структурно-неупорядоченных материалов как матриц для создания безрезонаторных лазерных систем – генераторов и усилителей лазерного излучения со случайной структурой (random lasing). В главе 1 достаточно подробно рассмотрены различные прикладные и фундаментальные аспекты создания генераторов и усилителей лазерного излучения со случайно-неоднородной структурой, включая биомедицинские приложения. Одним из основных факторов, влияющих на эффекты генерации и усиления в подобных стохастических структурах, является соотношение между транспортной длиной распространения излучения в среде, ее характерным размером и характерной длиной усиления лазерного излучения. Влияние плотности упаковки рассеивающих центров на транспортную длину и приводящее в случае релеевских рассеивающих частиц несколько неожиданные тенденции в поведении рассеивающих свойств системы (в частности, подобные тенденции проявляются в случае рассмотренного эффекта «оптической инверсии»), должно несомненно учитываться при выборе оптимальных параметров синтеза подобных систем.

«Оптическая инверсия» дисперсных сред, состоящих из диэлектрических и полупроводниковых наночастиц, как показано в данной главе, должна приниматься во внимание в оптических методах диагностики подобных структур (в частности, при использовании методов спектроскопии

диффузного отражения и пропускания). Достаточно актуальным является этот вопрос в случае спектрального определения параметров электронной структуры зондируемого наноматериала (в частности, ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха). Более подробно вопросы спектроскопии диффузного отражения дисперсных материалов на основе полупроводниковых наноструктур рассмотрены в главе 5.

ГЛАВА 3. РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩИХ СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Хорошо известной фундаментальной особенностью взаимодействия оптического излучения с неупорядоченными ансамблями сферических наночастиц является полная поляризация рассеянного под прямым углом света даже в случае использования неполяризованного (естественного) зондирующего излучения. Данный эффект достаточно очевидно интерпретируется в рамках классической теории рассеяния света малыми частицами [80, 100]. Не столь наглядной является частичная деполаризация света, рассеянного под прямым углом неупорядоченными ансамблями несферических (например, эллипсоидальных) наночастиц, обусловленная связанной с формой частиц анизотропией их поляризуемости. Помимо формы, на поляризуемость частиц в поле электромагнитного излучения оказывает сильное влияние частотная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\nu)$ материала частиц, в общем случае являющейся комплексной. Выраженное поглощение зондирующего излучения, в рамках классической электронной теории дисперсии проявляющееся в существенно отрицательных значениях действительной части и существенно отличных от 0 положительных значениях мнимой части $\varepsilon(\nu)$, может в определенных случаях приводить к усилению деполаризующих свойств ансамблей несферических рассеивателей малого размера. Отметим, что до недавнего времени подобный эффект систематически исследовался лишь для несферических наночастиц благородных металлов в спектральных областях возбуждения плазмонных резонансов в подобных частицах [125-130]. Вместе с тем, усиление деполаризующих свойств, связанное с резонансным возбуждением коллективных колебаний носителей заряда на оптических частотах, может проявляться не только для металлических несферических наночастиц, но и для других систем (в частности, полупроводниковых и

квазиметаллических, являющихся потенциальными кандидатами для создания материальной платформы для нанофотоники и наноплазмоники, альтернативной благородным металлам [6]).

В данной главе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований эффекта усиления деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей нанопластин и нанолент полититаната калия, являющегося широкозонным полупроводником и характеризуемого сильной полосой межзонного фундаментального поглощения в коротковолновой части видимого диапазона и ближней ультрафиолетовой области. В разделе 3.1 представлен краткий обзор классического подхода к анализу деполяризующих свойств систем несферических частиц с размерами, существенно меньшими длины волны. В разделе 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований деполяризующих свойств нанопластин и нанолент полититанатов калия в видимой и ближней УФ области. В разделе 3.3 рассмотрена теоретическая интерпретация полученных в экспериментах спектральных зависимостей фактора деполяризации рассеянного под прямым углом зондирующего излучения. В разделе 3.4 представлены результаты восстановления диэлектрической функции материала наночастиц в области фундаментального поглощения из полученных в экспериментах спектров параметра деполяризации для нанопластин и нанолент полититаната калия. В разделе 3.5 представлены краткие выводы по главе.

3.1. Анализ деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей сферических наночастиц (классический подход)

Вопрос о деполяризующих свойствах неупорядоченных ансамблей наночастиц многократно обсуждался в ряде статей и монографий, начиная с основополагающих работ Релея, опубликованных в 1871 и 1897 гг. в *Philosophical Magazine* (см., например, [80, 131, 128-130]). В рамках классических представлений о рассеянии электромагнитных волн на частицах малого по сравнению с длиной волны размера степень поляризации неполяризованного света, рассеянного под прямым углом неупорядоченными ансамблями подобных частиц, определяется комбинациями компонентов тензора поляризуемости отдельной частицы, усредненными по всем возможным ориентациям частиц [80,125,130,131]. В свою очередь, компоненты тензора поляризуемости определяются анизотропией формы частиц и диэлектрической проницаемостью материала частиц на частоте зондирующего излучения. Основные выводы классической теории рассеяния сводятся к тому, что для слабопоглощающих частиц минимальное значение фактора деполяризации $\Delta = I_{\parallel}/I_{\perp}$ рассеянного под прямым углом естественного света достигается для сферических наночастиц («наносфер», $\Delta = 0$). Для квазидвумерных частиц («нанодисков») предельное значение Δ вдали от полос поглощения равно $2/9$ и, наконец, максимальное значение фактора деполяризации достигается для квазиодномерных наночастиц (длинных наностержней, или «наноигл», $\Delta = 1/3$). Здесь I_{\parallel} - составляющая рассеянного излучения, поляризованная в плоскости рассеяния и I_{\perp} - составляющая, поляризованная перпендикулярно плоскости рассеяния. В дальнейшем мы будем использовать именно этот термин для определения измеряемого в экспериментах и теоретически рассчитываемого отношения I_{\parallel}/I_{\perp} , несмотря на то, что Г. ван де Хюлст считает подобное определение «несколько неудачным» ([80], с. 100).

Следует отметить, что, несмотря на обилие теоретических и экспериментальных работ в области оптической поляриметрии дисперсных систем, в недостаточной степени исследован вопрос о влиянии особенностей спектра диэлектрической функции материала наночастиц несферической формы на деполяризующие свойства неупорядоченных ансамблей подобных частиц. Подобные особенности, проявляющиеся в областях фундаментального поглощения материала наночастиц в форме существования условий Фрелиха $\varepsilon' + K\varepsilon_m = 0$ [131] или спектральных интервалов с $\varepsilon' < 0$, могут оказывать существенное влияние на фактор деполяризации, увеличивая его значение вплоть до предельного значения [131] $\Delta = 3/4$ (при зондировании поляризованным светом) и $\Delta = 6/7$ (при зондировании естественным светом). Здесь ε' - действительная часть диэлектрической проницаемости материала частиц, ε_m - действительное значение диэлектрической проницаемости непоглощающей окружающей среды, K - коэффициент, определяемый формой частиц; в частности, для «нанодисков» $K = 0$, для «наноигл» $K = 1$. В частности, исследования деполяризующих свойств наностержней благородных металлов [125-130] показали, что в спектральных областях, соответствующих проявлению плазмонного резонанса, значения Δ при использовании линейно поляризованного зондирующего излучения существенно больше величины $1/3$, характерной для квазиодномерных наночастиц с большими положительными значениями ε' и нулевой мнимой частью диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'' = 0$).

Без потери общности анализ деполяризующих свойств неупорядоченных ансамблей несферических наночастиц может быть проведен в рамках модели, представляющих наночастицы с пониженной топологической размерностью (например, нанодиски и наноиглы или наноцилиндры) в форме предельно сплюснутых или вытянутых эллипсоидов вращения с модельной диэлектрической функцией, частотная зависимость

которой на качественном уровне подобна частотным зависимостям диэлектрических функций синтезируемых наноматериалов. Состояние поляризации света, однократно рассеянного неупорядоченными ансамблями малых по сравнению с длиной волны эллипсоидальных частиц, определяется следующими комбинациями усредненных по ансамблю главных значений элемента тензора поляризуемости частиц [80,131,132]:

$$\begin{aligned} K_1 &= \text{Re}\{\alpha_1^* \alpha_2 + \alpha_1^* \alpha_3 + \alpha_2^* \alpha_3\}; \\ K_2 &= |\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + |\alpha_3|^2, \end{aligned} \quad (3.1)$$

через их отношение $M = K_1/K_2$.

Для дальнейшего анализа введем комплексный параметр $\gamma = \varepsilon_m / (\varepsilon - \varepsilon_m)$, где ε - комплексное значение диэлектрической проницаемости материала частицы (частица предполагается однородной и изотропной), ε_m - действительное значение диэлектрической проницаемости среды, содержащей частицы. Это позволяет представить главные компоненты тензора поляризуемости α_j следующим образом:

$$\alpha_j = \frac{4}{3} \pi abc \frac{1}{\gamma + L_j}, \quad (3.2)$$

где L_j - значения так называемого геометрического фактора [80, 100].

Подобная форма главных значений тензора поляризуемости позволяет после их подстановки в (3.1) и некоторых преобразований представить параметр M в виде отношения двух многочленов 4 степени относительно $\text{Re}\gamma$ и $\text{Im}\gamma$ с коэффициентами, зависящими от L_1, L_2, L_3 . Для сильно вытянутых или сплюснутых частиц, допускающих их представление соответственно вытянутыми или сплюснутыми эллипсоидами вращения, $L_1 \approx L_2 = L; L_3 \approx 1 - 2L$. При зондировании дисперсной системы естественным

(неполяризованным) светом фактор деполяризации рассеянного под прямым углом излучения равен [80, 131]:

$$\Delta = \frac{2 - 2M}{4 + M}, \quad (3.3)$$

а при использовании линейно поляризованного зондирующего излучения с вектором электрического поля, ориентированным перпендикулярно плоскости рассеяния:

$$\Delta = \frac{1 - M}{3 + 2M}. \quad (3.4)$$

Данный подход был использован в дальнейшем для интерпретации экспериментальных данных о спектральных зависимостях фактора деполяризации в видимой и ближней УФ областях спектра для нанопластин и нанолент полититаната калия.

3.2. Методика проведения и результаты экспериментальных исследований деполярирующих свойств неупорядоченных ансамблей нанопластин и нанолент полититаната калия

Усиление деполярирующих свойств в спектральных интервалах, соответствующих выраженному межзонному поглощению, может проявляться для коротковолнового участка видимой и в ближней ультрафиолетовой областях спектра в случае частиц на основе широкозонных полупроводников (например, различных производных диоксида титана с шириной запрещенной зоны 2.5 – 3.5 эВ). Интерес к исследованиям оптических свойств подобных объектов обусловлен, в частности, перспективами создания на их основе новых перспективных материалов для применений в фотохимии [133], солнечной энергетике [134], фотобиологии и медицине [135] и др. Ранее [136, 137] было установлено, что в спектрах экстинкции нанопластин полититанатов калия (ПТК) проявляются

характерные пики в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, обусловленные проявлением резонансов Фрелиха при $K \approx 0$. Анализ ожидаемого поведения диэлектрической функции ПТК в интервале длин волн зондирующего излучения 200 нм – 350 нм на основе известных данных об оптических константах исходного материала для синтеза ПТК (диоксида титана, [138]) и интерпретация спектров экстинкции синтезированных дисперсных наносистем позволяет сделать вывод, что в данном спектральном интервале ε' характеризуется существенно отрицательными значениями.

В данном разделе представлены результаты исследований деполяризующих свойств дисперсных систем на основе ПТК наночастиц с пониженной размерностью (нанопластин и нанолент) в спектральных областях, соответствующих проявлению упомянутых выше особенностей диэлектрической функции материала частиц. Поляризационно-зависимые спектры излучения, рассеянного под прямым углом дисперсными системами ПТК наночастиц в дистиллированной воде с добавками поверхностно-активных веществ, регистрировались в спектральном интервале 300 нм – 600 нм с помощью спектрофлуориметра Perkin Elmer LS55. Используемые образцы наноматериалов синтезировались в соответствии с методикой [139] в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (анатаз 99%, Aldrich, средний размер частиц 7 мкм) в солевом расплаве. Реакционную смесь, содержащую TiO_2 (массовая доля 10 %) и расплав, состоящий из КОН по ГОСТ 24363-80 (массовая доля 10 %) и KNO_3 по ГОСТ 4217-77 (массовая доля 80 %), выдерживали в алундовом тигле в муфельной печи при температуре 500°C в течение 2 часов. Полученный продукт отмывали от водорастворимых соединений в дистиллированной воде, взятой к содержимому тигля в соотношении 40:1 и отфильтровывали с помощью бумажного фильтра Whatman №40, центрифугировали и просушивали при 40°C .

Часть полученных образцов ПТК подвергали дополнительной термической обработке в алундовом тигле в муфельной печи в течение 1 часа

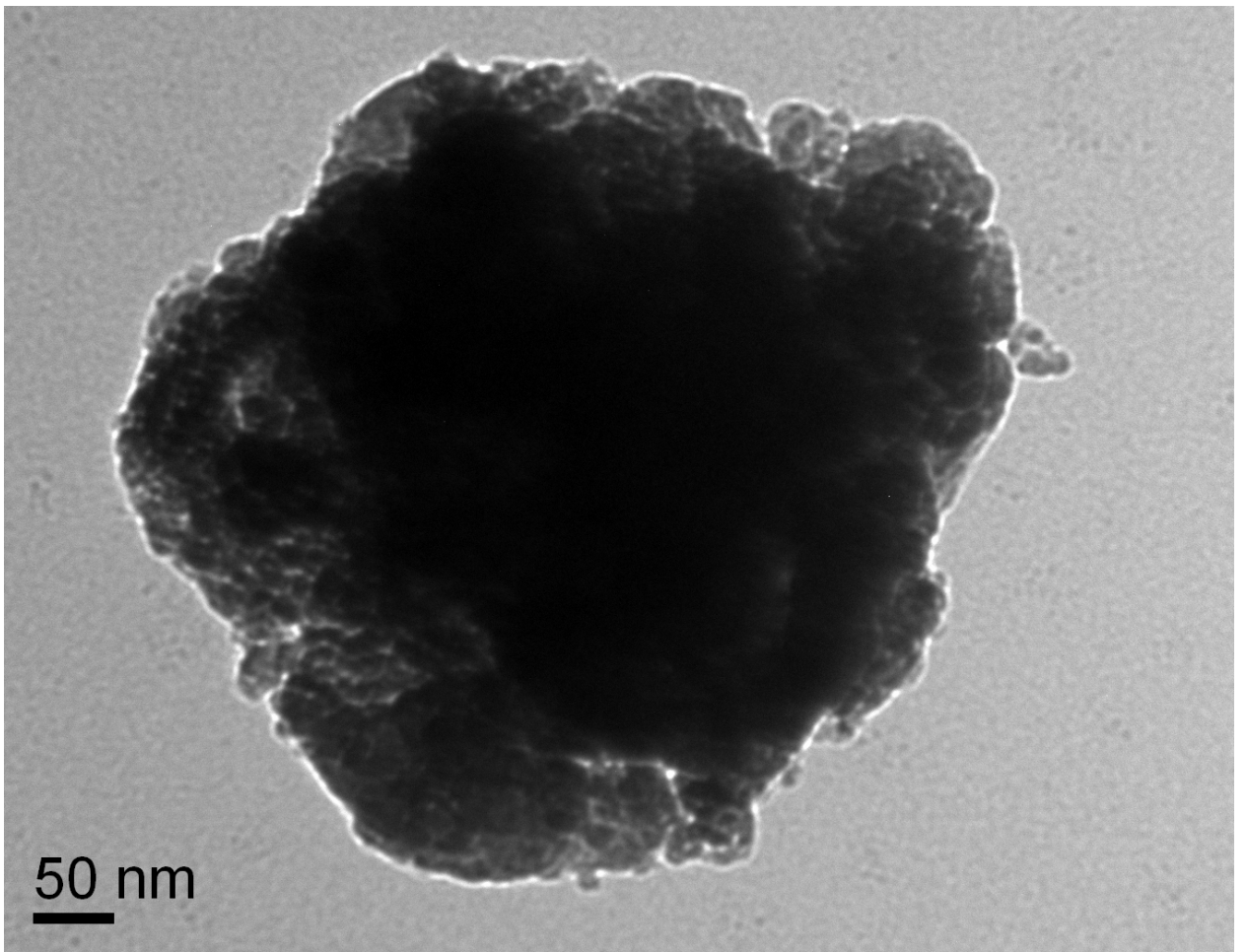
при температуре 600°C , которая ниже температуры кристаллизации ПТК, равной $700\text{-}780^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от соотношения $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$).

В дальнейшем для эксфолиации и деагломерации наночастиц порошки исходного и термически модифицированного ПТК обрабатывались в водных растворах поверхностно-активного вещества (неионогенный ПАВ марки ОП-10, моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля). Обработка проводилась при комнатной температуре с использованием водного раствора ПАВ при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{ПТК}:\text{ПАВ} = 2000:100:1$ при перемешивании в течение 2 дней. После этого твердый осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и использовали для приготовления дисперсных систем наночастиц для последующих спектрально-поляризационных измерений. Согласно данным энергодисперсионного анализа, химический состав синтезируемых ПТК наночастиц соответствовал мольному соотношению $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{O} = 4.2$. Дифрактометрический анализ показал, что синтезированный ПТК без термической модификации представляет собой квазиаморфное вещество со слабо упорядоченной структурой; на полученных дифрактограммах ярко выражена лишь рефлексия, характерная для слоистых структур [139]). После термической модификации степень упорядоченности структуры ПТК несколько возрастает, однако существенных изменений характера дифрактограмм при этом не происходит.

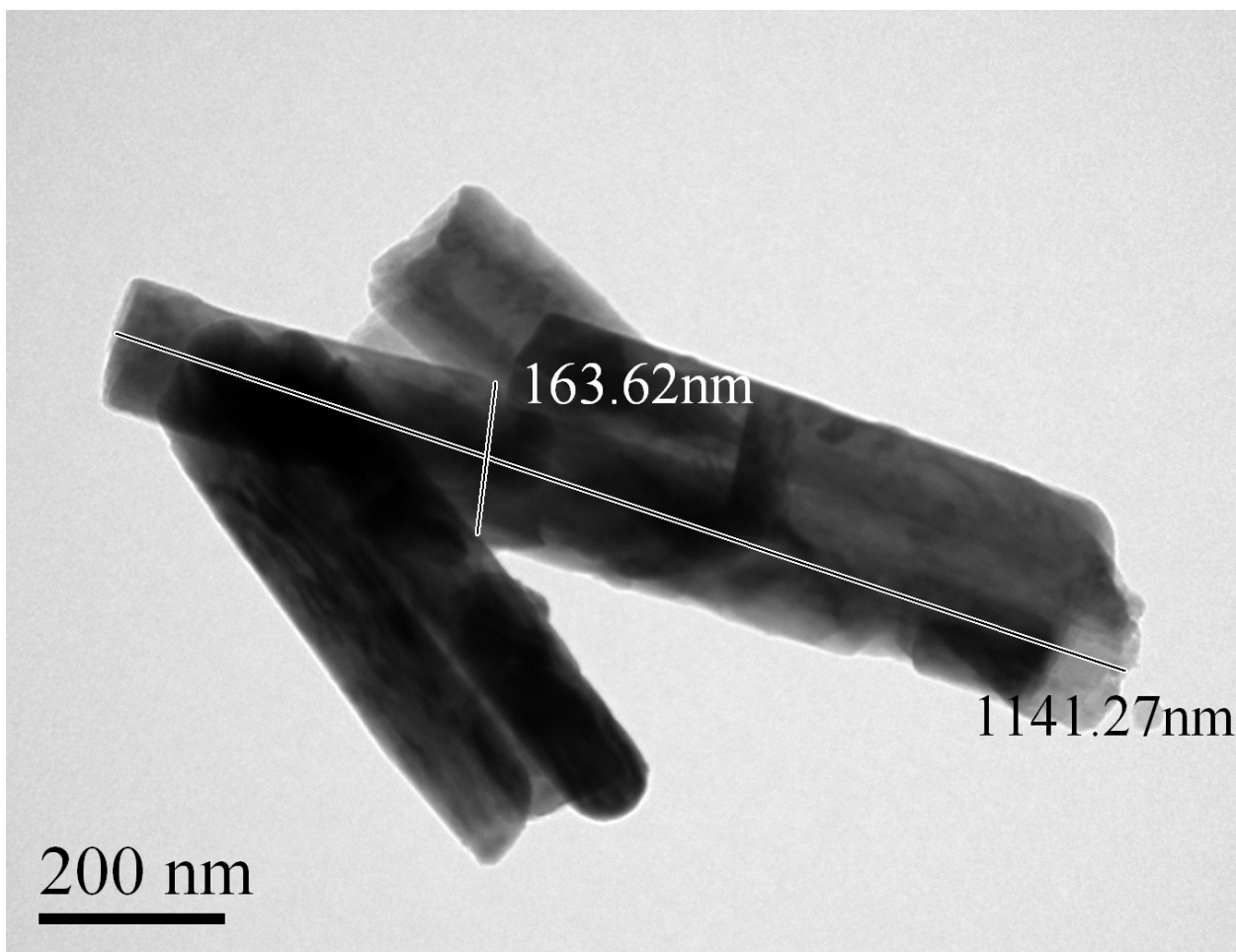
Анализ формы получаемых ПТК наночастиц с использованием просвечивающего электронного микроскопа (iCE-3500) показал, что немодифицированные ПТК наночастицы имеют пластинчатую форму (рис. 3.1, а) и характеризуются средним поперечным размером около 0.34 мкм при толщине $10 \div 30\text{ нм}$. Термически модифицированные частицы ПТК характеризуются лентовидной формой (рис. 3.1, б); среднее значения длины и ширины синтезируемых лент равны $\approx 1.3\text{ мкм}$ и $\approx 0.2\text{ мкм}$ при толщине, также изменяющейся в пределах от 10 до 20 нм . Таким образом, значение

форм-фактора (отношения длины к ширине) для синтезируемых нанолент приблизительно равно 6.5.

Для спектрально-поляризационных измерений при рассеянии под прямым углом были приготовлены водные дисперсии ПТК нанопластин и нанолент с объемной долей частиц, соответствующей режиму однократного рассеяния зондирующего излучения. С этой целью объемная доля частиц в исследуемых образцах предварительно уменьшалась путем их разбавления дистиллированной водой до достижения оптической плотности порядка 0.01 – 0.02 на длине волны 532 нм (при толщине кюветы 10 мм). Спектры рассеянного под прямым углом излучения регистрировались при различных ориентациях осей поляризатора и анализатора относительно плоскости рассеяния: $I_{\perp,\perp}(\lambda), I_{\perp,\parallel}(\lambda), I_{\parallel,\perp}(\lambda), I_{\parallel,\parallel}(\lambda)$ (индекс \parallel соответствует оси, параллельной плоскости рассеяния, \perp - оси, перпендикулярной плоскости рассеяния; первый индекс соответствует поляризатору, второй анализатору).



