

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

На правах рукописи



Волчков Сергей Сергеевич

**ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «СВЕТ-
ВЕЩЕСТВО» В ДИСПЕРСНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПАССИВНЫХ И АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

Специальность 1.3.6 «Оптика»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., проф., Зимняков Д.А.

Саратов 2021

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор современного состояния в области оптики пассивных и активных дисперсных сред	16
1.1. Перспективные направления в области создания новых фотонных материалов и устройств	16
1.2. Применение структурно-неупорядоченных и упорядоченных систем металлических, полупроводниковых и диэлектрических микро- и наночастиц в современной фундаментальной и прикладной науке	22
1.3. Методы оптической диагностики в анализе оптических и структурных свойств фотонных материалов с дисперсной структурой	26
1.4. Краткие выводы по главе	29
Глава 2. Управление эффективной диэлектрической функцией полупроводниковых наночастиц при импульсно-периодической лазерной накачке: фундаментальные основы и возможные приложения	32
2.1. Электронные и оптические свойства TiO_2 анатаза как широкозонного полупроводника с непрямым межзонным переходом	33
2.2. Модифицированный метод z-сканирования с одновременной регистрацией интенсивности рассеянного излучения как основа анализа нелинейных оптических и диэлектрических свойств наночастиц	35
2.3. Управление эффективной диэлектрической функцией сфероидальных наночастиц TiO_2 анатаза при лазерной накачке вблизи края полосы фундаментального поглощения. Алгоритм восстановления комплексной эффективной диэлектрической функции релеевских наночастиц	39
2.4. Параметрическое представление восстановленных эффективных диэлектрических функций в форме диаграмм Коула-Коула	43
2.5. Краткие выводы по главе	51
Глава 3. Фундаментальные особенности флуоресцентного отклика наноструктурированных дисперсных сред при интенсивной лазерной накачке вблизи пика поглощения флуорофора	53
3.1. Перенос флуоресценции в многократно рассеивающих слоях случайно-неоднородных сред при интенсивной лазерной накачке	53

3.2. Ограничивающая роль спекл-модуляции светового поля лазерной накачки для флуоресцентного отклика многократно-рассеивающих случайно-неоднородных сред (на примере систем «плотнупакованные наночастицы анатаза – родамин 6Ж»)	60
3.3. Краткие выводы по главе	90
Глава 4. Безопорная низкокогерентная рефлектометрия случайно-неоднородных флуоресцирующих сред при малых значениях отношения «сигнал-шум»	93
4.1. Восстановление информативной составляющей детектируемого оптического сигнала и учет неидеальных условий детектирования в безопорном низкокогерентном рефлектометре	95
4.2. Методика проведения эксперимента и основные результаты	98
4.3. Краткие выводы по главе	111
Глава 5. Фотоиндуцированная проводимость в неупорядоченных дисперсных ансамблях полупроводниковых и квазиметаллических наночастиц	113
5.1. Влияние особенностей микро- и макроскопического переноса подвижных носителей заряда на низкочастотную фотоиндуцированную проводимость дисперсных ансамблей плотноупакованных полупроводниковых и квазиметаллических частиц	113
5.2. Экспериментальные данные о низкочастотной фотоиндуцированной проводимости дисперсных наносистем на основе узкозонных полупроводниковых частиц. Обсуждение полученных результатов	122
5.3. Краткие выводы по главе	125
Заключение	127
Список использованных источников	130
Приложение А	153
Приложение Б	158
Приложение В	167
Приложение Г	177

ВВЕДЕНИЕ

С начала лазерной эры оптика и смежные области знания (оптоэлектроника и фотоника) являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной фундаментальной и прикладной науки. В данном направлении в течении последних тридцати лет высокая исследовательская активность проявляется в исследованиях и применении на практике резонансных и кооперативных эффектов при взаимодействии света с неупорядоченными, частично упорядоченными и упорядоченными наноструктурированными системами металлических, полупроводниковых и диэлектрических частиц, а также отдельными частицами. В частности, актуальность исследований резонансных эффектов, связанных с возбуждением коллективных колебаний элементарных зарядов в различных типах наночастиц при воздействии электромагнитного излучения оптического диапазона обусловлена взаимосвязью с одним из приоритетных направлений в развитии современных технологий – миниатюризацией и повышением быстродействия оптоэлектронных и фотонных устройств. Также актуальным направлением в настоящее время является создание новых оптических материалов, обладающих уникальными свойствами и не имеющих аналогов среди природных материалов. Одним из характерных примеров являются исследования в области создания метаматериалов в оптическом диапазоне на основе композитных материалов с упорядоченной структурой и совмещенными в частотной области резонансами диэлектрической и магнитной проницаемости. Другим примером является интенсивное развитие наноплазмоники как достаточно специфического направления современной оптической науки, смыкающегося с физикой твердого тела. Идеи, реализуемые в рамках данного направления, предоставляют возможности для совмещения широкой полосы пропускания информационных каналов, обеспечиваемой применением оптического излучения как носителя информации, с интеграцией пассивных и активных устройств обработки и преобразования информации на наноуровне за счет когерентной связи фотонных коллективов с ансамблями