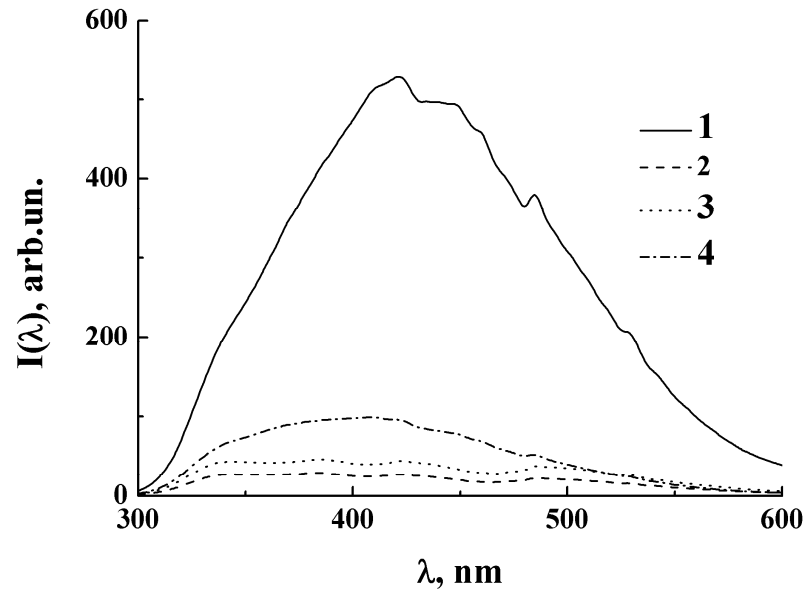
a



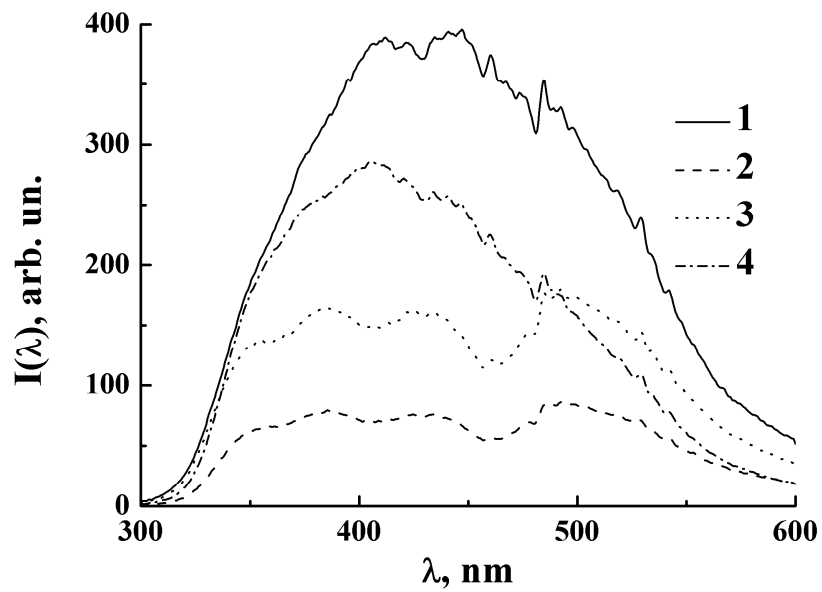
б

Рис. 3.1. Изображения ПТК нанопластины (а) и группы ПТК нанолент (б), полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

Спектры $I_{\perp,\perp}(\lambda), I_{\perp,\parallel}(\lambda)$ играли вспомогательную роль и использовались для вычисления зависящего от длины волны нормировочного коэффициента $K(\lambda) = I_{\perp,\perp}(\lambda)/I_{\perp,\parallel}(\lambda)$, учитывающего различную чувствительность спектрофлуориметра при регистрации вертикально и горизонтально поляризованных составляющих рассеянного излучения. На рис. 3. 2, а, б представлены полученные в эксперименте зависимости $I_{\perp,\perp}(\lambda), I_{\perp,\parallel}(\lambda), I_{\parallel,\perp}(\lambda), I_{\parallel,\parallel}(\lambda)$ для ПТК нанопластин и нанолент.



a



б

Рис. 3.2. Полученные в эксперименте исходные спектры рассеяния водных суспензий ПТК нанопластин (а) и нанолент (б). 1 - $I_{\perp,\perp}(\lambda)$; 2 - $I_{\perp,\parallel}(\lambda)$; 3 - $I_{\parallel,\parallel}(\lambda)$; 4 - $I_{\parallel,\perp}(\lambda)$.

Анализ особенностей матриц рассеяния для неупорядоченных ансамблей несферических частиц [80] показывает, что при рассеянии под прямым углом зондирующего излучения, первоначально поляризованного в плоскости рассеяния, интенсивности рассеянных составляющих с Π и \perp поляризацией равны и различия в регистрируемых значениях $I_{\perp,\perp}(\lambda)$ и $I_{\Pi,\Pi}(\lambda)$ обусловлены инструментальной погрешностью, вносимой оптической схемой спектрофлуориметра. С использованием полученной зависимости $K(\lambda)$ производилась коррекция спектров $\tilde{I}_{\perp,\perp}(\lambda), \tilde{I}_{\Pi,\Pi}(\lambda) \leftarrow I_{\perp,\perp}(\lambda)/K(\lambda), I_{\Pi,\Pi}(\lambda)$, после чего по полученным данным восстанавливались зависимости $\Delta(\lambda) = \tilde{I}_{\Pi,\Pi}(\lambda)/\tilde{I}_{\perp,\perp}(\lambda)$. На рис. 3.3 приведены спектральные зависимости фактора деполяризации, рассчитанные по данным рис. 3.2.

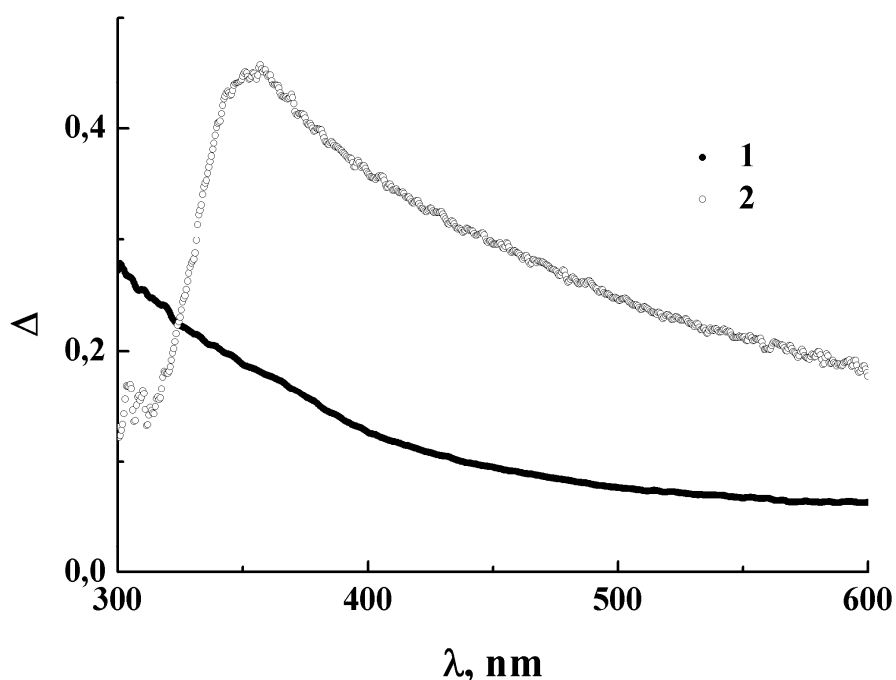


Рис. 3.3. Спектральные зависимости фактора деполяризации $\Delta(\lambda)$ для ПТК нанопластин (1) и нанолент (2), полученные на основе экспериментальных данных рис. 3.2.

3.3. Интерпретация экспериментальных данных о деполяризующих свойствах ПТК нанопластин и нанолент

Подстановка значений геометрических факторов для сплюснутых и сильно вытянутых эллипсоидов, рассматриваемых в качестве геометрических моделей для нанопластин или нанолент, в выражения (3.1, 3.2, 3.4) и последующие преобразования этих выражений позволяют получить следующую систему алгебраических уравнений, устанавливающих взаимосвязь между параметром M и диэлектрической функцией материала наночастиц:

для «нанодисков» (сильно сплюснутых эллипсоидов вращения, $L_1 = L_2 = 0; L_3 = 1$):

$$M = \frac{3\text{Re}^4 \gamma + 4\text{Re}^3 \gamma + \text{Re}^2 \gamma + 3\text{Im}^4 \gamma + \text{Im}^2 \gamma + 6\text{Re}^2 \gamma \text{Im}^2 \gamma + 4\text{Re} \gamma \text{Im}^2 \gamma}{3\text{Re}^4 \gamma + 4\text{Re}^3 \gamma + 2\text{Re}^2 \gamma + 3\text{Im}^4 \gamma + 2\text{Im}^2 \gamma + 6\text{Re}^2 \gamma \text{Im}^2 \gamma + 4\text{Re} \gamma \text{Im}^2 \gamma}, \quad (3.5)$$

для «наноигл» (сильно вытянутых эллипсоидов вращения, $L_1 = L_2 = 0.5; L_3 = 0$):

$$M = \frac{3\text{Re}^4 \gamma + 4\text{Re}^3 \gamma + (7/4)\text{Re}^2 \gamma + (1/4)\text{Re} \gamma + 3\text{Im}^4 \gamma + (3/4)\text{Im}^2 \gamma + 6\text{Re}^2 \gamma \text{Im}^2 \gamma + 4\text{Re} \gamma \text{Im}^2 \gamma}{3\text{Re}^4 \gamma + 4\text{Re}^3 \gamma + 2\text{Re}^2 \gamma + (1/2)\text{Re} \gamma + 3\text{Im}^4 \gamma + \text{Im}^2 \gamma + 6\text{Re}^2 \gamma \text{Im}^2 \gamma + 4\text{Re} \gamma \text{Im}^2 \gamma + (1/16)}. \quad (3.6)$$

В случае несферических непоглощающих частиц с $\varepsilon \gg \varepsilon_m$ значения γ удовлетворяют следующим условиям: $\text{Im} \gamma = 0, \text{Re} \gamma \ll 1$ и, соответственно, значения M равны 0.5 для «нанодисков» и 0 для «наноигл». В полосе фундаментального поглощения материала наночастиц, где имеют место значительные вариации $\text{Re} \gamma$ и $\text{Im} \gamma$ при изменении длины волны зондирующего излучения и, в частности, $\text{Re} \gamma$ может принимать отрицательные значения, величина M для несферических квазидвумерных и квазиодномерных частиц будет существенно отличаться от приведенных выше величин. В случае $\text{Re} \gamma < 0$ существенное влияние на вариации M при изменении λ будут оказывать члены, линейные и кубичные по $\text{Re} \gamma$.

В качестве модельной диэлектрической функции для «нанодисков» и «наноигл» была принята $\varepsilon(\lambda)$, соответствующая представленным в [138] спектральным зависимостям оптических констант n и k для объемного диоксида титана (как исходного материала, используемого при синтезе ПТК нанопластин и нанолент). Аналогичный подход применялся ранее при анализе спектров экстинкции ПТК нанопластин в ближней УФ области [136, 137]. При этом было установлено, что частоты, соответствующие наблюдаемым в эксперименте пикам экстинкции, предположительно соответствующим условию Фрелиха для нанодисков $\varepsilon' \approx 0$ [131], удовлетворительно согласуются со значениями частоты, для которых действительная часть диэлектрической функции объемного диоксида титана близка к 0. Для дальнейшего анализа модельные значения $\text{Re}\gamma(\lambda)$ и $\text{Im}\gamma(\lambda)$ для исходного объемного материала вычислялись в соответствии со следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \text{Re}\gamma(\lambda) &= \frac{n_m^2(\lambda)\{n^2(\lambda) - k^2(\lambda) - n_m^2(\lambda)\}}{\{n^2(\lambda) - k^2(\lambda) - n_m^2(\lambda)\}^2 + 4n^2(\lambda)k^2(\lambda)}, \\ \text{Im}\gamma(\lambda) &= \frac{2n_m(\lambda)n(\lambda)k(\lambda)}{\{n^2(\lambda) - k^2(\lambda) - n_m^2(\lambda)\}^2 + 4n^2(\lambda)k^2(\lambda)}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где $n_m(\lambda)$ - показатель преломления непоглощающей базовой среды (дистиллированной воды), содержащей частицы. На врезке рис. 3.4 приведены полученные модельные зависимости $\text{Re}\gamma(\lambda)$ и $\text{Im}\gamma(\lambda)$, а на рис. 3.4 показаны соответствующие модельные зависимости $M(\lambda)$ для «нанодисков» и «наноигл». Отметим, что для «наноигл» с модельной диэлектрической функцией в окрестностях $\lambda \approx 265$ нм достигается отрицательное значение M , близкое к предельно возможному ($M = -0.5$, [131]).

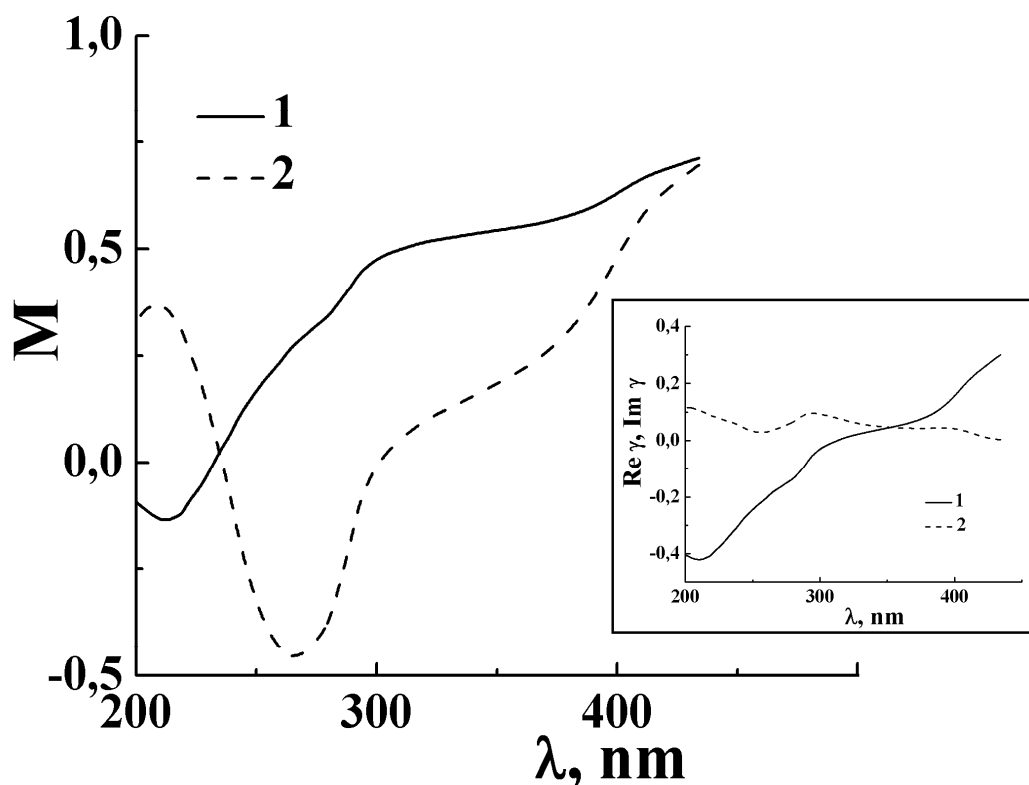


Рис. 3.4. Модельные спектральные зависимости параметра M для «нанодисков» (1) и «наноигл» (2). Врезка: модельные спектральные зависимости $\text{Re } \gamma$ (1) и $\text{Im } \gamma$ (2) для материала с диэлектрической функцией, заимствованной из [138].

На рис. 3.5 приведены спектральные зависимости $\Delta(\lambda)$, рассчитанные по данным рис. 3.4 для случая зондирования дисперсных систем линейно поляризованным светом (выражение (3.4)). Отметим общие тенденции в поведении эмпирических зависимостей $\Delta(\lambda)$ для ПТК нанопластин и нанолент (рис. 3.3) и полученных модельных зависимостей:

- наличие выраженных пиков фактора деполяризации в случае «наноигл» и ПТК нанолент;

- монотонный рост Δ для «нанодисков» (рис. 3.5) и ПТК нанопластин (рис. 3.3) с уменьшением длины волны в пределах анализируемых спектральных интервалов.

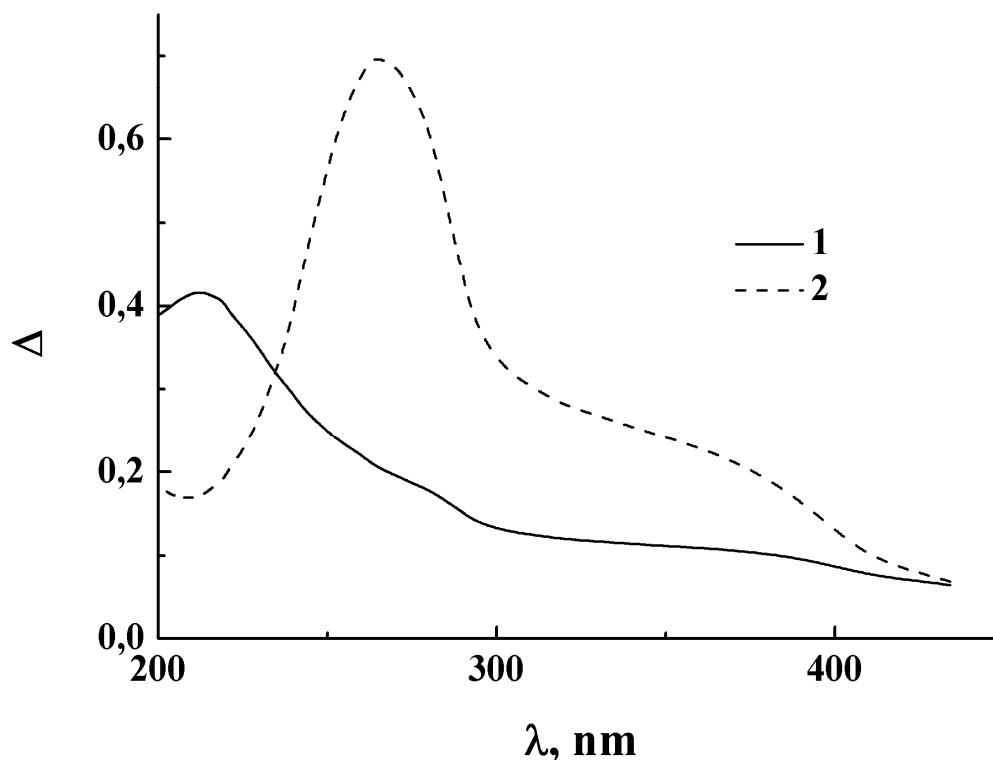


Рис. 3.5. Модельные спектральные зависимости фактора деполяризации для «нанодисков» (1) и «наноигл» (2).

Вместе с тем, модельные и эмпирические зависимости характеризуются существенными количественными отличиями, проявляющимися, прежде всего в систематическом сдвиге модельных значений $\Delta(\lambda)$ по сравнению с полученными в эксперименте величинами фактора деполяризации в коротковолновую область и существенно меньшими пиковыми значениями Δ для нанолент по сравнению с

модельными величинами для «наноигл». Коротковолновый сдвиг модельных значений фактора деполяризации по отношению к эмпирическим данным может быть интерпретирован как следствие различий в электронной структуре и, соответственно, в спектрах диэлектрических функций для синтезируемых ПТК нанопластин и нанолент и исходного материала, обусловленных различиями в химическом составе. Кроме того, высокая плотность дефектов структуры в синтезируемых низкоразмерных наноматериалах должна приводить к появлению выраженных «хвостов» Урбаха и оказывать существенное влияние на эффективные значения ширины запрещенной зоны для них. Наблюдаемый высокочастотный сдвиг модельных значений Δ по отношению к эмпирическим данным на первый взгляд является несколько неожиданным в сопоставлении с цитируемыми выше данными [136, 137] о локализации пиков экстинкции ПТК нанопластин на длинах волн, приблизительно соответствующих условию Фрелиха $\varepsilon' \approx 0$. Вместе с тем следует учитывать, что, в отличие от усредненных по всем возможным ориентациям частиц сечений рассеяния и поглощения, резонансы Фрелиха не проявляются столь очевидным образом в спектральных зависимостях фактора деполяризации. Кроме того, следует отметить, что небольшие отклонения эффективных значений ε' и ε'' для синтезируемых наночастиц от аналогичных величин для исходного материала могут существенно влиять на $\text{Re}\gamma(\lambda)$ и $\text{Im}\gamma(\lambda)$, не приводя в то же время к значительному изменению характерной длины волны для $\varepsilon' \approx 0$.

Существенно меньшие пиковые значения Δ для ПТК нанолент по сравнению с модельными значениями для длинных наноцилиндров, или «наноигл», могут быть интерпретированы как следствие конечных значений форм-фактора нанолент, для исследуемых образцов не превышающих $6 \div 8$. Следует также отметить, что пиковое модельное значение Δ для «наноигл» достигается при $\lambda \approx 265$ нм, что приблизительно соответствует области минимальных отрицательных значений для используемой модельной

диэлектрической функции, где $\varepsilon'/\varepsilon_m \approx -4 \div -5$. Отметим, что для длинных наностержней резонансное возбуждение моды Фрелиха в направлении оси стержня достигается при $\varepsilon' \rightarrow -\infty$, в то время как резонансное возбуждение моды в ортогональном к оси направлении имеет место при $\varepsilon' \rightarrow -\varepsilon_m$ [131]. Можно предположить, что возрастание фактора деполяризации в определенной степени обусловлено увеличением эффективности возбуждения продольной моды Фрелиха в области существенно отрицательных значений ε' . Данные вопросы более детально рассмотрены в разделе 3.4.

3.4. Метод восстановления диэлектрической функции материала наночастиц по спектрам параметра деполяризации для нанопластин и нанолент

Уравнение (3.6) соответствует случаю предельно вытянутых эллипсоидов вращения; более реалистичным является учет влияния форм-фактора нанопластин (отношения их длины к ширине $\xi = a/b$, выражаемого через отношение соответствующих полуосей аппроксимирующего эллипса) на геометрические факторы L_1, L_2, L_3 ; в данном случае тройка значений геометрических факторов равна $0, L(\xi), 1-L(\xi)$ с предельным значением $L(\xi)$, равным 0.5 в случае наноигл. Тогда уравнения (3.5, 3.6) приводятся к следующему виду:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3 Re^4 \gamma + 4 Re^3 \gamma + Re^2 \gamma + 3 Im^4 \gamma + Im^2 \gamma + 6 Re^2 \gamma \cdot Im^2 \gamma + 4 Re \gamma \cdot Im^2 \gamma}{3 Re^4 \gamma + 4 Re^3 \gamma + 2 Re^2 \gamma + 3 Im^4 \gamma + 2 Im^2 \gamma + 6 Re^2 \gamma \cdot Im^2 \gamma + 4 Re \gamma \cdot Im^2 \gamma} = \\ = \frac{1 - 3\Delta_{np}}{1 + 2\Delta_{np}}; \\ \frac{3 Re^4 \gamma + 4 Re^3 \gamma + K_1(\xi) Re^2 \gamma + K_2(\xi) Re \gamma + 3 Im^4 \gamma + K_3(\xi) Im^2 \gamma + 6 Re^2 \gamma \cdot Im^2 \gamma +}{3 Re^4 \gamma + 4 Re^3 \gamma + 2 Re^2 \gamma + K_4(\xi) Re \gamma + 3 Im^4 \gamma + K_5(\xi) Im^2 \gamma + 6 Re^2 \gamma \cdot Im^2 \gamma +} \\ + 4 Re \gamma \cdot Im^2 \gamma = \frac{1 - 3\Delta_{nr}}{1 + 2\Delta_{nr}}; \\ K_1(10) = 1.381; K_2(10) = 0.127; K_3(10) = 0.873; K_4(10) = 0.254; K_5(10) = 1.492; \\ K_6(10) = 0.0173. \end{array} \right. \quad (3.8)$$

Здесь параметр M выражен через полученные в эксперименте значения фактора деполяризации, индекс np относится к нанопластинам, nr - к нанолентам. Коэффициенты $K_1 - K_6$ для нанолент зависят от значения их форм-фактора; в системе (3.8) представлены величины, соответствующие форм-фактору 10, типичному для синтезируемых нанолент.

Влияние форм-фактора нанолент на пиковое значение параметра деполяризации иллюстрируется модельными зависимостями рис. 3.6 (диэлектрическая функция материала частиц, как и ранее, была принята

соответствующей диэлектрической функции объемного диоксида титана). Пиковые значения Δ на графиках отмечены стрелками.

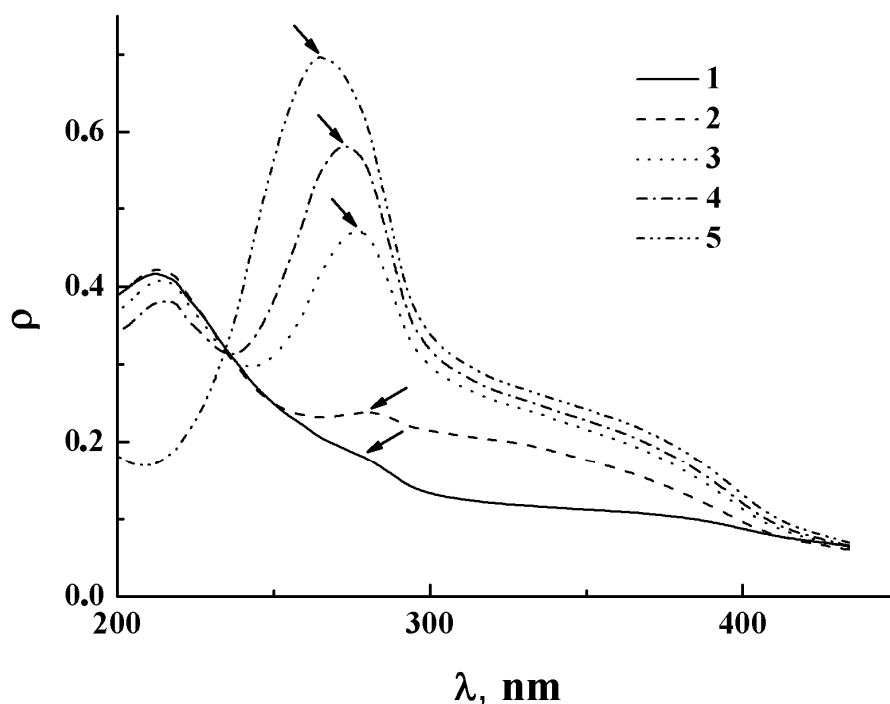


Рис. 3.6. Модельные спектры параметра деполяризации для нанолент из диоксида титана с различными значениями форм-фактора. 1 - $\xi = 1$ («нанодиски»); 2 - $\xi = 6$; 3 - $\xi = 10$; 4 - $\xi = 14$; 5 - $\xi = \infty$ («наноиглы»).

Отметим, что рудиментарный пик параметра деполяризации наблюдается даже в случае «нанодисков» с $\xi = 1$ (кривая 1). Полученная в экспериментах зависимость параметра деполяризации для нанопластин ПТК также демонстрирует след этого пика приблизительно на 360 нм (рис. 3.3).

Априорные данные о значении ξ для нанолент позволяют осуществить восстановление значений диэлектрической функции материала наночастиц по полученным в эксперименте спектрам параметра деполяризации путем численного решения системы уравнений (3.8). В нашем случае система решалась с использованием метода Левенберга-Марквардта. На рис. 3.7

представлена графическая интерпретация решения системы (3.8) для различных длин волн зондирующего излучения.

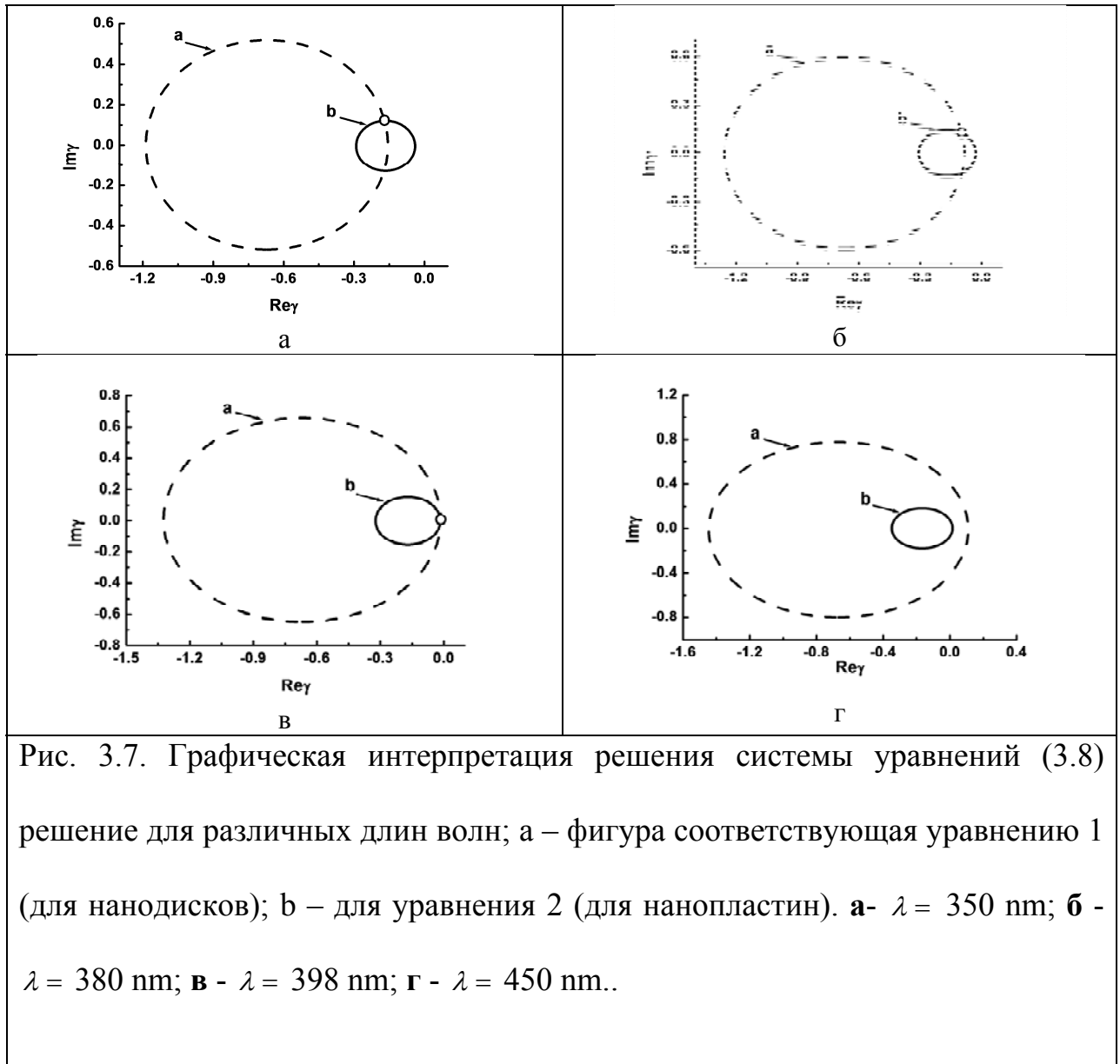


Рис. 3.7. Графическая интерпретация решения системы уравнений (3.8) решение для различных длин волн; а – фигура соответствующая уравнению 1 (для нанодисков); b – для уравнения 2 (для нанопластин). **а**- $\lambda = 350 \text{ nm}$; **б** - $\lambda = 380 \text{ nm}$; **в** - $\lambda = 398 \text{ nm}$; **г** - $\lambda = 450 \text{ nm}$..

Точки пересечения кривых а и b, соответствующие решению, системы, отмечены на рис. 3.7 кружками (вторые точки пересечения, для которых $Im\gamma < 0$, отброшены как нефизичные. Отметим, что система (3.8) не позволяет определить диэлектрическую функцию материала частиц в длинноволновой области вдали от полосы фундаментального поглощения, где $Im\varepsilon \approx 0$. Это обусловлено резким уменьшением эффективности возбуждения продольной моды коллективных колебаний носителей заряда в наноплентах, усиливающимся влиянием особенностей распределения

зарядов на краях нанолент, и, как следствие, неприменимостью эллипсоидальной модели. Тем не менее, восстановление диэлектрической функции при $Im\epsilon \approx 0$ может быть произведено путем решения первого уравнения системы (для нанопластин) относительно $Re\epsilon$. На рис. 3.8 приведены результаты восстановления диэлектрической функции материала наночастиц вблизи полосы фундаментального поглощения; на рис. 3.9 – вдали от нее, где поглощением нанофазы можно пренебречь. Ранее отмечалось, что для восстановленных значений $Re\epsilon$ и $Im\epsilon$ характерен сдвиг в длинноволновую область λ_{rs} относительно аналогичных значений для исходного объемного материала (диоксида титана), используемого для синтеза наночастиц. Значение λ_{rs} , получаемое в результате восстановления как вблизи полосы фундаментального поглощения, так и вдали от нее, составляет приблизительно 80 – 85 нм.

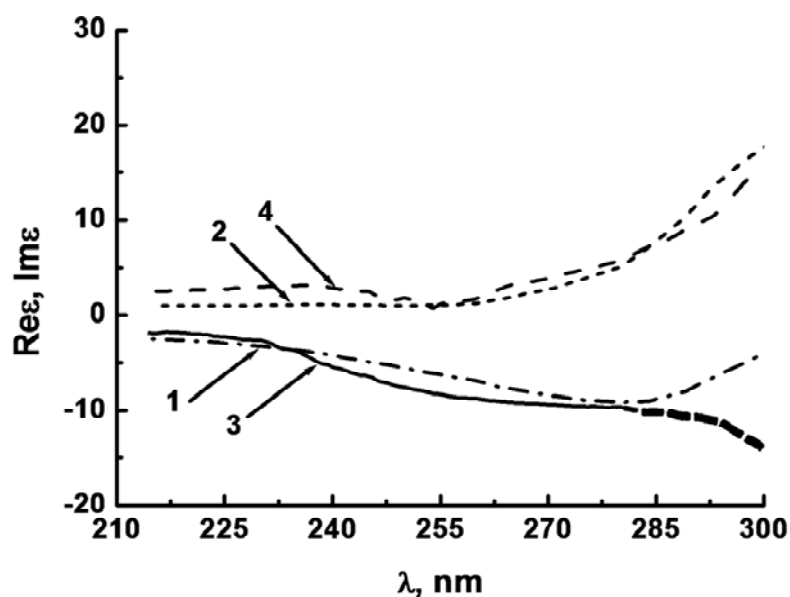


Рис. 3.8. Восстановленные путем численного решения системы (3.8) зависимости $Re\epsilon(\lambda - \lambda_{rs})$ (кривая 1) и $Im\epsilon(\lambda - \lambda_{rs})$ (кривая 2) для нанофазы ПТК. Для сравнения приведены зависимости $Re\epsilon(\lambda)$ (3) и $Im\epsilon(\lambda)$ (2) для объемного диоксида титана, восстановленные по данным [138].

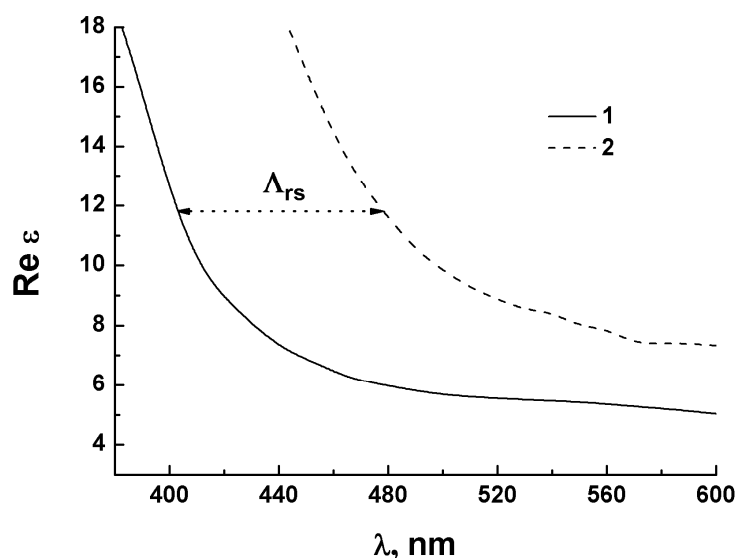


Рис. 3.9. Значения $Re \varepsilon(\lambda)$ для ПТК нанофазы вдали от полосы фундаментального поглощения (2) и для объемного диоксида титана (1) (восстановленные по данным [138]).

3.5. Краткие выводы по главе

Таким образом, для исследованных дисперсных систем низкоразмерных частиц на основе широкозонных полупроводниковых материалов характерно существенное возрастание фактора деполяризации в спектральной области, соответствующей фундаментальному поглощению материала наночастиц. При этом для частиц с существенной анизотропией формы, проявляющейся в значительно большей величине одного характерного размера по сравнению с двумя другими, наблюдается выраженный пик фактора деполяризации. Сопоставление экспериментальных данных для нанолент полититаната калия с результатами моделирования для наноигл на основе диоксида титана позволяет предположить, что высота данного пика является в определенной степени индикатором «одномерности» наночастиц, достигая максимума при прочих равных условиях в предельном случае $L_1 \rightarrow 0.5; L_2 \rightarrow 0.5; L_3 \rightarrow 0$. Предложенный метод восстановления значений диэлектрической функции по полученным в эксперименте спектрам фактора деполяризации рассеянного

под прямым углом излучения дает адекватные значения вблизи полосы фундаментального поглощения, где высока эффективность возбуждения продольной моды коллективных колебаний носителей заряда в нанолентах. Вдали от полосы поглощения, где мнимая часть диэлектрической проницаемости близка к 0, восстановление спектральной зависимости действительной части может быть произведено по спектрам параметра деполяризации для нанопластин. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы спектрально-поляризационного метода анализа морфологических особенностей дисперсных наносистем, а также для исследования их диэлектрических свойств в оптическом диапазоне.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗОНАНСНОГО И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ГИБРИДНЫМИ Si/SiO_x НАНОЧАСТИЦАМИ

Кремний, являющийся традиционным материалом для микро- и наноэлектроники, в последние несколько лет вызывает определенный интерес с точки зрения возможных применений в качестве возможной материальной платформы для создания новых нанопотонных устройств и функциональных материалов. В значительной степени это обусловлено специфическими оптическими свойствами кремниевых наночастиц, покрытых кислород-дефицитной оксидной оболочкой. Исследованиям фотолюминесцентных свойств подобных наночастиц посвящено значительное количество экспериментальных работ, выполненных в последние годы. В то же время, механизмы возбуждения и гашения люминесценции в этих системах вплоть до настоящего времени до конца не выяснены, что в значительной степени ограничивает развитие данного направления в нанопотонике.

Существенный вклад в решение данной проблемы могут дать комплексные экспериментальные исследования нелинейно-оптических и резонансных эффектов при взаимодействии лазерного излучения с Si/SiO_x частицами. В рамках диссертационной работы подобные исследования были проведены и их результаты представлены в данной главе. В разделе 4.1 на основании известных литературных данных представлен краткий обзор оптических свойств гибридных кремниевых наночастиц и обсуждены перспективы их применения в лазерной физике и фотонике. В разделе 4.2 описана методика комплексных исследований нелинейно-оптических свойств Si/SiO_x наночастиц с использованием анализа затухания сигнала фотолюменценции и метода z-сканирования с одновременным измерением интенсивности релеевского рассеяния лазерного излучения с различными

длинами волн под прямым углом к направлению распространения зондирующего пучка. В разделе 4.3 представлена качественная интерпретация наблюдаемой в экспериментах взаимосвязи интенсивности сигнала фотолюминесценции, регистрируемого сигнала при z-сканировании и релеевского рассеяния в рамках классических представлений об изменении поляризуемости частиц типа «ядро – оболочка» в результате фотоиндуцированного переноса зарядов между кристаллическим кремниевым ядром и аморфной кислород-дефицитной оксидной оболочкой. В разделе 4.4 представлены краткие выводы по главе.

4.1. Оптические свойства гибридных наночастиц Si/SiO_x

Как отмечено выше, значительный интерес к нанокристаллическому кремнию (см., например, [140, 141]) обусловлен многообещающими возможностями применения подобных частиц в фотонике, преобразовании солнечной энергии, биомедицине и сенсорике [140–145]. Значительным достижением явилось обнаружение кремниевых наночастиц, проявляющих интенсивную фотолюминесценцию в ближней инфракрасной области [146] с характерными временами высвечивания, зависящими от размера частиц [147–150]. Установление данного эффекта, имеющего выраженный квантово-размерный характер, стимулировало многочисленные исследования их структуры и разработку эффективных методов синтеза. Следует отметить, что в отдельных работах высказывались предположения о взаимосвязи ИК фотолюминесценции кремниевых наночастиц с межзвездным «красным свечением» [151]. Следует отметить, однако, что, несмотря на более чем двадцатилетнюю историю исследования свойств кремния в нанофазе, до сих пор до конца не ясны особенности их структуры, обусловленные различными подходами к их синтезу, а также механизмы переноса энергии возбуждения фотолюминесценции и переноса фотоиндуцированных зарядов в подобных

объектах. Это относится не только к кремниевым наночастицам, но также и к другим нанообъектам с более сложной структурой на основе кремния [152-154], к исследованию свойств которых привлекаются в последнее время все более сложные оптические методы [155].

Фотолюминесценция в красной и инфракрасной областях спектра, наблюдаемая в достаточно широком спектральном интервале (от 600 нм до 1050 нм), характерна для нанокристаллов кремния в субоксидной оболочке SiO_x ($1 < x < 2$), синтезируемой при нагреве в кислородной атмосфере. Недостаток кислорода в оксиде кремния способствует формированию так называемых кислород-дефицитных центров (КДЦ); следует отметить что формирование подобных центров является причиной фотолюминесценции объемных образцов кремниевых стекол (см., например, [156, 157]). Данное обстоятельство дает основания полагать, что причиной фотолюминесценции наночастиц, состоящих из кремниевого ядра и субоксидной оболочки, по аналогии с объемными образцами являются аналогичные кислород-дефицитные центры в оболочке [158]. Подобные центры могут возникать в результате термического диспропорционирования в матрице монооксида кремния [159, 160], вследствие чего кремний выделяется в форме наноразмерных частиц, в которых атомы кремния окружены субоксидной оболочкой с существенным дефицитом кислорода. Согласно одной из гипотез, кислород-дефицитные центры возбуждаются в результате излучательной рекомбинации экситонов, локализованных в кристаллических кремниевых ядрах. В результате экспериментов было установлено, что когда размер кристаллического ядра в Si/SiO_x наночастицах увеличивается с 1.2 до 9 нм, ширина запрещенной зоны уменьшается от 3 эВ до 1.2 эВ. При этом положение максимума в спектре фотолюминесценции сдвигается в ИК область от 690 нм до 1030 нм. Время затухания фотолюминесценции в Si/SiO_x наночастицах при комнатной температуре находится в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} с, а кинетика затухания обычно описывается

гиперэкспоненциальной функцией вида $I(t) \propto \exp[-(t/\tau)^\beta]$, где параметр β увеличивается как с ростом длины волны возбуждения, так и фотолюминесценции.

Одним из эффективных методов синтеза Si/SiO_x наночастиц является метод химического синтеза из монооксида кремния (CSSM в английской аббревиатуре) [159-160].

Многие авторы, исследовавшие фоточувствительность кремниевых наночастиц в субоксидной оболочке, отмечали высокую чувствительность параметров фотолюминесценции как к внешним условиям, так и интенсивности лазерного возбуждения [161-164]. Также характерной особенностью является тушение фотолюминесценции при ее возбуждении непрерывным лазерным излучением с плотностями мощности порядка 10^{-2} – 10^{-1} Вт/см²; характерные времена тушения составляют от 10 до 10^3 с. При этом восстановление фотолюминесценции после выключения возбуждения не наблюдается в течение значительных интервалов времени (вплоть до 10^5 с).