носителей зарядов в наноструктурах. Подобная связь приводит к появлению в наноструктурированном веществе колебательных мод субволновой длины, известных как плазмоны [1-5]. Недавние достижения в области синтеза метаматериалов [6, 7] и плазмоники стимулируют разработку семейства новых оптических устройств и функциональных материалов с уникальными свойствами, такими как субволновые волноводы [5, 8, 9], оптические наноантенны [10-16], суперлинзы [17-22], эффективные маскирующие покрытия [23-27], гиперлинзы [28-30], концентраторы света [31-33].

Поскольку возбуждение плазмонов на оптических и телекоммуникационных частотах обусловлено коллективными колебаниями свободных носителей заряда в материале при воздействии электромагнитного поля, плазмонные устройства, как правило, базируются на металлических компонентах с высокой концентрацией свободных электронов. Именно высокая концентрация свободных носителей заряда обеспечивает отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости в определенном частотном интервале, что является неотъемлемым свойством любого плазмонного материала. В то же время, ограничивающим фактором применения металлов как материальной платформы для наноплазмоники являются существенные потери, обусловленные достаточно большими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра и возникающие в результате межзонных электронных переходов. Даже благородные металлы с высокой проводимостью характеризуются существенными потерями на оптических частотах [34, 35]. Эти потери ограничивают эффективность плазмонных устройств, существенно сужая область их возможных применений.

Одной из тенденций в развитии наноплазмоники является поиск материальных платформ, альтернативных благородным металлов (в частности, их замена полупроводниковыми материалами, в которых при определенных условиях возможно возбуждение локализованных поверхностных плазмонных резонансов). Особенности взаимодействия света с дисперсными полупроводниковыми и квазиметаллическими наносистемами исследованы не в полной мере, в то время

как их использование открывает новые возможности в части создания функциональных материалов с управляемыми оптическими и диэлектрическими параметрами для фотоники и оптоэлектроники, а также в части развития новых методов диагностики наноструктурированных дисперсных систем с использованием резонансных эффектов при рассеянии и поглощении света. Актуальность исследований в данном направлении подтверждена высоким исследовательским интересом ряда зарубежных и российских групп. Среди них можно выделить группы из Физического института имени П.Н. Лебедева (В.В. Климов), Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН (Косевич Ю.А.), физико-технического факультета Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики (П.Н. Брунков). Наиболее активными зарубежными исследовательскими группами являются коллективы из университета Пурдью (шт. Индиана, США; Г. Наик, А. Болташева, В. Шалаев), университета штата Айова, США (К. Сукулис, Т. Кошный), Имперского колледжа Лондона (С. Майер с сотрудниками), физического факультета, Тайваньского национального университета Цин-Хуа (Ч. - Ю. Ван, Х.-И. Чен, Л. Сунь, В.-Л. Чен, Ю-М. Чанг) и др.

Крайне актуальным является разработка новых и модификация имеющихся методов оптической диагностики структуры и свойств, вновь синтезируемых и уже известных дисперсных полупроводниковых и диэлектрических фотонных наноматериалов, в части их селекции по практическим приложениям. Огромное число ежегодно синтезируемых материалов требует эффективной дифференциации их свойств в части возможных фотонных и оптоэлектронных применений. С учетом интенсивного развития фотовольтаики и наносенсорики, а также постоянно существующего активного интереса к применениям наноплазмонных материалов и устройств в различных областях современной науки и технологий и других фундаментальных и прикладных науках необходимо создание эффективных материальных и технологических платформ, способствующих требует созданию и применению фотонных сред с высокой степенью эффективности отклика на электромагнитное излучение оптического

диапазона. Среди российских и зарубежных исследователей, продуктивно работающих в этом направлении, можно отметить Хлебцова Н.Г., Хлебцова Б.Н., Хайдукова Е.В., Щеголева С.Ю., Климова В.В., Косевич Ю.А., Брункова П.Н., Жака С., Кулинка М., Шалаева В., Сукулиса К., Кошного Т., Чжан Р. И, Тучина В.В., Кочубея В.И., Зимнякова Д.А.