4.2. Комплексные экспериментальные исследования оптических свойств гибридных наночастиц Si/SiO_x

В качестве объекта исследований использовались суспензии наночастиц Si/SiO_x в диметилсульфоксиде (ДМСО); применение ДМСО в качестве базовой среды для приготовления суспензий обеспечивало их химическую и структурную стабильность (в частности, отсутствие существенной агрегации и седиментации), достаточную для проведения экспериментов в течение долгого времени. Наночастицы синтезировались с помощью CSSM технологии; на первой стадии осуществлялась реакция

диспропорционирования мелкоструктурной монооксида кремния при температурах от 298 до 1223 К:



Затем осуществлялось растворение двуоксида кремния в водном растворе плавиковой кислоты с последующей промывкой продукта реакции. Здесь m - число атомов кремния в наночастице ($m = 29$ при диаметре наночастицы, равном 1 нм и $m = 286$ при диаметре, равном 2 нм). Формирование субоксидной оболочки SiO_x осуществлялось путем отжига в кислородной атмосфере. Формируемые подобным образом наночастицы имели диаметр кристаллического кремниевого ядра порядка 2.5 – 3.0 нм.

Полученные наночастицы в седиментированном состоянии и суспензиях были подвергнуты предварительным различным испытаниям, включая исследования спектров поглощения и фотолюминесценции, КР и ИК фурье-спектров и размерный анализ. В качестве примера на рис. 4.1 приведены спектры поглощения наночастиц в ближней УФ и видимых областях в суспензиях на основе ДМСО и в седиментированном на кварцевую подложку состоянии. Рис. 4.2 иллюстрирует эффект тушения фотолюминесценции при ее возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм.

После этого проводились основные экспериментальные исследования взаимосвязи сигналов фотолюминесценции и нелинейно-оптических свойств наночастиц с их релеевским рассеянием. Эксперименты осуществлялись с наночастицами в ДМСО суспензиях. Оценочное значение концентрации наночастиц в суспензиях по результатам измерения их оптической плотности составило приблизительно 10^{15} см^{-3} ; перед проведением экспериментов исходные суспензии с указанной концентрацией Si/SiO_x частиц разбавлялись ДМСО в 5 раз, что было достаточно для получения устойчивых эффектов при взаимодействии с ними лазерного излучения.

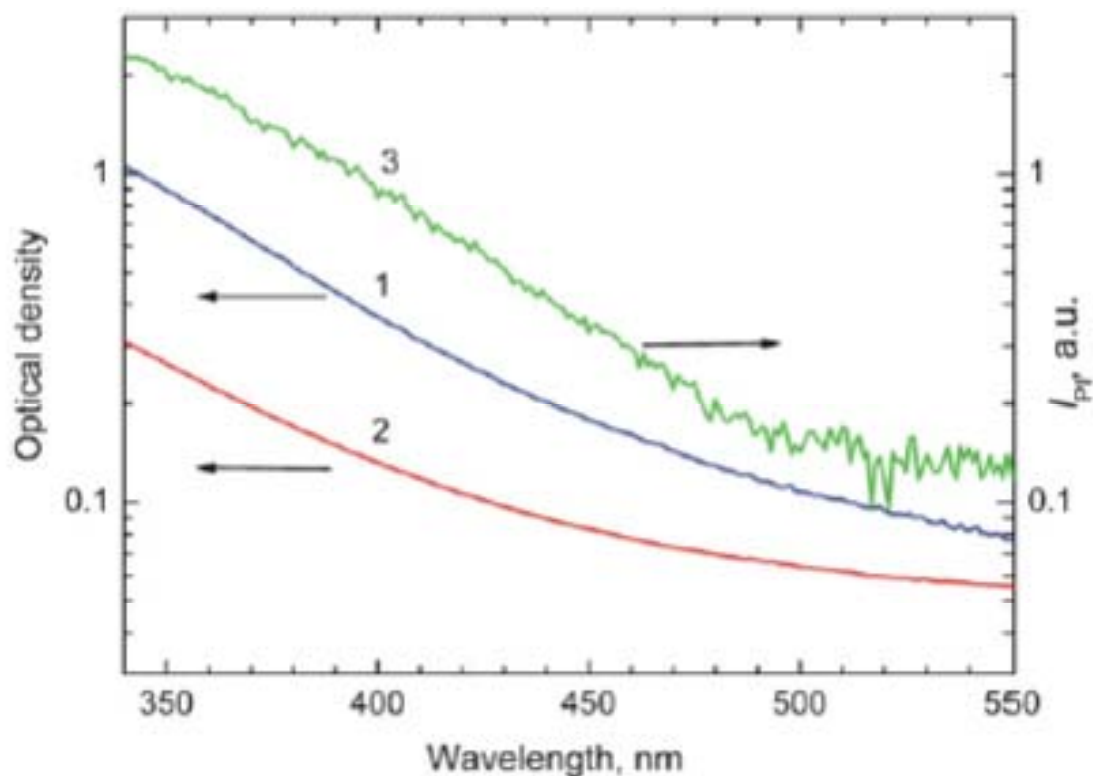


Рис. 4.1. Спектры электронного поглощения Si/SiO_x наночастиц в суспензиях на основе ДМСО (1) и в осажденном на кварцевую подложку состоянии (2). 3 – спектр возбуждения фотолюминесценции.

В ходе экспериментов исследуемые образцы помещались в кварцевую кювету. Эксперименты проводились по следующей программе:

- 1) исследования взаимосвязи затухающего сигнала фотолюминесценции Si/SiO_x наночастиц в ближней ИК области при ее возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм с релеевским рассеянием лазерного излучения с длиной волны 633 нм;
- 2) исследования взаимосвязи нелинейной экстинкции Si/SiO_x наночастиц для различных длин волн зондирующего лазерного излучения с релеевским рассеянием зондирующего лазерного излучения.

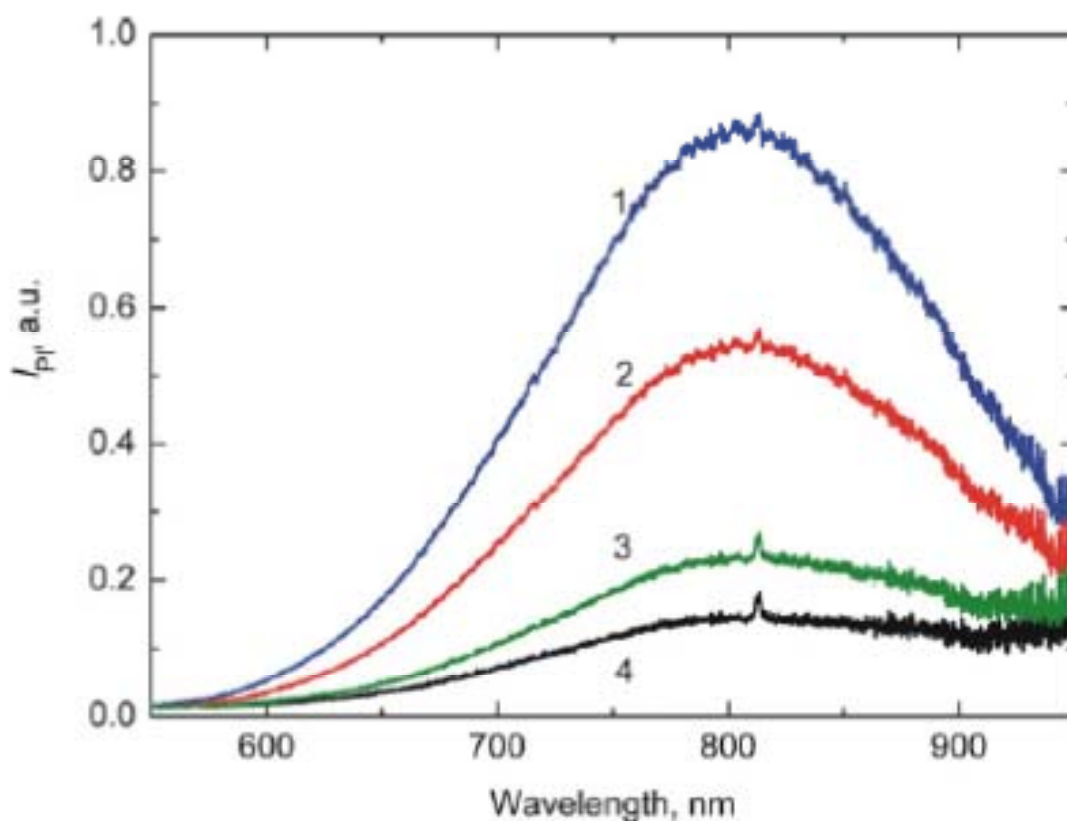


Рис. 4.2. Спектры фотолюминесценции Si/SiO_x наночастиц в ДМСО суспензиях при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм и плотностью мощности 0.2 Вт/см². 1 – непосредственно после включения возбуждающего излучения; 2 – спустя 60 с; 3 – спустя 300 с; 4 – спустя 600 с.

Исследования взаимосвязи сигнала фотолюминесценции с интенсивностью релеевского рассеяния лазерного излучения с длиной волны 633 нм проводились по схеме, представленной на рис. 4.3. Возбуждение фотолюминесценции Si/SiO_x наночастиц осуществлялось излучением непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм. Для измерения релеевского рассеяния применялся He-Ne лазер (ГН-2П, выходная мощность 2 мВт, линейная поляризация).

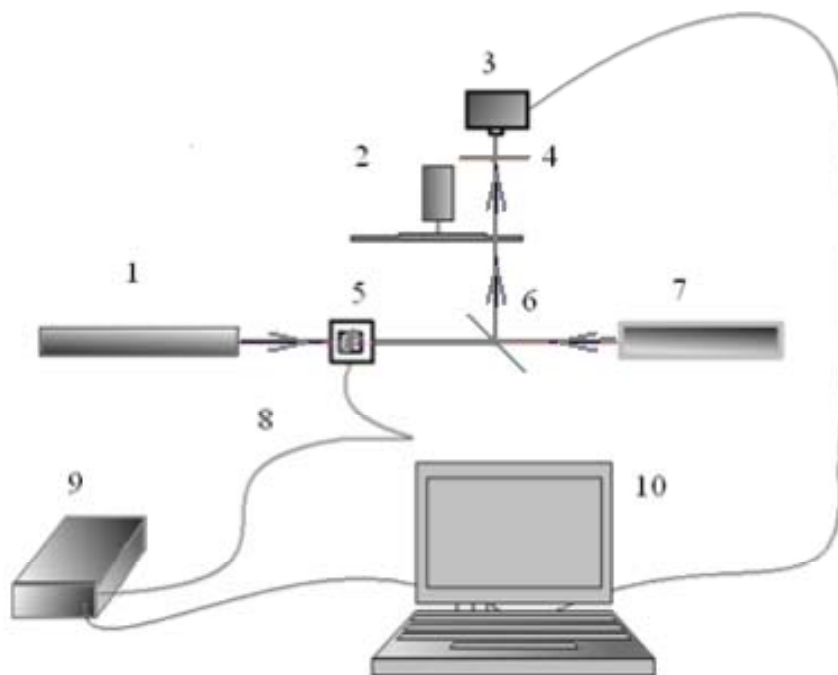


Рис. 4.3. Схема экспериментальной установки для одновременного измерения сигнала фотолюминесценции и интенсивности релеевского рассеяния. 1 – лазер полупроводниковый 405 нм непрерывный, мощность 50 мВт; 2 – модулятор электромеханический 10 Гц; 3 - фотоприемник Thorlabs PDF10A/M; 4 – нейтральный фильтр-аттенюатор; 5 – образец; 6 – светоделительная пластина; 7 - He-Ne лазер 2 мВт; 8 – волоконно-оптический патчкорд; 9 - USB-спектрометр OceanOptics QE65000; 10 - персональный компьютер.

Отличительной особенностью используемой схемы являются использование двух встречных лазерных пучков (для возбуждения фотолюминесценции и релеевского рассеяния) и одновременная регистрация под углом 90° к направлению распространения лазерных пучков спектра фотолюминесценции и релеевского рассеяния зондирующего лазерного излучения наночастицами с использованием спектрометра. Диаметр лазерных пучков составлял приблизительно 1 мм, пучки были совмещены и распространялись навстречу друг другу. Коллиматор волоконно-оптического зонда спектрометра направлялся в центральную часть облучаемой зоны кюветы. Фотодетектор 3 с электромеханическим модулятором 2

использовались для формирования опорного сигнала при измерении интенсивности релеевского рассеяния.

При возбуждении фотолюминесценции непрерывным лазерным излучением наблюдается достаточно хорошо известный эффект затухания сигнала фотолюминесценции с характерными временами порядка нескольких минут. В тоже время, в ходе экспериментов был установлен эффект спектрального сдвига затухающего сигнала фотолюминесценции в длинноволновую область. На рис. 4.4 представлены нормированные спектры фотолюминесценции на начальной стадии облучения образца лазерным излучением с длиной волны 405 нм и спустя 15 минут (производилась нормировка спектральных максимумов на 1 с целью более точного определения спектрального сдвига). Величина спектрального сдвига составляет приблизительно 10 – 11 нм.

На рис. 4.5 представлены типичные зависимости интенсивности сигнала фотолюминесценции, соответствующей спектральному максимуму, и сигнала релеевского рассеяния от времени облучения (для удобства сравнения также проведена нормировка обоих сигналов). В момент времени 900 с было произведено выключение возбуждающего лазера с длиной волны 405 нм. Отметим несомненное существование корреляции между двумя регистрируемыми сигналами.

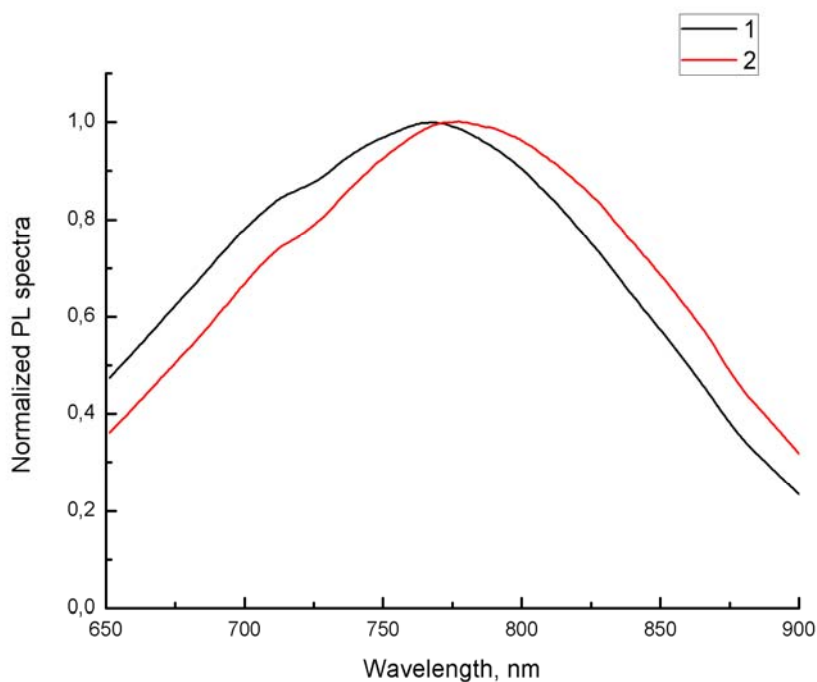


Рис. 4.4. Нормированные спектры фотолюминесценции на начальной стадии возбуждения (1) и спустя 15 минут после начала (2).

Обращают на себя внимание мелкомасштабные флуктуации сигнала релеевского рассеяния, физическая природа которых в настоящее время не ясна и требует дальнейших исследований. Одной из возможных гипотез, объясняющих данный эффект, является предположение о существовании в кювете локальных конвективных потоков суспензии, обусловленных ее местным нагревом лазерным излучением. Следует отметить, что данное предположение является достаточно дискуссионным.

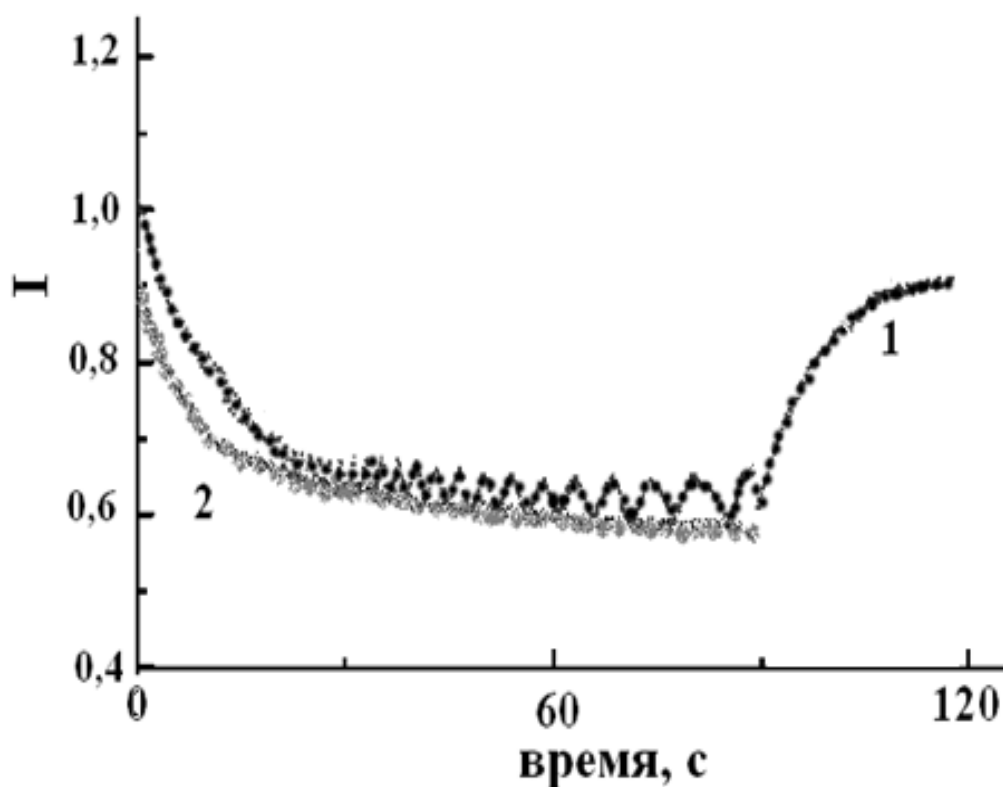


Рис. 4.5. Нормированные на начальные значения интенсивности фотолюминесценции (2) и релеевского рассеяния лазерного излучения с длиной волны 633 нм (1) от времени возбуждения.

Отметим, что после выключения возбуждающего излучения наблюдается достаточно быстрое (в течение нескольких минут) восстановление интенсивности релеевского рассеяния, которая, однако, не достигает начального уровня.

Исследования взаимосвязи нелинейной экстинкции суспензий Si/SiO_x частиц и релеевского рассеяния на длине волны зондирующего лазерного излучения проводились с использованием метода z-сканирования с открытой апертурой по схеме, представленной на рис. 4.6.

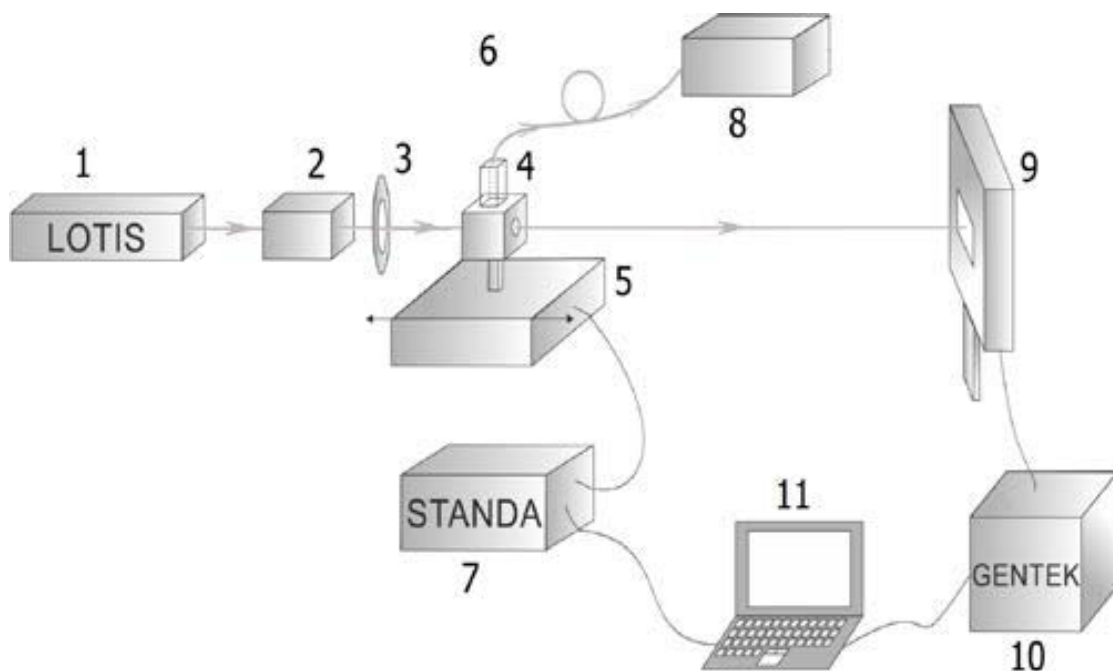


Рис. 4.6. Схема установки для исследования взаимосвязи нелинейной экстинкции и релеевского рассеяния под углом 90° . 1 - импульсный DPSS лазер LOTIS-ТII LS-2134; 2 - генератор гармоник LOTIS ТII HG-TF; 3 – фокусирующая линза с фокусным расстоянием 110 мм; 4 – исследуемый образец в кварцевой кювете; 5 – линейный транслятор; 6 – волоконно-оптический патчкорд; 7 - драйвер управления линейным транслятором; 8 – спектрометр OceanOptics QE6500; 9, 10 – измеритель энергии лазерного излучения Gentek Maestro с головкой QE12LP-S-MB-QED; 11 – персональный компьютер.

Внешний вид установки показан на рис. 4.7. Зондирование исследуемых образцов осуществлялось на длинах волн 1064 нм, 532 нм, 355 нм.

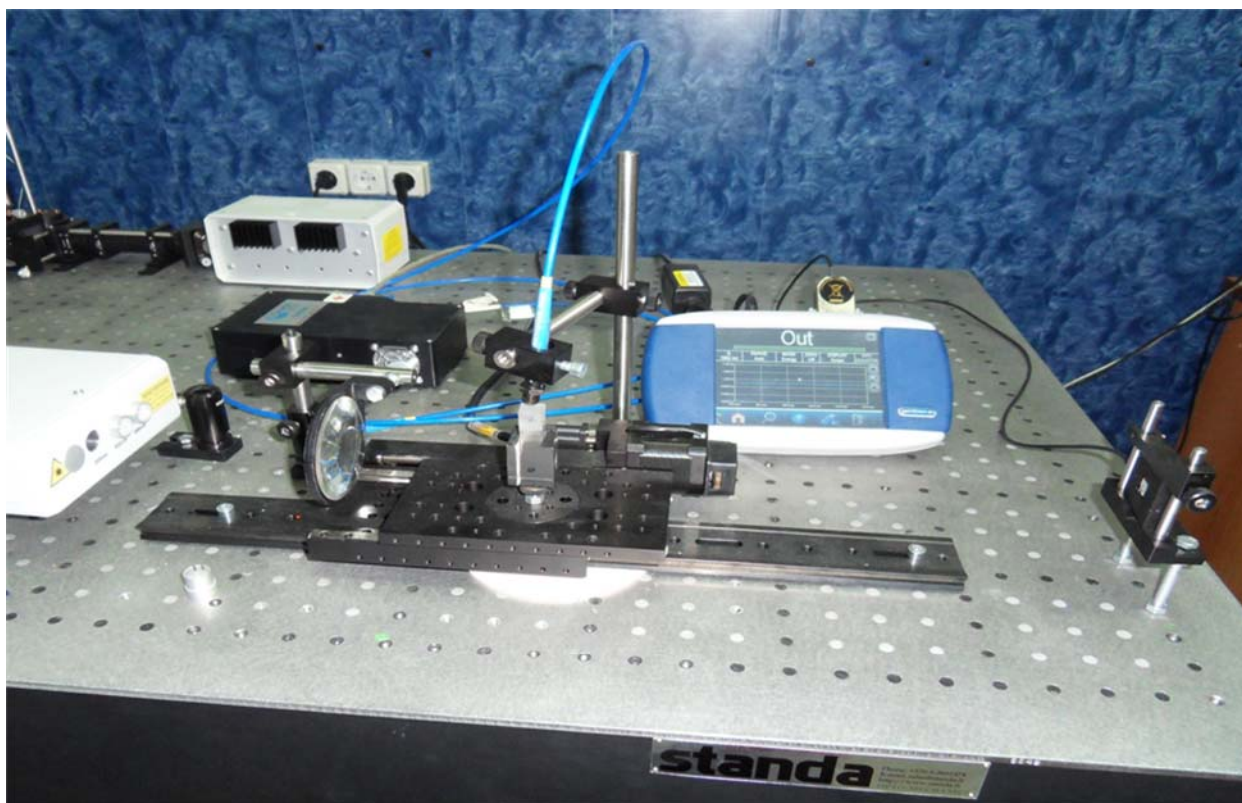


Рис. 4.7. Внешний вид установки для исследования взаимосвязи нелинейной экстинкции суспензий Si/SiO_x наночастиц с интенсивностью релеевского рассеяния зондирующего лазерного излучения.

Параметры используемой установки позволяли варьировать плотность энергии в перетяжке зондирующего пучка в интервале от 10^2 Дж/см² до $4 \cdot 10^8$ Дж/см² (в зависимости от положения образца относительно перетяжки) при зондировании на длине волны 1064 нм. При зондировании на длинах волн 532 нм и 355 нм пиковая мощность в перетяжке была несколько меньшей и составляла 10^8 Дж/см² на 532 нм и $7 \cdot 10^7$ Дж/см² на 355 нм. Отметим, что длина волны зондирующего излучения 355 нм достаточно близка к максимуму поглощения кристаллического ядра Si/SiO_x наночастиц.

На рис. 4.8 приведены зависимости усредненной по сечению перетяжки зондирующего пучка пиковой плотности энергии зондирующего излучения

от значения смещения образца относительно перетяжки при использовании метода z-сканирования.

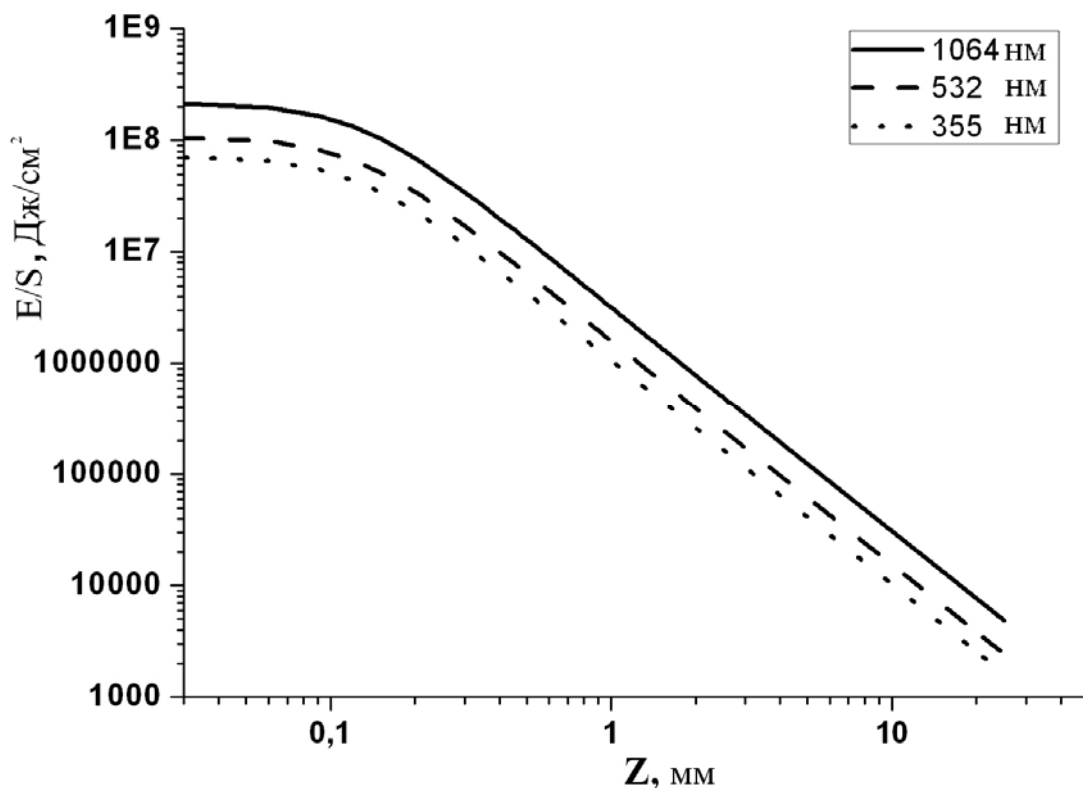


Рис. 4.8. Калибровочные зависимости для используемой системы z-сканирования.

На рис. 4.9 – 4.11 представлены зависимости нормированных значений коэффициента пропускания исследуемого образца (получаемые с помощью измерителя (рис. 4.6) и интенсивности релеевского рассеяния от его смещения относительно плоскости перетяжки зондирующего пучка.

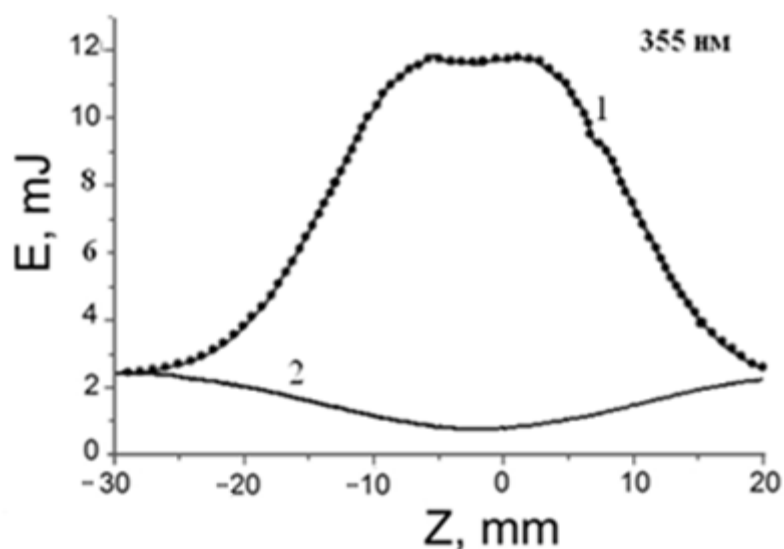


Рис. 4.9. Зависимости нормированных значений интенсивности релеевского рассеяния (1) и энергии прошедшего импульса (2) от смещения образца относительно плоскости перетяжки зондирующего пучка. Длина волны зондирующего излучения 355 нм.

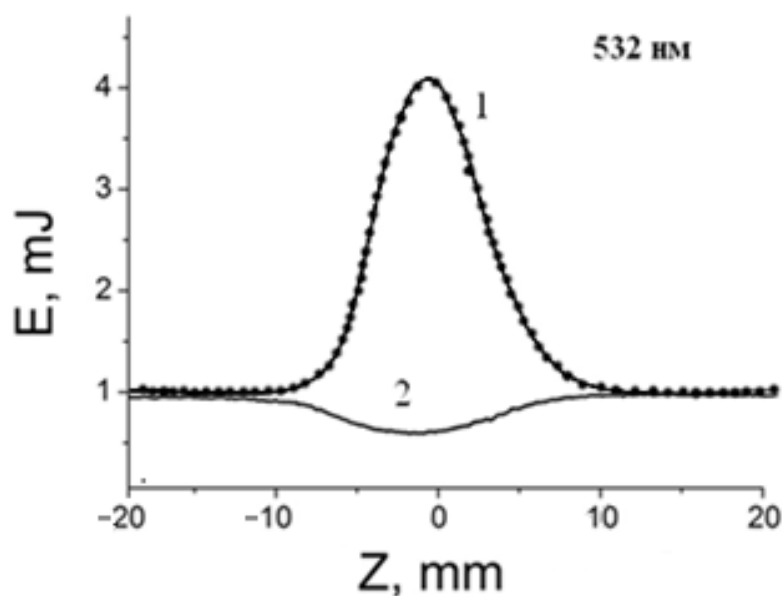


Рис. 4.10. То же, что и на рис. 4.9. Длина волны зондирующего излучения 532 нм.

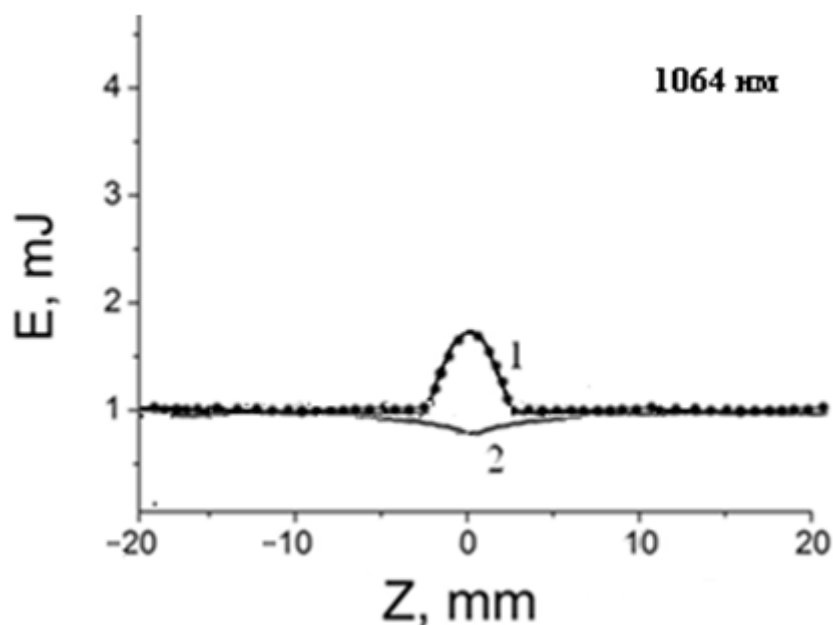


Рис. 4.11. То же, что и на рис. 4.9. Длина волны зондирующего излучения 1064 нм.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о наиболее интенсивном проявлении нелинейно-оптических свойств Si/SiO_x частиц на длине волны 355 нм, соответствующей фундаментальной полосе поглощения кристаллического ядра (в свою очередь обусловленной межзонными переходами в ядре). Отметим также, что вариации интенсивности релеевского рассеяния при смещении образцов относительно перетяжки превышают вариации коэффициента пропускания. Соответственно, можно предположить доминирующее влияние нелинейной рефракции в нелинейно-оптическом отклике исследуемых наночастиц.

Аналогичным образом, значительные вариации интенсивности релеевского рассеяния сопровождают процесс тушения фотолюминесценции (рис. 4.5).

4.3. Интерпретация экспериментальных данных: фотоиндуцированные изменения поляризуемости наночастиц

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 4.5, 4.9 – 4.11) позволяет сделать вывод о существенном влиянии индуцированных лазерным излучением процессов переноса зарядов в Si/SiO_x наночастицах на рассматриваемую в классическом смысле поляризуемость частиц. Возникает вопрос о применимости классического подхода к описанию взаимодействия электромагнитного поля с подобными объектами. Следует отметить, что использование таких классических понятий, как диэлектрическая функция материала частиц, их поляризуемость, сечения рассеяния и поглощения частиц, ни в коей мере не искажает физическую картину, а напротив, в дополнение к квантово-механическому подходу дает дополнительные возможности количественного описания наблюдаемых явлений. Характерными примерами эффективности применения классического подхода к описанию особенностей взаимодействия света с наночастицами являются, например, работы в области исследования плазмонных возбуждений наночастиц благородных металлов [125-128] и коллективных возбуждений колебаний заряда в низкоразмерных полупроводниковых частицах [136-137].

Исходя из имеющихся данных о структуре Si/SiO_x наночастиц, можно принять следующую модель частицы (рис. 4.12):

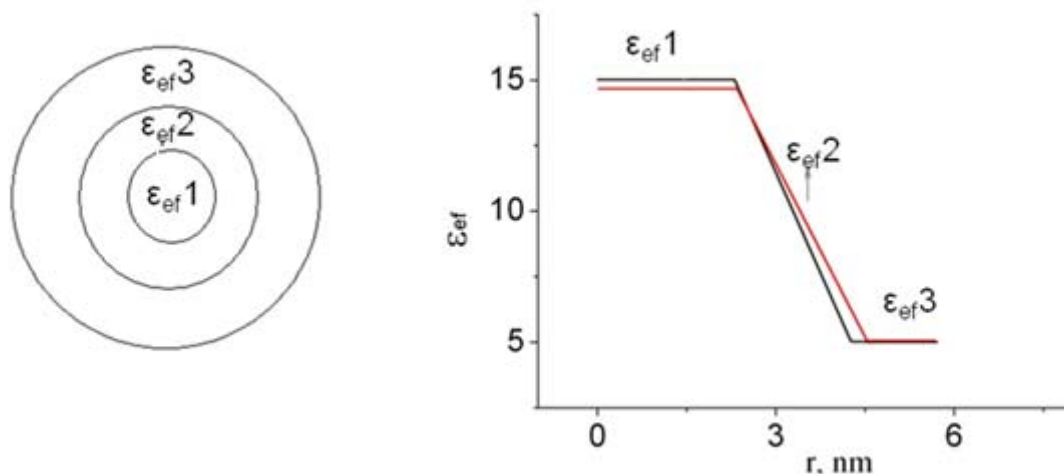


Рис. 4.12. «Классическая» модель Si/ SiO_x наночастицы. 1 – кристаллическое кремниевое ядро; 2 – субоксидная оболочка SiO_x с переменным по толщине содержанием кислород-дефицитных центров; 3 – поверхностный слой двуокиси кремния (может отсутствовать). Справа – радиальное распределение действительной части диэлектрической проницаемости в рамках рассматриваемой модели.

Все три области наночастицы (ядро, субоксидная оболочка и поверхностный слой из окиси кремния, при его наличии) характеризуются значениями радиусов, r_1, r_2, r_3 , и комплексной диэлектрической проницаемости для длины волны зондирующего излучения. Для субоксидного слоя можно предположить пространственно-неоднородное распределение диэлектрической проницаемости, исходя из значений локальной объемной доли кислород-дефицитных центров (рис. 4.12). Оценочные значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне для кристаллического кремния, аморфного кремния и монооксида кремния, восстановленные из

заимствованных из [165] частотных зависимостей показателей преломления и поглощения, приведены на рис. 4.13.

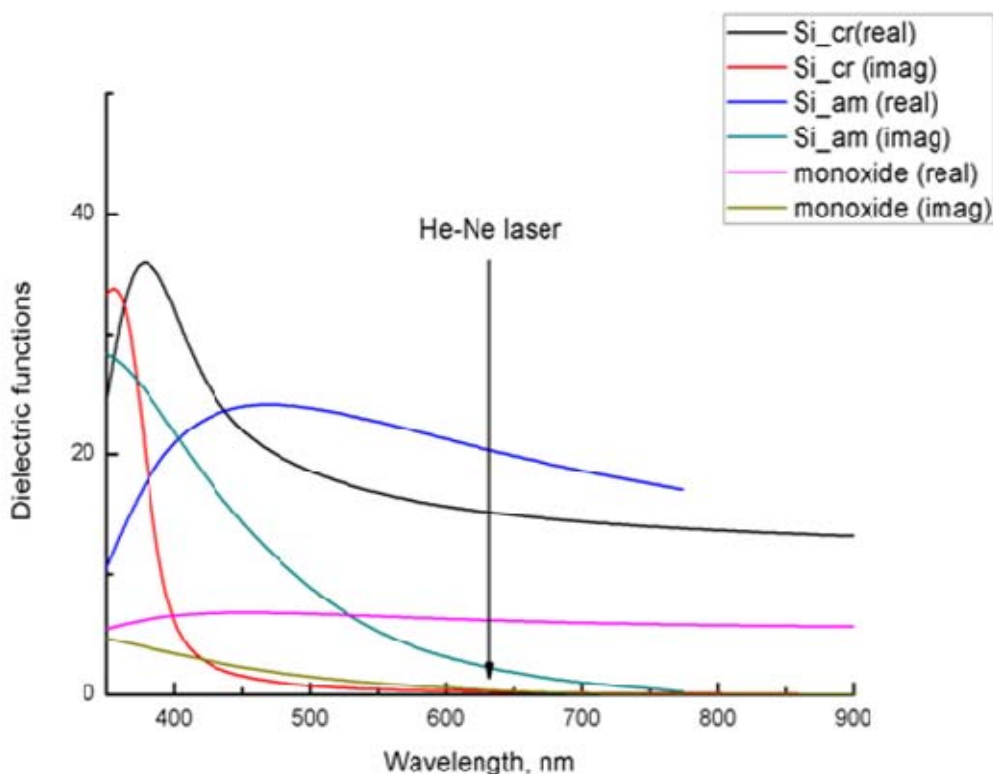


Рис. 4.13. Значения диэлектрической функции для кристаллического и аморфного кремния и его монооксида в оптическом диапазоне.

Приведенные на рис. 4.13 данные носят в основном справочный характер, однако можно сделать вывод, что основные структурные составляющие для длины волны гелий-неонового лазера характеризуются близкими к 0 значениями комплексной части диэлектрической проницаемости. Соответственно, эффект переноса фотоиндуцированных зарядов из ядра в субоксидную оболочку должен проявляться в вариациях действительной части эффективной диэлектрической проницаемости (и, соответственно, показателя преломления) наночастицы. Предположительно

наибольшее влияние изменения структуры электронных состояний оказывают на диэлектрические функции комплексов вида SiO_x ($1 < x < 2$), поскольку чистый кремний как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях характеризуется слишком большими значениями действительной части и малыми значениями мнимой части диэлектрической проницаемости на длине волны 633 нм. Действительная часть диэлектрической проницаемости SiO_2 оболочки имеет значение, очень близкое к показателю преломления ДМСО (≈ 2.13 против ≈ 2.18 для длины волны 633 нм). Изменение структуры электронных состояний в переходной зоне между ядром и оболочкой будет приводить к изменению распределения диэлектрической функции по радиусу частицы, что можно интерпретировать как изменение эффективного размера частицы. В свою очередь, эффективность рассеяния изменяется пропорционально 6 степени радиуса релеевской частицы [100]:

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{8\pi^4 N a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right|^2, \quad (4.2)$$

где I_i, I_s - соответственно интенсивности падающего и рассеянного излучения, N - число рассеивающих частиц в ансамбле, a - радиус частицы, λ - длина волны зондирующего излучения, r - расстояние до точки наблюдения, ε - диэлектрическая проницаемость материала частиц (диэлектрическая проницаемость окружающей среды полагается равной 1). Следует отметить, что подобная модель является излишне приближенной, тем не менее, транспорт фотоиндуцированных зарядов из кристаллического кремневого ядра в субоксидную оболочку, содержащую кислород-дефицитные центры, может быть рассмотрен в рамках представлений об изменении эффективного радиуса частицы, определяемого пространственным распределением эффективной диэлектрической проницаемости материала частицы. На наш взгляд, именно это и определяет

значительные вариации интенсивности релеевского рассеяния в процессе затухания фотолюминесценции и при анализе нелинейно-оптического отклика Si/ SiO_x наночастиц.

4.4. Краткие выводы по главе

Таким образом, проведенные в рамках диссертационной работы пилотные экспериментальные исследования взаимосвязи релеевского рассеяния лазерного излучения с затуханием сигнала фотолюминесценции и нелинейным оптическим откликом Si/ SiO_x наночастиц показали высокую чувствительность интенсивности релеевского рассеяния к процессам переноса фотоиндуцированных зарядов в объеме наночастиц. Подобная высокая чувствительность проявляется и в случае зондирования систем частиц лазерным излучением с длиной волны, существенно отличающейся от длины волны возбуждающего лазерного излучения. Это позволяет предложить анализ релеевского рассеяния в качестве диагностического подхода для характеристики особенностей электронной структуры наночастиц, проявляющихся при их взаимодействии с лазерным излучением как в полосе фундаментального поглощения ядра, так и вдали от нее. Рассмотренная в главе качественная модель на основе классических представлений о поляризуемости малой частицы в поле электромагнитной волны допускает дальнейшее развитие в части придания ей более строгого количественного характера и учета ряда особенностей пространственно-ограниченного переноса фотоиндуцированных зарядов в полупроводниковых и диэлектрических наноструктурах.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОЦЕНКЕ ПАРАМЕТРОВ ИХ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

Адекватная оценка параметров зонной структуры дисперсных полупроводниковых материалов в процессе их синтеза и модификации является важной проблемой для ряда современных технологий создания функциональных материалов для различных применений (например, для фотокаталитической химии, солнечной энергетики, фотобиологии и ряда других областей современной науки и техники). Результаты анализа влияния различных условий на ширину запрещенной зоны создаваемого функционального полупроводникового наноматериала являются в ряде случаев одной из главных составляющих выбора оптимальных значений технологических параметров его синтеза или модификации. Традиционным подходом к решению данной проблемы, широко применяемым в настоящее время, является анализ определенным образом преобразованных спектров поглощения исследуемого полупроводникового материала. Детали данного подхода изложены в разделе 5.1.