Одним из актуальных направлений в современной оптике и фотонике является развитие методов анализа и управления оптическими свойствами случайно-неоднородных систем. Высокий интерес к развитию новых методов диагностики случайно-неоднородных сред, в том числе и биологических объектов стимулировал значительное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию процессов возбуждения и переноса флуоресценции в случайно-неоднородных средах. Теоретически предсказанное в 1968 году Летоховым явление стохастической лазерной генерации в случайно-неоднородных средах допированных флуорофором с высоким квантовым выходом флуоресценции долгое время оставалось вне внимания исследователей вплоть до конца девяностых годов прошлого века. Однако в последующие двадцать лет одним из существенных достижений стало создание перестраиваемых лазерных сред со случайными структурами путем внедрения в них лазерных красителей. К настоящему времени теория безрезонаторной лазерной генерации в случайно-неоднородных средах в достаточной степени проработана и верифицирована экспериментальными данными [36-37]. В отдельных работах эффект стохастической лазерной генерации рассматривается в контексте достижения локализованных состояний светового поля в накачиваемой случайно-неоднородной среде [37].

Важно отметить, что несмотря на обилие теоретических и экспериментальных работ в исследовании этого явления, отдельные аспекты требуют более детального уточнения.

Один из подобных аспектов, связан с особенностями статистики путей распространения парциальных составляющих флуоресцентного поля в среде в области перехода от режима спонтанного флуоресцентного отклика к

стохастической лазерной генерации. Усиление спонтанного излучения даже в подпороговом режиме в рамках представлений об отрицательном поглощении накачиваемой среды должно приводить к увеличению удельного веса парциальных составляющих, распространяющихся в среде на расстояния, существенно превышающие ее размеры. Это должно приводить к возрастанию вкладов во флуоресцентный отклик фотонных коллективов с большими временами нахождения в среде. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты безопорной низкокогерентной интерферометрии флуоресцирующих случайно-неоднородных сред [38-39].

Другим аспектом, заслуживающим более детального исследования, является низкочастотная фотоиндуцированная проводимость низкоразмерных плотноупакованных слоев узко и широкозонных полупроводниковых дисперсных наносистем при воздействии света. Исследование фотоиндуцированного переноса заряда с учетом особенностей межзонного перехода, рекомбинации и захвата носителей зарядов ловушками вблизи порога перколяции в подобных системах позволяет оценить важные морфологические характеристики материала, такие как: подвижность мобильных носителей заряда, концентрацию дефектов-ловушек, энергию Урбаха путем анализа фотоиндуцированной проводимости вблизи края фундаментальной полосы поглощения и при смещении излучения накачки в низкочастотную область. Оценка кинетических параметров, контролирующих нарастание/спад фотоиндуцированной проводимости для зондируемых материалов определяет наилучшие условия их практического использования в таких областях современных науки и технологий, как лазерная физика (создание оптически управляемых стохастических модуляторов, аттенуаторов и диффузоров лазерного излучения), фотокаталитической химии (создание высокоэффективных каталитических сред, инициируемые импульсными и непрерывными фотовоздействиями в ближней ультрафиолетовой и видимой областях), микро- и наносенсорике (например, создание хеморезистивных микро- и наноструктур с оптически регулируемым низкочастотным и высокочастотным откликом).