Несмотря на простоту и очевидность этого подхода, графическая интерпретация которого получила в англоязычной литературе название «Tauc plot», а также в отдельных случаях его высокую эффективность, для ряда материалов его применение может быть весьма затрудненным. В разделе 5.2 рассмотрен предложенный в ходе выполнения диссертационной работы иной подход к анализу спектров поглощения полупроводниковых микро- и наноструктурированных дисперсных материалов, применимый как для оценки ширины запрещенной зоны, так и для определения других характеристик зонной структуры (в частности, энергии Урбаха). Достоинство данного подхода заключается в отсутствии необходимости подбора определенной схемы преобразования исходного спектра поглощения в зависимости от ожидаемого типа межзонного перехода

(прямозонный/непрямозонный). В разделе 5.2 также представлены результаты экспериментальной верификации разработанного метода анализа спектров поглощения для образцов нанопластин полититаната калия, модифицируемых в растворах переходных металлов. В разделе 5.3 приведены краткие выводы по главе 5.

5.1. Метод Тауца оценки ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения полупроводниковых материалов (Tauc plot)

Данный метод был впервые предложен Тауцем (Jan Tauc) и описан в работах [166,167]. Метод основан на линейной аппроксимации зависимости модифицированного коэффициента поглощения полупроводника $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}}$ от энергии кванта зондирующего излучения $h\nu$ вблизи низкочастотного края фундаментальной полосы поглощения. Параметр γ определяется типом межзонного перехода и соответственно равен [168]: $1/2$ - для прямозонных разрешенных переходов; $3/2$ - для прямозонных запрещенных переходов, 2 - для непрямозонных разрешенных переходов, 3 - для непрямозонных запрещенных переходов. Таким образом, в идеальном случае линейная аппроксимация модифицированного коэффициента поглощения может быть описана следующим выражением:

$$\alpha(E)E = \begin{cases} K(E - E_g)^\gamma, & E > E_g; \\ 0, & E \leq E_g. \end{cases} \quad (5.1)$$

Здесь E - энергия кванта зондирующего излучения в электронвольтах, E_g - ширина запрещенной зоны, K - подгоночный параметр. Таким образом, графическое определение E_g сводится к выбору линейного участка зависимости $\{\alpha(E)E\}^{\frac{1}{\gamma}} = f(E)$, восстановленной из эмпирических данных, с его последующей экстраполяцией до пересечения с осью абсцисс. Необходимым условием в данном случае является наличие априорной информации о типе межзонного перехода. Наряду с другими общепринятыми методами анализа

структуры и функциональных свойств дисперсных наносистем на основе полупроводниковых наноматериалов, метод Tauc plot повсеместно используется для ряда практических приложений (см., например, [169-175]).

Отметим, что в ряде случаев графическая экстраполяция полученных спектральных данных даже при априори известном типе межзонного перехода (то есть показателя степени γ) имеет подчас весьма приблизительный и субъективный характер. В качестве характерных примеров можно привести подобные интерполяции (рис. 5.1, 5.2), заимствованные из работ [169,170]. Легко видеть, что выбор участков зависимостей $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}}$ для последующей линейной интерполяции в данных случаях является достаточно произвольным и может быть в значительной степени обусловлен желанием экспериментатора получить требуемый эффект (в особенности это касается систем $\text{WO}_3\text{-U}$ и $\text{WO}_3\text{-T}$ на рис. 5.2).

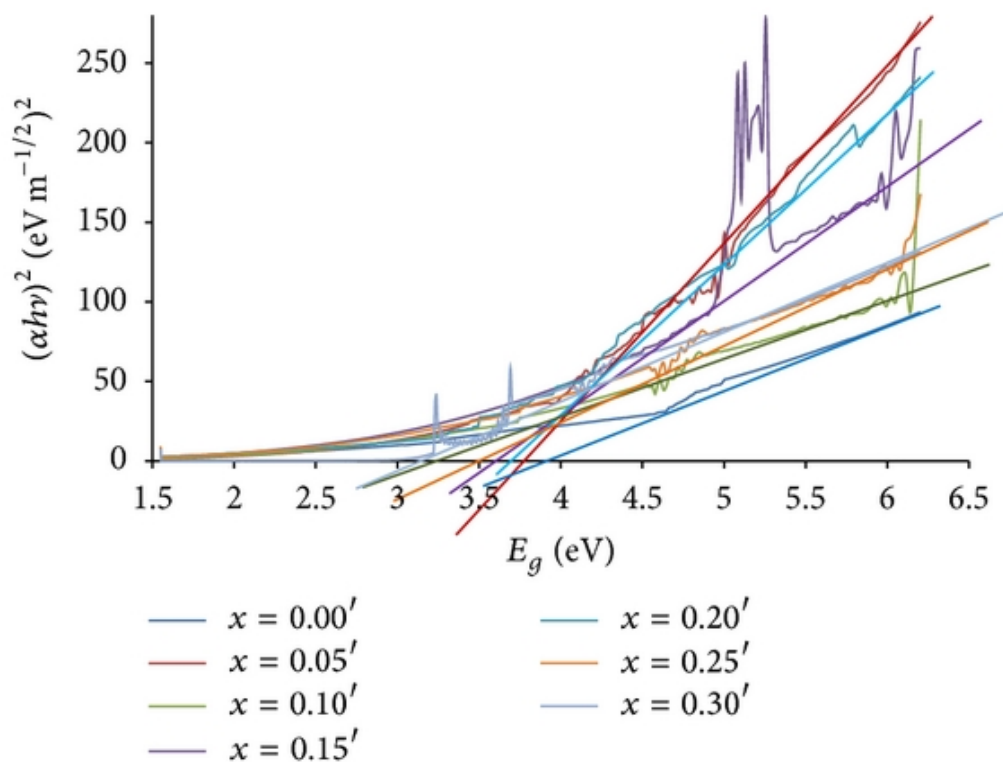


Рис. 5.1. Пример использования графической экстраполяции линейных участков зависимостей $\{\alpha(E)E\}^{1/2} = f(E)$ для нахождения ширины запрещенной зоны (заимствовано из [169]). Исследуемые системы – тонкие пленки $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, являющегося исходным материалом для синтеза диэлектрических керамик для СВЧ диапазона. Параметр x характеризует массовую долю Ca в синтезируемом материале.

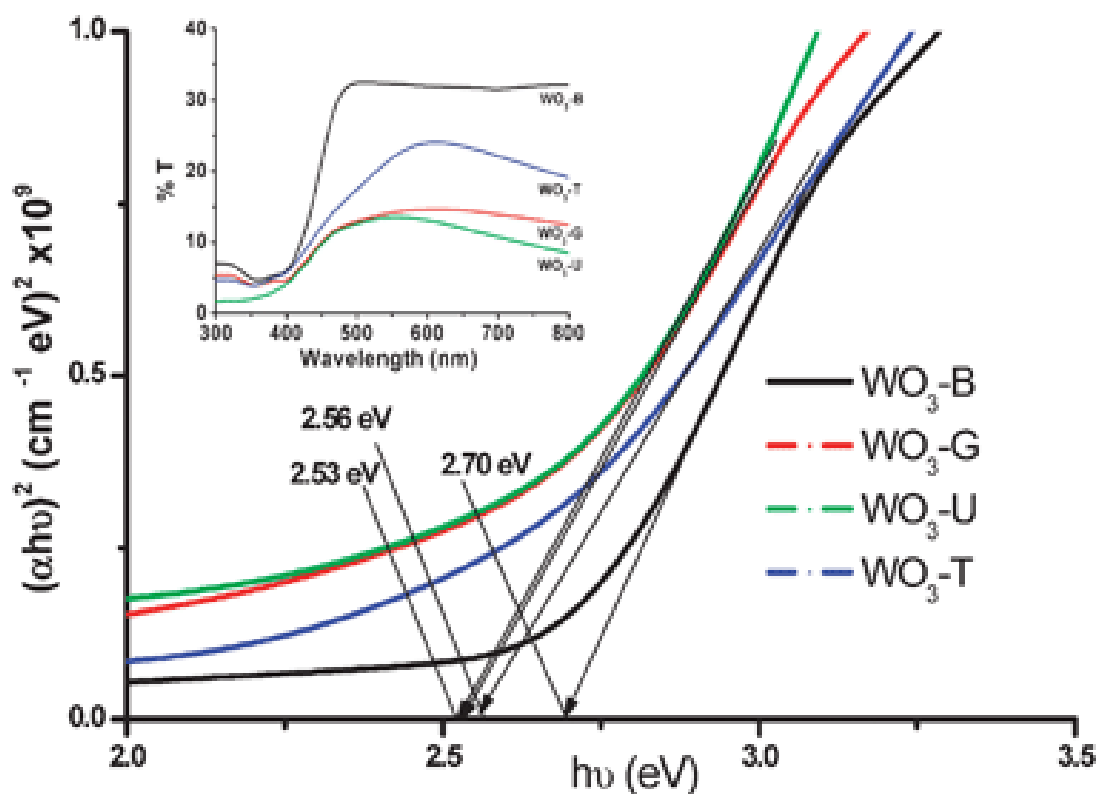


Рис. 5.2. То же, что и на рис. 5.1 (заимствовано из [170]). Исследуемые системы – различные модификации полупроводниковых материалов на основе оксида вольфрама, представляющие интерес для применений в фотокаталитической химии и солнечной энергетике.

Использование данного подхода еще больше усложняется в случае возможного существования межзонных переходов различных типов (прямозонных и непрямозонных), характеризующихся достаточно близкими значениями E_g (например, подобная ситуация может возникнуть при синтезе полупроводниковых материалов на основе диоксида титана). Кроме того, значительный вклад в нелинейный характер поведения зависимостей $\{\alpha(E)E\}^{1/\gamma} = f(E)$ вблизи низкочастотного края полосы межзонного поглощения может вносить существование так называемых «хвостов Урбаха» [176,177]. Данный эффект обусловлен существованием экспоненциально спадающей плотности состояний в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости вследствие дефектности кристаллической структуры материала. Ситуация еще более усложняется в случае дисперсных

наноматериалов на основе квазиодномерных и квазидвумерных наночастиц, подвергнутых импрегнированию или декорированию наночастицами с иной электронной структурой.

Метод Тауца, используемый для анализа спектров поглощения тонких пленок полупроводниковых материалов, может быть также применен и в случае дисперсных материалов с высокой оптической плотностью на основе полупроводниковых субмикронных и наноразмерных частиц. При этом регистрируется спектр диффузного отражения слоя плотноупакованного дисперсного материала, а для интерпретации полученных спектральных данных применяется модель Кубелки-Мунка [178] (см., например, [179 - 182]). Для характеристики коэффициента поглощения анализируемого дисперсного материала вводится функция Кубелки-Мунка, определяемая следующим образом:

$$F(E) = \frac{\{1 - R^2(E)\}}{2R(E)} \sim \alpha(E), \quad (5.2)$$

где $R(E)$ - коэффициент диффузного отражения слоя как функция энергии кванта зондирующего излучения. Для графической экстраполяции по методу Тауца используется система координат $[E, \{F(E)E\}^{1/\gamma}]$.

Следует отметить, что отмеченные выше проблемы в неоднозначности линейной экстраполяции зависимостей $\{\alpha(E)E\}^{1/\gamma}$ проявляются также и при анализе модифицированных функций Кубелки-Мунка $\{F(E)E\}^{1/\gamma}$.

5.2. Метод спектральной оценки параметров зонной структуры дисперсных наноматериалов на основе анализа логарифмической производной модифицированной функции Кубелки-Мунка

В данном разделе обсуждается иной метод оценки E_g из спектров диффузного отражения, свободный от обсужденных выше недостатков метода Тауца. Его экспериментальная апробация проведена для спектров диффузного отражения оптически толстых слоев нанопластин полтитанатов калия (ПТК), модифицированных при обработке в растворах солей переходных металлов с целью получения новых высокоэффективных фотокаталитических материалов [183]. Также рассмотрено влияние модификации на величину характеристической энергии Урбаха, определяемой плотностью локализованных электронных состояний в синтезируемых системах.

Предлагаемый метод основан на нахождении локальных максимумов логарифмической производной модифицированной функции Кубелки-Мунка:

$$\Delta(E) = \frac{d\{\ln(F(E)E)\}}{dE}. \quad (5.3)$$

Очевидно, что при наличии только механизма межзонного поглощения, описываемого выражением (5.1), данная величина характеризуется сингулярностью при $E = E_g$. При $E > E_g$ $\Delta(E) = \gamma/(E - E_g)$. Для реальных систем с вкладом в поглощение других межзонных переходов и «хвостов» Урбаха «включение» межзонного поглощения при $E \geq E_g$ должно сопровождаться появлением локального максимума зависимости $\Delta(E)$, что позволит надежно оценить величину E_g . Аналогичный подход применялся, например, в работе [184] для оценки ширины запрещенной зоны наночастиц оксида железа. Предварительная проверка представленного подхода была проведена с использованием заимствованных из литературы и модифицированных данных для систем с надежно идентифицируемыми

прямозонными (CuGaSe_2 , [185]) и непрямозонными (ZrO_2 , [186]) переходами, когда оценка E_g может быть проведена с применением метода линейной экстраполяции. Расхождения между оценками E_g , полученными с использованием метода экстраполяции и обсуждаемого подхода, не превышали ≈ 0.02 эВ.

С использованием спектрофотометра UV-2550PC (Shimadzu) с интегрирующей сферой ISR-2200 в интервале длин волн 200 -1200 нм были получены спектры диффузного отражения слоев плотно упакованных частиц ПТК, модифицированных в растворах солей переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Zn, Co). Базовые образцы нанопорошков ПТК, состоящих из плоских слоистых частиц с характерным поперечным размером 160 ± 80 нм и толщиной 5-15 нм, были синтезированы в соответствии с методикой [187] на основе реакционной смеси порошков TiO_2 (10%), KOH (10%) и KNO_3 (80%) при нагреве в муфельной печи в алундовом тигле при температуре 500°C в течение 2 ч. Полученный продукт (мольное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 4.16$) отмывали от водорастворимых соединений и просушивали при 40°C . Модифицирование ПТК солями переходных металлов проводили по следующей методике: порошок ПТК (навеска 20 г) помещали в термостатированный при 23°C сосуд с водным раствором соли металла (сульфаты), из расчета 10 г полититаната калия на 0,01 моль соли. Полученные суспензии перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 8 ч, отфильтровывали и просушивали при 40°C . Химический состав полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30ESEM с устройством для локального рентгеновского микроанализа EDAX Pegasus, а морфологию частиц – с помощью просвечивающего электронного микроскопа iCE-3500 (Jeol).

Как показано ранее [187], модифицирование ПТК в этих условиях включает параллельное протекание двух процессов: декорирования частиц ПТК наночастицами гидроксида металла, переходящего при просушивании в

оксидную форму, а также интеркаляции ионов переходного металла в межслойное пространство ПТК за счет ионного обмена $nK^+(H_3O^+) \leftrightarrow Me^{n+}$. На рис. 5.3 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение частиц ПТК, модифицированных в водном растворе сульфата железа, подтверждающее интенсивное формирование металлооксидных наночастиц в ходе обработки.

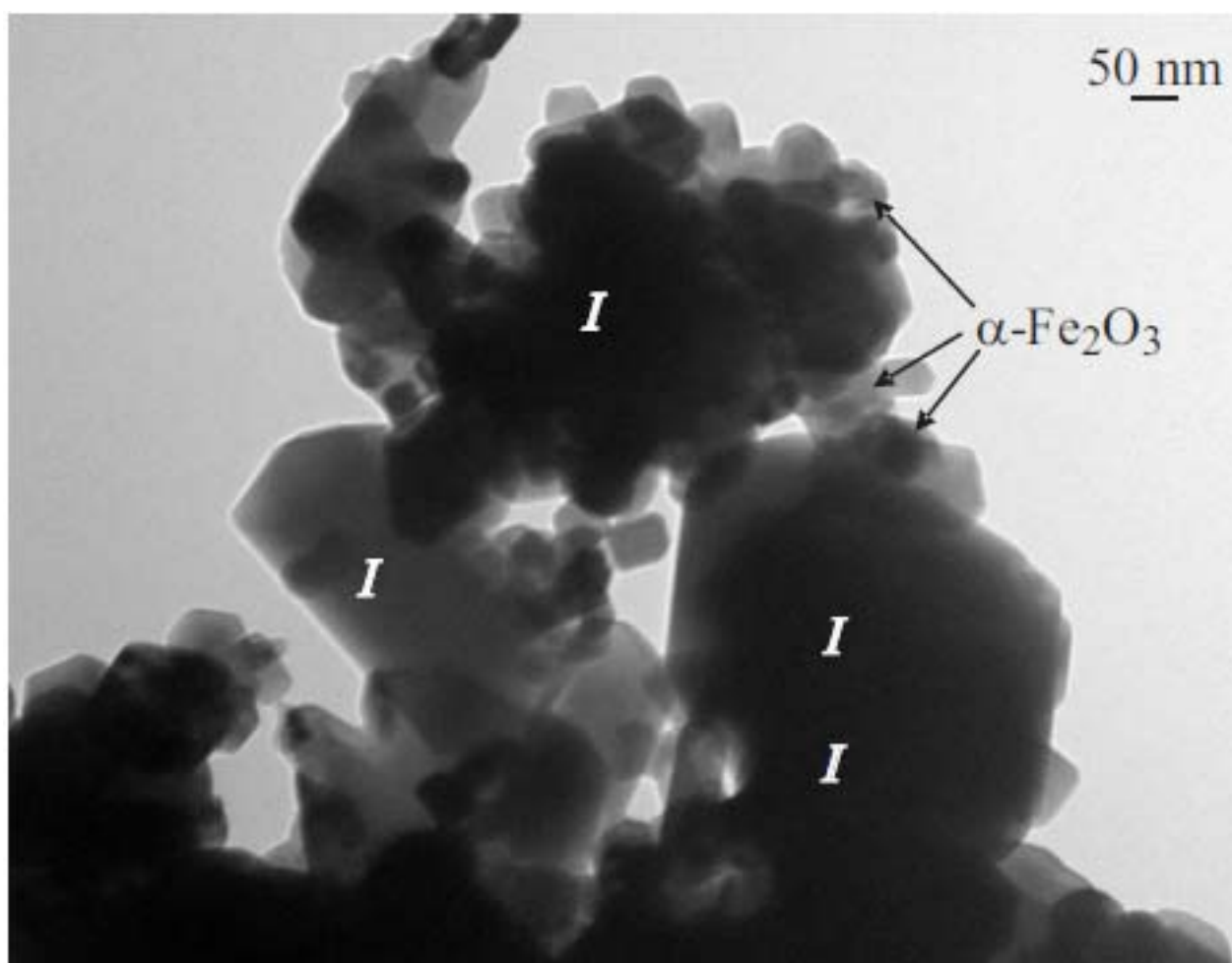


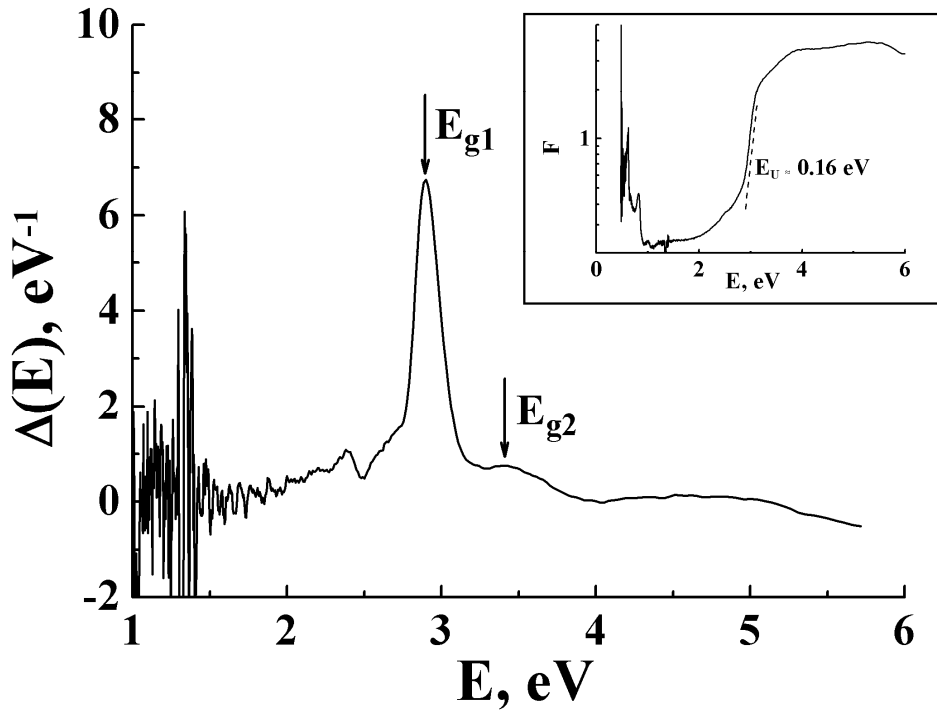
Рис. 5.3. Электронная микрофотография (просвечивающая электронная микроскопия) частиц ПТК, модифицированных в растворе сульфата железа; *I* — нанопластины ПТК.

В результате обработки спектров диффузного отражения были получены зависимости $\Delta(E)$ для частиц исходного ПТК (рис. 5.4 а) и для

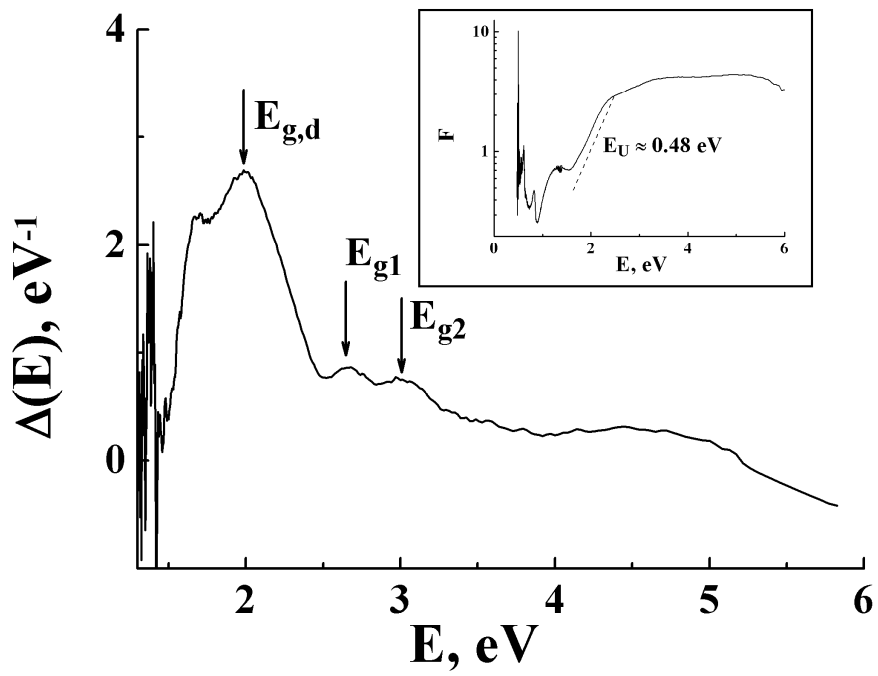
модифицированных частиц. С целью минимизации влияния шума в исходных спектральных данных на вычисляемую $\Delta(E)$ было проведено их предварительное сглаживание с использованием процедуры Савицкого-Голая (фильтр 2 порядка, ширина окна – 15 отсчетов). На рис. (рис. 5.4, б) приведена в качестве примера зависимость $\Delta(E)$ для частиц ПТК, модифицированных соединениями железа; налицо существенное изменение спектра поглощения (и, соответственно, зонной структуры) по сравнению с исходным ПТК. На врезках в полулогарифмических координатах также представлены исходные спектры функций $F(E)$, позволяющие по скорости экспоненциального спада «хвоста» оценить характеристическую энергию Урбаха.

Для характеристики изменений в электронной структуре частиц ПТК в результате модифицирования были использованы значения E_{g1} и E_{g2} , определяющие положения отмеченных максимумов $\Delta(E)$ и пиковые значения $\Delta(E)$ этих максимумов (таблица 5.1). Величины E_{g1} и E_{g2} ассоциируются с непрямым и прямым электронными переходами в ПТК, несколько смещенными относительно значений, типичных для оксида титана (анатаз) (см., например, [188]), использованного в качестве сырьевого материала. Здесь же приведены определенные по спектрам $F(E)$ значения энергии Урбаха E_U .

Анализ полученных данных показывает, что модифицированные в водных растворах солей переходных металлов частицы ПТК, представляющие, по сути, гетероструктурные комплексы, характеризуются более низкими по сравнению с немодифицированным материалом значениями ширины запрещенной зоны как для непрямого (E_{g1}), так для прямого (E_{g2}) переходов с одновременным уменьшением разности энергий переходов $E_{g2} - E_{g1}$.



a



b

Рис. 5.4. Зависимости $\Delta(E)$ для нанопластин ПТК. На врезках: спектр функции Кубелки–Мунка для исследуемых образцов. *a* — нанопластины ПТК без модифицирования; *b* — Fe-модифицированные нанопластины ПТК (образец № 4 в таблице 5.1). Пик $\Delta(E_{g,d})$ при $E \approx 1.99$ эВ предположительно соответствует межзонному переходу в наночастицах Fe_2O_3 (для объемного материала $E_g \approx 2.1$ эВ).

Таблица 1. Влияние модифицирования ПТК солями переходных металлов на определяемые из спектров поглощения параметры зонной структуры

№	Частицы	E_{g1} , эВ	$\Delta(E_{g1})$, эВ ⁻¹	E_{g2} , эВ	$\Delta(E_{g2})$, эВ ⁻¹	E_U , эВ	Примечания
1	TiO ₂	3.2	-	3.32 ÷ 3.36	-	-	Сырьевой материал, согласно [185]
2	ПТК	2.90 ± 0.05	6.72 ± 0.25	3.41 ± 0.15	0.75 ± 0.05	0.16 ± 0.01	
3	МПТК/Co	2.68 ± 0.07	2.12 ± 0.10	2.95 ± 0.12	1.57 ± 0.10	0.62 ± 0.03	
4	МПТК/Fe	2.66 ± 0.12	0.88 ± 0.06	3.00 ± 0.15	0.76 ± 0.05	0.48 ± 0.03	Образец получен при взаимодействии ПТКНП с Fe ₂ (SO ₄) ₃
5	МПТК/Cu	-	-	3.05 ± 0.12	1.64 ± 0.10	0.56 ± 0.03	Пик $\Delta(E_{g1})$ маскируется полосой поглощения с максимумом при ≈ 2.43 эВ
6	МПТК/Ni	2.52 ± 0.12	-	2.95 ± 0.12	1.89 ± 0.10	0.53 ± 0.03	Пик $\Delta(E_{g1})$ частично маскируется полосой поглощения с максимумом при ≈ 2.35 эВ
7	МПТК/Zn	2.98 ± 0.05	6.98 ± 0.25	3.40 ± 0.10	2.03 ± 0.15	0.17 ± 0.01	

Существенное убывание $\Delta(E_{g1})$ и возрастание характеристической энергии Урбаха E_U для модифицированных нанопластин (в 3 – 4 раза по сравнению с исходным ПТК) может быть интерпретировано как результат значительного увеличения плотности локализованных электронных

состояний. Причиной подобных изменений могут быть оба механизма взаимодействия переходных металлов с ПТК в ходе модифицирования. В частности, при формировании на поверхности пластин ПТК металлооксидных наночастиц с р-типом проводимости в зоне контакта возникают локальные гетеропереходы, а в случае образования наночастиц, имеющих n-тип проводимости, - барьерные потенциалы. Отметим, что в длинноволновой области спектров поглощения Cu-, Fe-, Ni-, Co-содержащих ПТК присутствуют полосы поглощения, предположительно ассоциируемые с межзонными переходами в соответствующих металлооксидных полупроводниках. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что для Zn-допированных ПТК сдвиг E_{g1} и E_{g2} в низкочастотную область практически отсутствует, величина $\Delta(E_{g1})$ по отношению к исходному ПТК изменена незначительно, а возрастание E_U пренебрежимо мало по сравнению с другими образцами. При этом оксид цинка, как и полтитанаты, относится к полупроводникам n-типа с шириной запрещенной зоны (≈ 3.36 эВ), близкой к E_{g1} для базового ПТК (2.9 эВ).

5.3. Краткие выводы по главе

Представленные результаты демонстрируют, что рассмотренный метод анализа спектров диффузного отражения дисперсных наносистем в исходном и модифицированном состоянии демонстрирует достаточно высокую чувствительность к вариациям их электронной структуры, обусловленным процессами их модификации. Это открывает новые возможности для экспресс-анализа влияния структурных характеристик и различных физико-химических воздействий на свойства синтезируемых функциональных материалов на основе полупроводниковых наночастиц. Представляет интерес дальнейшее развитие предложенного метода в части определения параметра γ (т.е. типа межзонного перехода) по асимптотическому поведению функции $\Delta(E)$ в окрестностях ее локальных максимумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических исследований установлены и интерпретированы новые эффекты при взаимодействии лазерного и широкополосного оптического излучения с дисперсными системами на основе полупроводниковых наночастиц. К их числу относятся:

- эффект «оптической инверсии», наблюдаемый в неупорядоченных ансамблях плотноупакованных наночастиц с высокой эффективностью рассеяния;
- эффект взаимосвязи затухающего сигнала фотолюминесценции гибридных наночастиц Si/SiO_x в ближней ИК области и интенсивности релеевского рассеяния, обусловленный переносом фотоиндуцированных зарядов между кристаллическим кремниевым ядром и кислород-дефицитной субоксидной оболочкой;
- эффект усиления фактора деполяризации света, рассеянного неупорядоченными ансамблями низкоразмерных полупроводниковых наночастиц в полосе фундаментального поглощения материала частиц;
- эффект существенного возрастания энергии Урбаха при модификации нанопластин полититаната калия при их модификации в растворах солей переходных металлов, предположительно обусловленный формированием локальных гетеропереходов на поверхности нанопластин при их декорировании оксидными наночастицами.

Разработанные в диссертации методики проведения экспериментальных исследований могут быть положены в основу новых лазерных и оптических подходов к диагностике структуры и функциональных свойств дисперсных материалов на основе диэлектрических и полупроводниковых наночастиц. В частности, анализ фактора деполяризации лазерного излучения, рассеянного неупорядоченными ансамблями низкоразмерных полупроводниковых наночастиц для длин волн

в пределах полосы фундаментального поглощения материала частиц позволяет охарактеризовать особенности формы рассеивающих центров (в частности, значение их форм-фактора в процессе синтеза и модификации). Исследование спектральной зависимости фактора деполяризации дает возможность восстановления диэлектрической функции материала в анализируемом спектральном интервале. Анализ взаимосвязи интенсивности релеевского рассеяния с сигналом фотолюминесценции для ансамблей полупроводниковых наночастиц, а также с нелинейно-оптическим откликом подобных систем позволяет выявить фундаментальные особенности процессов миграции фотоиндуцированных зарядов в объеме частиц под действием поля зондирующего излучения. Анализ особенностей спектров поглощения дисперсных наносистем на основе полупроводниковых частиц по предложенной в ходе выполнения диссертационной работы методике позволяет характеризовать изменения зонной структуры материала наночастиц при их химической модификации, обусловленные возникновением поверхностных дефектов (в частности, локальных гетеропереходов) и интеркаляции атомов и ионов модификанта в объем наночастиц.

Дальнейшие исследования предполагается направить на уточнение существующих и разработку новых теоретических моделей для количественной интерпретации наблюдаемых в экспериментах резонансных, нелинейно-оптических и кооперативных эффектов при взаимодействии лазерного и широкополосного оптического излучения с неупорядоченными ансамблями диэлектрических и полупроводниковых наночастиц. В частности, предполагается уточнение феноменологической модели для расчета инвариантов тензора поляризуемости нанолент путем отказа от аппроксимации их формы сплюснутыми и вытянутыми эллипсоидами. Более строгий учет краевых эффектов в распределениях фотоиндуцированных зарядов (предположительно с использованием методов численного моделирования) для нанолент позволит уточнить разработанный подход к

восстановлению диэлектрической функции из спектра фактора деполяризации для значений частоты зондирующего излучения вдали от полосы резонансного возбуждения продольной моды низшего порядка в нанолентах. Также предполагается разработка классической модели для описания влияния процессов генерации и миграции фотоиндуцированных зарядов в гибридных наночастицах «кремниевое ядро – субоксидная оболочка» на их поляризуемость.

Список использованных источников

1. Stockman M.I. Spasers explained // Nature Photonics – 2008. - V. 2. - P. 327–329
2. Cerdan L. FRET Assisted Laser Emission in Colloidal Suspensions of Dye-Doped Latex Nanoparticles/ Cerdan L., Enciso E., Martin V.et. al. // Nature Photonics. - 2012. - V. 6, N 9. - P. 621-626.
3. Leonetti M. Switching and amplification in disordered lasing resonators/ M. Leonetti, C. Conti C. Lopez.// Nature Communications. - 2013. - V 4. № 1740.
4. Bergman D. J. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems/ D.J. Bergman, M.I. Stockman// Physical Review Letters. - 2003. - 90(2). 027402.
5. Noginov M.A. Demonstration of a spaser-based nanolaser/ M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave et al.// Nature. - 2009.- V. 460, p. 1110-1112.
6. Naik G. V. Alternative Plasmonic Materials: beyond gold and silver/ G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva.// Advanced Materials. -2013- vol. 25. №. 24. pp. 3264-3294.
7. Ищенко А.А. Нанокремний : свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / Ищенко А.А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. // - М.: ФИЗМАТЛИТ,- 2011. - 647 с.
8. Исимару, А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах: в 2 т. / А. Исимару // - М.: Наука. - 1986. - Т. 1. – 400 с.
9. Ioffe, A.F. Noncrystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors / A.F. Ioffe, A.R. Regel // Prog Semicond. - 1960. - V. 4. - p. 237–291.
10. Akkermans E., Wolf P.E., Maynard R., Maret G. Theoretical study of the coherent backscattering of light by disordered media // J. Phys. 1988. V.49. N. 1. P. 77-98.

11. Sornette D., Souillard B. Strong Localization of Waves by Internal Resonances // *Europhys. Lett.* 1988. V. 3. N. 5. P.269-274.
12. Souillard B. Wave propagation and inhomogeneous media: Beyond effective medium theories // *Physica A.* 1989. V. 157. N. 1. P. 3-12.
13. Lagendijka A.D., van Tiggelen B.A. Resonant multiplescattering of light // *Physics Reports.* 1996. V. 270. N. 3. 1996. P. 143-215.
14. Genack A. Z. Chabanov A.A. Photon Localization in Resonant Media // *Phys. Rev. Lett.* V.87. N.15. 2001. P.153901:1-4.
15. Van Tiggelen B.A., Lagendijk A., Tip A. and Reiter G. F. Effect of Resonant Scattering on Localization of Waves // *Europhys. Lett.* 1991. V.15. N. 5. P. 535-540.
16. Samelsohn G., Freilikher V. Spectral analysis of wave localization and diffusion in random media // *Physica B.* 2003. V. 338. P.115-120.
17. Labeyrie G., Delandec D., Müller C.A., Miniatura C., Kaiser R. Multiple scattering of light in a resonant medium // *Opt. Commun.* 2004. V. 243. N. 1. P.157-164.
18. Mishchenko M. Gustav Mie and the fundamental concept of electromagnetic scattering by particles: A perspective // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V.110. N. 14-16. P.1210-1222.
19. Holoubek J. Some applications of light scattering in materials science // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2007. V. 106. N. 1-3. P.104-121.
20. Mishchenko M. Electromagnetic scattering by nonspherical particles: A tutorial review // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V.110. N. 11. P.808-832.
21. Aegerter C.M., Maret G. Coherent Backscattering and Anderson Localization of Light // *Progress in Optics.* 2009. V. 52. P.1-62.
22. Pendry M.I., Antonoyiannakis J.B. Mie Resonances and Bonding in Photonic Crystals // *Europhys. Lett.* 1997. V. 40. N. 6. P.613-618.

23. Fouque J.-P. Diffuse Waves in complex media. Berlin: Springer. 1999. P. 531.
24. Labeyrie G. Coherent Backscattering of Light by Cold Atoms // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. N. 1. P. 5266-5269.
25. Bidet Y., Klappauf B., Bernard J. C., Delande D., Labeyrie G., Miniatura C., Wilkowski D., Kaiser R. Coherent Light Transport in a Cold Strontium Cloud // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N. 20. P. 203902:1-4.
26. Тучин В.В. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2 т. М.: Физматлит. 2007. Т.1. 506 с.
27. John S. Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge // Phys. Rev. Lett. 1984. V.53. N. 22. P.2169-2172.
28. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58. N. 23. P.2486-2489.
29. Летохов В.С. Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. №. 4. С.1442-1452.
30. Noginov M.A., Zhu G., Fowlkes I., Bahoura M. GaAs random laser // Las. Phys. Lett. 2004. V.1. N. 6. P.291-293
31. Gottardo S., Sapienza R., Garcia P. D., Blanco A., Wiersma D. S., Lopez C. Resonance-driven random laser // Nature Photonics. 2008. V.2. N. 7. P.429-432.
32. John S., Pang G. and Yang Y. Optical Coherence Propagation and Imaging in a Multiple Scattering Medium // J. Biomed.Opt. 1996. V.1. N. 2. P.180-191.
33. Cao H., Xu J.Y., Yong L., Burin A.L., Seeling E.W., Xiang L., Chang R.P.H. Random lasers with coherent feedback // Selected Topics in Quantum Electronics. 2003. V.9. N. 1. P.111-119.
34. Cao H. Lasing in random media // WavesRandom Media. 2003. V.13. P. R:1-9.

35. Soest G., Tomita M., Lagendijk A. Amplifying volume in scattering media // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. N. 5. P. 306-308.
36. Zhuang H., Wang J., Liu H., Li J. and Xu P. Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Doped with Magnesium // *Acta Phys. Pol. A.* 2011. V.119. N. 6. P.819-824.
37. Грузинцев А. Н., Редькин А.Н., Маковой З.И., Якимов Е.Е., Бартхоу К. Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO // *Физика и техника полупроводников.* 2007. V. 41. №. 6. P.730-734
38. El-Dardiry R.G.S., Mosk A.P., and Lagendijk A. Spatial threshold in amplifying random media // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. N. 18. P.3063-3065.
39. García P.D. Photonic Glass: A Novel Random Material for Light / García P.D., Sapienza R., Blanco A., and Lopez C.// *Adv. Mater.* 2007. V.19. N. 18. P. 2597-2602.
40. Kedia S. Laser emission from self-assembled active photonic crystal matrix / Kedia S., Vijaya R., Ray A. K. and Sinha S. // *J. Nanophoton.* 2010. V. 4. N.1. P. 049506:1-4.
41. Fleishmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. V. 26. P. 163–166.
42. Nie S., Emory S.R. Probing single molecules and single nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering // *Science.* – 1997. V. 275. P. 1102–1106.
43. Qin L., Banholzer M.J., Millstone J.E. et al. Nanodisk codes // *Nano Lett.* – 2007. V. 7. P. 3849–3853
44. *Appl. Phys. Lett.* – 2005. V. 86. P. 063106-1–063106-3
45. *J. Appl. Phys.* – 2007. V. 101. P. 093105-1–093105-8
46. Grimes C. A., Mor G. K. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications.* New York: Springer Science. 2009. 358 p.
47. Grätzel Michael *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells* // *Inorg.Chem.* 2005. V. 44. N. 20. P. 6841–6851.

48. Shankar K., Mor G.K., Prakasam H.E., Yoriya S., Paulose M., Varghese O.K. and Grimes C.A. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N. 6. P. 065707-065713.
49. Lu H.F., Li F., Liu G., Chen Z.-G., Wang D.-W., Fang H.-T., Lu G.Q., Jiang Z.H. and Cheng H.-M. Amorphous TiO₂ nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. N. 40. P.405504-405511.
50. Zhang X., Zhang J., Jia Y., Xiao P. and Tang J. TiO₂ Nanotube Array Sensor for Detecting the SF₆ Decomposition Product SO₂ // *Sensors (Basel)*. 2012.V. 12. N. 3. P. 3302-3313.
51. Naldoni A., Minguzzi A., Vertova A., Dal Santo V., Borgese L. and Bianchi C.L. Electrochemically-assisted deposition on TiO₂ scaffold for tissue engineering : an apatite bio-inspired crystallization pathway // *J. Mater. Chem*. 2011.V. 21. N. 2. P. 400-407.
52. Haugen H., Will J., Köhler A., Hopfner U., Aigner J., Wintermantel E. Ceramic TiO₂-foams: characterisation of a potential scaffold // *Journal of the European Ceramic Society*. V. 24. N. 4. P. 661-668.
53. Jayakumar R., Ramachandran R., Divyaranian V.V., Chennazhia K.P., Tamurab H., Naira S.V. Fabrication of chitin-chitosan/nano TiO₂-composite scaffolds for tissue engineering applications // *Journal of Biological Macromolecules*. 2011. V. 48. N. 2. P. 336-344.
54. Iwasa F., Tsukimura N., Sugita Y., Kanuru R.K., Kubo K., Hasnain H., Att W., Ogawa T. TiO₂ micro-nano-hybrid surface to alleviate biological aging of UV-photofunctionalized titanium // *International Journal of Nanomedicine*. 2011. V. 6. P.1327 - 1341.
55. Popov A. TiO₂ nanoparticles as UV protection in skin. Oulu: Oulu University Press. 2008. 80 p.

56. . Kalbacova M., Macak J. M., Schmidt-Stein F., Mierke C. T., Schmuki P. // Phys. Stat. Sol. 2008. V. 2. N. 4. P.194-196.
57. Shangguana W., Yoshida A., Chen M. Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ films prepared by sol–gel processes // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003. V. 80. N. 4. P. 433-441.
58. Murdoch M., Waterhouse G.I.N., Nadeem M.A., Metson J.B., Keane M.A., Howe R.F., Liorca J., Idriss H. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles // Nat. Chem. 2011. V. 3. N. 6. P.489-492.
59. Wu B., Zhang H.M. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂-CoFe₂O₄ Magnetic Composite Photocatalyst // Adv. Mater. Res. 2012. V. 391-392. P.1844-1492.
60. Pihosh Y., Turkevych I., Ye J., Goto M., Kasahara A., Kondo M., Tosa M. Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanostructures Fabricated by Means of Glancing Angle Deposition and Anodization // Journal of The Electrochemical Society. 2009. V. 156. N. 9. P. K:160-165.
61. . Lawandy N.M., Balachandran R.M., Gomes A.S.L., Sauvain E. Laser action in strongly scattering media // Nature. V. 368. N. 6478. P. 340-340.
62. . Van der Molen K. L, Mosk A. P., Lagendijk A. Quantitative analysis of several random lasers // Opt. Commun. 2007. V. 278. N. 1. P. 110-113.
63. . Balachandran R. M., Pacheco D. P., Lawandy N. M. Laser action in polymeric gain media containing scattering particles // Appl. Opt. 1996. V. 35. N. 4. P.640-643.
64. . Van der Molen K.L., Mosk A.P., and Lagendijk Ad Relaxation oscillations in long-pulsed random lasers // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. N. 5. P.055803:1-4.

65. . Murai S., Fujita K., Konishi J., Hirao K. and Tanaka K. Random lasing from localized modes in strongly scattering systems consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. N. 3. P.031118:1-3.
66. Leonetti M., Conti C., Lopez C. The mode-locking transition of random lasers // *Nat. Photon.* 2011. V. 5. P. 615-617.
67. Мейтин М. Фотовольтаика: материалы, технологии, перспективы. // *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес*, (2000). Вып. 6, с. 40-46
68. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *ФТП.*1982. Т. 16. № 7. С. 1209–1214
69. Beard M.C. & Ellingson R.J. Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion. // *Laser & Photonics Reviews.* (2008). Vol. 2(5), p. 377-399
70. Beard M.C., Knutsen K.K., Yu P., Luther J., Song Q., Ellingson R.J., and Nozik A.J., Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. // *Nano Lett.* (2007). Vol. 7, p. 2506–2512
71. Ellingson R., Beard M., Johnson J., Murphy J., Knutsen K., Gerth K., Luther J., Hanna M., Mićić O., Shabaev A., Efros A.L. & Nozik A.J., Nanocrystals generating >1 electron per photon may lead to increased solar cell efficiency. // *SPIE Newsroom.* 2006. Article No.10.1117/2.1200606.0229, - 4 pages
72. Ellingson R.J., Beard M.C., Johnson J.C., Yu P., Micic O.I., Nozik A.J., Shabaev A. & Efros A.L. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. // *NanoLett.*, (2005). Vol: 5, pp. 865-871
73. Luque A., Martí A. & Nozik A.J. Solar cells based on quantum dots: multiple exciton generation and intermediate bands. // *MRS Bull.* (2007). Vol. 32. Pp. 236–241

74. Luther J.M., Law M., Beard M.C., Song Q., Reese, M.O., Ellingson, R.J. & Nozik, A.J. Schottky solarcells based on colloidal nanocrystal films. // Nano Letters, (2008). Vol. 8, pp. 3488-3492
75. Nayfeh M.H. & Mitas L. Silicon Nanoparticles: New photonic and electronic material at the transition between solid and molecule. // Chapter 1 in: Nanosilicon. Edited by Vijay Kumar. Elsevier Ltd. (2008). Pp. 1-78
76. Nozik A.J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. // Chem. Phys. Letters, Frontiers in Chemistry, (2008). Vol. 457, pp. 3 – 11
77. Schaller R.D., Sykora M., Pietryga J.M., and Klimov V.I., Seven excitons at the cost of one: redefining limits for conversion efficiency of photons into charge carriers. // Nano Lett. (2006). Vol. 6, pp.
78. Shabaev A., Efros L. and Nozik A.J. Multi-exciton generation by a single photon in nanocrystals. // Nano Lett. (2006). Vol. 6, p. 2856–2863
79. Stupca M., Alsalhi M., Al Saud T., Almuhanha A. & Nayfeh M.H. Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle // Appl. Phys. Lett. (2007). Vol.91, p. 063107 (3 pages)
80. van de Hulst, H. C. Multiple Light Scattering / H. C. van de Hulst // Academic Press. N.-Y. - 1980. - V. 1. - N. 2. - p. 1217.
81. Prahl S. A., van Gemert M. J. C., and Welch A. J. Determining the optical properties of turbid media by using the adding–doubling method // Applied Optics. 1993. V. 32. Issue 4. p. 559-568.
82. Yao, J. Inverse adding-doubling method for the determination of optical properties of thermotropic material / J. Yao // Proc. SPIE. International Conference on Display and Photonics. – 2010. – V. 7749. – p. 77490V.
83. Palmer, G. M. Monte Carlo-based inverse model for calculating tissue optical properties. Part I: Theory and validation on synthetic phantoms / G. M. Palmer, N. Ramanujam // Applied Optics. - 2006. - V. 45. - Issue 5. - p. 1062-1071.

84. Inverse Monte Carlo for estimation of scattering and absorption in liquid optical phantoms / H. Karlsson, I. Fredriksson, M. Larsson, T. Strömberg // Optics Express. - 2012. - V. 20. – Issue. 11. - p. 12233-12246.
85. Inverse Monte Carlo in a multilayered tissue model: merging diffuse reflectance spectroscopy and laser Doppler flowmetry / I. Fredriksson, O. Burdakov, M. Larsson, T. Strömberg // Journal of Biomedical Optics. - 2013. - V. 18. - N. 12. - p. 127004.
86. Monte Carlo lookup table-based inverse model for extracting optical properties from tissue-simulating phantoms using diffuse reflectance spectroscopy / R. Hennessy, S. L. Lim, M. K. Markey, J. W. Tunnell // J. Biomed. Opt. - 2013. - V. 18. - N. 3. - p. 037003.
87. Videen, G. Photopolarimetry in remote sensing / G. Videen, Ya. Yatskiv, M. Mishchenko.- Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 2004.- 503 p. 2004.
88. Mishchenko, M.I. Light scattering by nonspherical particles. Theory, measurements, and applications / M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis. - San Diego: Academic Press, 2000. - 690 p.
89. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред / В.Н. Лопатин, А.В. Приезжев, А.Д. Апонасенко и др. - М.: Физматлит, 2004. - 384 с.
90. Tuchin, V.V. Handbook of optical biomedical diagnostics / V.V. Tuchin. - Bellingham: SPIE Press 2002. - 1093 p.
91. Tuchin, V.V. Handbook of Coherent-Domain Optical Methods: Biomedical Diagnostics, Environmental and Material Science in 2 V. / Tuchin. - Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. – V.1 –V.2.
92. Khlebtsov N.G. Can the Light Scattering Depolarization Ratio of Small Particles Be Greater Than / N.G. Khlebtsov, A.G. Melnikov, V.A. Bogatyrev and et al. // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. -V. 109. - № 28. - p. 13578-13584.

93. Ганеев Р. А., Усманов Т. Нелинейно-оптические характеристики различных сред // Квантовая электрон. 2007. Т. 37. N. 7. С. 605-622.
94. Chapple P.B., Staromlynska J., McDuff R.G. Z-scan studies in the thin- and the thick-sample limits // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. N. 6. P. 975-982.
95. Van Stryland E. W., Sheik-Bahae M. Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities // Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials. 1998. V.18. N. 3. P. 655-692.
96. Wang J., Sheik-Bahae M., Said A.A., Hagan D.J., Van Stryland E.W. Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities // J. Opt. Soc. Am B. 1994. V. 11. N. 6. P. 1009-1013.
97. Yin M., Li H.P., Tang S.H., Ji W. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method // App. Phys. B. 2000. V. 70. N. 4. P. 587-591.
98. Wei J., Xiao M. A Z-scan model for optical nonlinear nanometric films // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. V. 10. N. 11. P. 115102-115108.
99. Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T.-H., Hagan D. J., Stryland E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // J. Quantum Electron. 1990. V. 26. N. 4. P. 760-769.
100. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. М.: Мир, 1986. 664 с.
101. Wang, L. Use of a laser beam with an oblique angle of incidence to measure the reduced scattering coefficient of a turbid medium / L. Wang, S. L. Jacques // Applied Optics. - 1995. - V. 34. - Issue 13. - p. 2362-2366.
102. Measurement of tissue optical properties by the use of oblique-incidence optical fiber reflectometry / S.-P. Lin, L. Wang, S. L. Jacques, F. K. Tittel // Applied Optics. - 1997. - V. 37. - N. 1. - p. 136-143.

103. Akkermans, E. Coherent Backscattering of Light by Disordered Media: Analysis of the Peak Line Shape / E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard // *Physical Review Letters*. - 1986. - V. 56. - N. 14. - p. 1471–1474.
104. Кузьмин, В. Л. Аномальные поляризационные эффекты при рассеянии света в случайных средах / В. Л. Кузьмин, И. В. Меглинский // *ЖЭТФ*. - 2010. - Т. 137. - №. 5. - 848 с.
105. Economou E.N. Calculation of optical transport and localization quantities / E.N. Economou, C.M. Soukoulis // *Physical Review B*. 1989. V. 40. P. 7977-7980.
106. Soukoulis C.M. Propagation of classical waves in random media / C.M. Soukoulis, S. Datta, E.N. Economou // *Physical Review B*. 1994. V. 49. P. 3800-3810.
107. Rajeev Garg. Optical transmission in highly concentrated dispersions / Rajeev Garg, Robert K. Prud'homme, Ilhan A. Aksay, Feng Liu, and Robert R. Alfano // *Journal of the Optical Society of America A*. – 1998. - Vol. 15. - Issue 4. - pp. 932-935.
108. John S. Electromagnetic Absorption in a Disordered Medium near a Photon Mobility Edge. / S. John // *Phys. Rev.* - 1984. - V. 53. - p. 2169.
109. Anderson P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. / P. W. Anderson. // *Phys. Rev.* - 1958. - V. 109. - p. 1492.
110. Garcia N. Anomalous photon diffusion at the threshold of the Anderson localization transition. / N. Garcia, A. Z. Genack. // *Phys. Rev.* - 1990. - V. 66. - p. 1850.
111. Kop R.H.J. Observation of Anomalous Transport of Strongly Multiple Scattered Light in Thin Disordered Slabs. / R.H.J., P. de Vries, R. Sprik et al. // *Phys. Rev.* - 1997. - V. 79. - p. 4369.
112. Wiersma D.S. Localization of light in a disordered medium. / D.S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk et al. // *Nature*. - 1997. - V. 390. - p. 671.

113. Gomez Rivas J. Static and dynamic transport of light close to the Anderson localization transition / J. Gomez Rivas, R. Sprik, A. Lagendijk et al. // *Phys. Rev. E*. - 2001. -V. 63. -p. 046613.
114. El-Dardiry R.G.S. Spatial threshold in amplifying random media. / R.G.S. El-Dardiry, A.P. Mosk, A. Lagendijk. // *Optics Letters*. - 2010. - V. 35. - p. 3063.
115. Van der Molen K.L. Quantitative analysis of several random lasers / K.L. van der Molen, A.P. Mosk, A. Lagendijk. // *Optics Communications*. - 2007. - V. 278. - №1. - p. 110.
116. Diederik S. Localization of light in a disordered medium / Diederik S. Wiersma, Paolo Bartolini, Ad Lagendijk & Roberto Righini // *Nature*. – 1997. – V. 390. – p. 671-673
117. Scheffold F. Localization or classical diffusion of light? // F. Scheffold, R. Lenke, R. Tweer et al. / *Nature* - 1999. -V. 398. - p. 206.
118. Peeters W.H. Wavelength dependence of light diffusion in strongly scattering macroporous gallium phosphide. / W.H. Peeters, I.M. Vellekoop, A.P. Mosk et al. // *Phys. Rev. A*. - 2008. - V. 77. - p. 035803.
119. Buressi M. Weak Localization of Light in Superdiffusive Random Systems. / M. Buressi, V. Radhalakshmi, R. Savo et al. // *Phys. Rev.* - 2012. - V. 108. - p. 110604.
120. Johnson P.M. Time-resolved pulse propagation in a strongly scattering material. / P.M. Johnson, A. Imhof, B.P.J. Bret et al. // *Phys. Rev. E*. - 2003. - V. 68. - p. 016604.
121. Zhu J.X. Internal reflection of diffusive light in random media. / J.X. Zhu, D.J. Pine, D.A. Weitz. // *Phys. Rev. A*. - 1991. - V. 44. - p. 3948.
122. Soukoulis C.M. Propagation of classical waves in random media. / C.M. Soukoulis, S. Datta, E.N. Economou. // *Phys. Rev. B*. - 1994. - V. 49. - p. 3800.
123. Zimnyakov D.A. Random media characterization using the analysis of diffusing light data on the basis of an effective medium model. / D.A.

- Zimnyakov, A.B. Pravdin, L.V. Kuznetsova et al. // JOSA A. - 2007. - V. 24. - p. 711.
124. График зависимости коэффициентов преломления и поглощения оксида титана в зависимости от энергии излучения [Электронный ресурс] // Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе [Официальный сайт]. URL:<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/Oxides/Gif/tio2b.gif>.
125. Khlebtsov B.N. Observation of extra-high depolarized light scattering spectra from gold nanorods. / B.N. Khlebtsov, V.A. Khanadeev, N.G. Khlebtsov. // J. Phys. Chem. C. - 2008. - V. 112. - № 38. - p. 12760.
126. Khlebtsov N.G. Can the light scattering depolarization ratio of small particles be greater than 1/3? / N.G. Khlebtsov, A.G. Melnikov, V.A. Bogatyrev et al. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V.109 (28). - p. 13578-13584.
127. Khlebtsov N. G. Anisotropic properties of plasmonic nanoparticles: Depolarized light scattering, dichroism, and birefringence. / N. G. Khlebtsov // J. Nanophotonics. - 2010. - V. 4. - p. 041587.
128. Khlebtsov B. Tunable depolarized light scattering from gold and gold/silver nanorods / B. Khlebtsov, V. Khanadeev, N. Khlebtsov // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2010. -V. 12. - p. 3210-3218.
129. Z. Gryczynski, J. Lukomska, J.R. Lakowicz, E.G. Matveeva, I. Gryczynski, "Depolarized light scattering from silver nanoparticles", Chem Phys Lett., V. 421, p. 189-192 (2006).
130. N. Calander, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, "Interference of surface plasmon resonances causes enhanced depolarized light scattering from metal nanoparticles", Chem. Phys. Lett., V. 434, p. 326-330 (2007).
131. Kerker M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation / M. Kerker. - New York : Academic Press, 1969.
132. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2nd edn, 2004.
133. Peilin Z. Enhanced visible-light photocatalytic activity in $K_{0.81}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4/TiO_{2-x}N_y$ sandwich-like composite. / Z. Peilin, L.

- Xiangwen, Y. Shu, S. Tsugio // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2010. - V. 93. - p. 299.
134. Colodrero S. Míguez, Photon Management in Dye Sensitized Solar Cells. / S. Colodrero, M.E. Calvo, H. Míguez // in *Solar Energy*, Edit. R.D. Rugesu, Intech, Vukovar, Croatia. - 2010. - p. 413.
135. Popov A.P. TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens. / A.P. Popov, A.V. Priezzhev, J. Lademann et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2005. - V. 38. - p. 2564.
136. Zimnyakov D.A. Resonant scattering and absorption in the titanate-based nanoplatelet dispersions in near ultraviolet region. / D.A. Zimnyakov, O.V. Ushakova, A.V. Gorokhovskiy et al. // *Applied Optics*. - 2012. - V. 51. - p. 3675.
137. Zimnyakov D.A. Surface mode induced extinction of potassium titanate nanoplatelets / D.A. Zimnyakov, A.V. Gorokhovskiy, E.V. Tretyachenko et al. // *Optical Materials*. - 2012. - V. 34. - p. 1865.
138. График зависимости коэффициентов преломления и поглощения оксида титана в зависимости от энергии излучения [Электронный ресурс] // Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе [Официальный сайт]. URL:<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/Oxides/Gif/tio2b.gif>.
139. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio. / T. Sanchez-Monjaras, A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia. // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2008. - V. 91. - p. 3058.
140. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 648 с.
141. *Nanosilicon* / ed. by V. Kumar. – 1st ed. – Amsterdam; London: Elsevier, 2008. – 368 p.

142. Daldosso N., Pavesi L. Nanosilicon photonics / N. Daldosso, L. Pavesi // *Laser & Photonics Review*. – 2009. – V. 3, № 6. – P. 508.
143. Functional Device Applications of Nanosilicon / N. Koshida, T. Ohta, Y. Hirano, R. Mentek, B. Geloz // *Key Engineering Materials*. – 2011. – V. 470. – P. 20.
144. Green M.A. Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion / M. A. Green. – Berlin: Springer, 2003. – 161 p.
145. Canham L.T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers / L.T. Canham // *Applied Physics Letters*. – 1990. – V. 57, № 10. – P. 1046.
146. Излучение кремниевых нанокристаллов / О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясевич // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47, № 2. – С. 147.
147. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size / G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – P. 15942.
148. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement / G. Ledoux¹, J. Gong¹, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 4834.
149. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals / C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, F. Huisken // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 235318.
150. Enhancement of two-photon absorption in anisotropic mesoporous silicon / V.Ya. Gayvoronsky, M.A. Kopylovsky, Yu.V. Gromov, S.V. Zobotnov, N.A. Piskunov, L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, G.Y. Fang, C.F. Li // *Laser Physics Letters*. – 2008. – V. 5, № 12. – P. 894.
151. Crystalline silicon nanoparticles as carriers for the Extended Red Emission / G. Ledoux¹, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, D. Porterat, C. Reynaud // *Astronomy and Astrophysics*. – 2001. – V. 377. – P. 707.

152. Исследование структурно-фазовых трансформаций и оптических свойств композитов на основе нанокластеров кремния в матрице оксида кремния / В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов, А.М. Малютин и др. // Динамика сложных систем – XXI век. – 2009. – Т. 3, №2. – С. 3.
153. Coherent anti-Stokes Raman scattering in silicon nanowire ensembles / L.A. Golovan, K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, G.I. Petrov, V.V. Yakovlev // Laser Physics Letters. – 2012. – V. 9, № 2. – P. 145.
154. Surface brightens up Si quantum dots: direct bandgap-like size-tunable emission / K. Dohnalova, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, W. D.A.M. de Boer, C.P. Umesh, J.M.J. Paulusse, H. Zuilhof, T. Gregorkiewicz // Light: Science & Applications. – 2013. – V. 2. – P. 47.
155. Zheltikov A.M. Nano-optical dimension of coherent anti-Stokes Raman scattering / A.M. Zheltikov // Laser Physics Letters. – 2004. – V. 1, № 9, P. 468.
156. Rybaltovskii A. O. Defects in SiO₂ and Related Dielectrics // : Science and Technology (NATO Science Series). – 2000. – V. 2.
157. Дорофеев С.Г. Синтез и характеристика красных фотолюминесцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния / Дорофеев С.Г., Баграташвили В.Н., Дядченко и др. // Нанотехника. - 2012. - № 1(29). - С. 79-83.
158. Дорофеев С.Г. Новый способ получения флуоресцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния / Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А. // Нанотехника. - 2012. - №.1(29). - С. 62-64.
159. Dorofeev S.G. Effect of annealing temperature on the optical properties of nanosilicon produced from silicon monoxide / Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Fetisov G.V. // Current Applied Physics. - 2012. - V. 12. - P. 718-725.
160. P. K. Singh and S. T. Lakshmikumar. Quenching and recovery of photoluminescence intensity of silicon nanoparticles embedded in optically

- transparent polymers // *Semiconductor Science and Technology*. – 2002. - V 17, - P. 1123.
161. Kirkey W. D. Quasi-reversible photoluminescence quenching of stable dispersions of silicon nanoparticles / W. D. Kirkey, Y. Sahoo, X. Li, Y. He, M. T. Swihart, A. N. Cartwright, S. Bruckensteinc and P. N. Prasad // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15, - 2028.
162. Баграташвили В.Н. Иммобилизация люминесцирующего нанокремния в матрице микродисперсного тетрафторэтилена с помощью сверхкритического диоксида углерода / Баграташвили В.Н.,Ищенко А.А., Рыбалтовский А.О., Крутикова А.А. Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Фетисов Г.В.// *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. - 2010, - Т. 5, №2, с. 61-72.
163. Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Ищенко А.А., Минаев Н.В., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Крутикова А.А., Ольхов А.А., Лазерно-индуцированные эффекты в спектрах комбинационного рассеяния нанокристаллического кремния *Российские Нанотехнологии*. 2012. Т. 7. С. 76-81.
164. . Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Kunzner, and F. Koch, Optical absorption cross sections of Si nanocrystals, *Phys Rev B* V. 61, N. 7 2000.P. 4485-4487.
165. График зависимости коэффициентов преломления и поглощения оксида титана в зависимости от энергии излучения [Электронный ресурс] // Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе [Официальный сайт]. URL:<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/Oxides/Gif/sio.gif>.
166. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A.Vancu // *Physica status solidi*.-1966. - V 627. - № 15 (2).
167. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // *Materials Research Bulletin*. - 1968. - V 3. - p. 37-46.

168. Davis E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis., N. F. Mott // Philosophical Magazine. - 1970. - V. 22. - № 179. - p. 903–922
169. Nasarudin W. Effect of Zn Site for Ca Substitution on Optical and Microwave Dielectric Properties of ZnAl_2O_4 Thin Films by Sol Gel Method / W. Nasarudin W. Jalal, H. Abdullah et. al. // Advances in Materials Science and Engineering. - 2014. - V. 2014. - p. 1-8.
170. Rajeshwar K. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation / K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi // Chemical Society Reviews. - 2009. - V. 38. - № 7.
171. Tumuluri A. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO_3 thin films / A. Tumuluri, K. Lakshun Naidu, K.C. James Raju // International Journal of ChemTech Research. - 2014. - V. 6. - № 6. - p. 3353-3356.
172. Herraiz-Cardonaa I. Hole conductivity and acceptor density of p-type CuGaO_2 nanoparticles determined by impedance spectroscopy: The effect of Mg doping / I. Herraiz-Cardonaa, F. Fabregat-Santiago, A. Renaudb et. al. // Electrochimica Acta. - 2013. - V. 113. - p. 570-574.
173. Ambreen S. Characterization and photocatalytic study of tantalum oxide nanoparticles prepared by the hydrolysis of tantalum oxo-ethoxide $\text{Ta}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_8(\mu\text{-OEt})_6(\text{OEt})_{14}$ / S. Ambreen, N. D. Pandey, P. Mayer, A. Pandey // Beilstein Journal of Nanotechnology. - 2014. V. 5. - p. 1082-1090.
174. Goh E. Bandgap expansion and dielectric suppression of self-assembled Ge nanocrystals / E. S. M. Goh, T. P. Chen, S. F. Huang, Y. C. Liu, C. Q. Sun // Journal of Applied Physics. - 2011. - V. 109. - № 6.
175. Viezbicke B. D. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system / B. D. Viezbicke, S. Patel,

- B. E. Davis, D. P. Birnie III // *Physica status solidi (b)*. - 2015. - V. 252. - № 8. - p. 1700-1710.
176. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // *Physical Review*. - 1953. - V. 92. - № 5.
177. Brodsky M. H. Amorphous semiconductors / M.H. Brodsky // *Applied Physics*. - 1979. - V. 36.
178. Kubelka P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche / P. Kubelka, F. Munk // *Zeitschrift für technische Physik*. - 1931. - V. 12. - p. 593-601.
179. Gaya U. I. Comparative analysis of ZnO-catalyzed photo-oxidation of p-chlorophenols / U. I. Gaya // *European Journal of Chemistry*. - 2011. - V. 2(2) - p. 163-167.
180. Bjelajac A. Visible light-harvesting of TiO₂ nanotubes array by pulsed laser deposited CdS / A. Bjelajaca, V. Djokicb, R. Petrovic et. al. // *Applied Surface Science*. - 2014. - V. 309. - p. 225-230.
181. Pozio A. Effect of Tantalum Doping on TiO₂ Nanotube Arrays for Water-Splitting. / A. Pozio // *Modern Research in Catalysis*. - 2015. - V. 4. - p. 1-12.
182. Cummins D. Iron Sulfide (FeS) Nanotubes Using Sulfurization of Hematite Nanowires / D. R. Cummins, H. B. Russell, J. B. Jasinski // *Nano Letters*. - 2013. - V. 13. - p. 2423-2430.
183. Третьяченко Е.В. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанов калия. / Е.В. Третьяченко, А.В. Гороховский, Г.Ю. Юрков и др. // *Нанотехника*. - 2012. - Т. 3. - В. 9. - С. 56-59.
184. Харламова М.В. Оптические свойства наночастиц γ-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния. / М.В. Харламова, Н.А.

Саполетова, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // Письма в ЖТФ. -2008. - Т. 34. - В. 7. - С. 36-43.

185. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors [Electronic resource] // Shimadzu Corporation [Official website]. URL : <http://www2.shimadzu.com/applications/UV/VIS/A428.pdf>.
186. Weihua J. Determination of optical constants of zirconia and silica thin films in UV to visible range. / J. Weihua, J. Chunshui, L. Lei et. al. // Proc. SPIE. - 2007. - V. 6624. - P. 66.
187. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A.V. Gorokhovsky, J.I.Escalante-Garcia // American Ceramic Society. - 2008. - V. 91. - № 9. - p. 3058-3065.
188. Reddy K.M. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. / K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy // Materials Chemistry and Physics. - 2002. - V. 78. - p. 239.