Ещё одним важным направлением, требующим проведения дополнительных исследований, является разработка и модификация методов управления нелинейно-оптическими свойствами различных дисперсных микро- и наноматериалов. На сегодняшний момент одним из широко используемых эффективных методов является метод z-сканирования, предполагающий последовательное перемещение образца вдоль сфокусированного лазерного пучка с регистрацией сигнала экстинкции вдали от перетяжки пучка и при смещении к ней. Вместе с тем, возможна модификация метода с дополнительным поляризационно-чувствительным каналом регистрации интенсивности рассеяния зондирующего излучения в направлениях, отличных от направления распространения зондирующего лазерного пучка. В случае релеевских частиц для достижения максимальной эффективности подобного зондирования возможна регистрация рассеянного излучения под прямым углом к направлению зондирующего пучка. Напротив, для крупных частиц, в соответствии с теорией Ми, наибольший эффект может достигаться при регистрации света, рассеянного вперед или назад под малыми углами относительно распространения лазерного излучения. Такая модификация метода z-сканирования позволяет восстановить эффективную комплексную диэлектрическую функцию зондируемых частиц в зависимости от длины волны и плотности мощности зондирующего излучения.

Вместе с тем, несмотря на неоспоримые достижения в области создания, исследования свойств и применения фотонных материалов на основе отдельных наночастиц и их упорядоченных или неупорядоченных ансамблей, проблемы взаимного влияния особенностей переноса зарядов и излучения на микроскопическом уровне в дисперсных фотонных наноматериалах на их макроскопические оптические и диэлектрические свойства (в том числе и нелинейные) еще далеки от полного понимания и требуют дальнейших углубленных исследований. Подобные исследования будут способствовать как дальнейшему развитию фундаментальных основ нанофотоники дисперсных систем, так и созданию, и применению новых функциональных фотонных материалов и устройств в различных областях современной прикладной науки.

В связи с этим **целью** диссертационной работы явилось установление фундаментальных особенностей, локализованных резонансных и нелинейных взаимодействий электромагнитных волн оптического диапазона с веществом в дисперсных наноструктурированных средах на основе полупроводниковых и диэлектрических наночастиц и создание на этой основе новых эффективных методов характеристики подобных систем в оптическом и низкочастотном диапазонах электромагнитного спектра.

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

1. Разработка и экспериментальная верификация комплекса методов исследования оптических и диэлектрических свойств дисперсных наноматериалов, включающего модифицированный метод z-сканирования с регистрацией интенсивности релеевского рассеяния и контролем поляризации зондирующего лазерного излучения, метод анализа фотоиндуцированной проводимости низкоразмерных дисперсных наноматериалов при импульсном лазерном воздействии и метод безопорной низкокогерентной рефлектометрии с оптическим смешением спектрально-селектируемого излучения.
2. Экспериментальные и теоретические исследования эффекта модуляции эффективной диэлектрической функции полупроводниковых наночастиц при их импульсной лазерной накачке в полосе фундаментального поглощения.
3. Экспериментальные исследования особенностей возбуждения и релаксации фотоиндуцированной проводимости тонких низкоразмерных полупроводниковых и квазиметаллических дисперсных слоев при их импульсно-периодической лазерной накачке; разработка на данной основе методологии характеристики подобных систем.
4. Экспериментальные и теоретические исследования флуоресцентного отклика многократно рассеивающих флуоресцирующих дисперсных наносистем при их импульсно-периодической лазерной накачке.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Импульсно-периодическое воздействие высокоинтенсивного лазерного излучения на наночастицы непрямозонных полупроводников в полосе

фундаментального поглощения материала частиц приводит к нелинейной квазирезонансной модуляции эффективной диэлектрической функции наночастиц, проявляющейся на диаграммах Коула-Коула для исследуемой системы в их петлеобразной форме. Увеличение длительности воздействия существенно уменьшает глубину модуляции диэлектрической функции вследствие обеднения основного состояния модулируемых систем при малой эффективности рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда.

2. Разработан и модифицирован ряд лабораторных методов оптической диагностики дисперсных наноструктурированных полупроводниковых и диэлектрических систем, в том числе модифицированный метод z-сканирования с одновременной регистрацией и поляризационной дискриминацией рассеянного под заданным углом зондирующего излучения, метод безопорной низкокогерентной рефлектометрии со спектральной селекцией флуоресцентного излучения зондируемой среды и метод оптической модуляции низкочастотной проводимости тонких слоев дисперсных полупроводниковых систем.

3. При интенсивной лазерной накачке слоев флуоресцирующих случайно-неоднородных сред эффект самопоглощения флуоресцентного излучения с последующим переизлучением приводит к существенному возрастанию характерного масштаба диффузионного переноса излучения в слое. В условиях квазиволнового переноса флуоресценции в слое это приводит к многократному уширению зоны флуоресцентного отклика по сравнению с линейным режимом при малых интенсивностях накачки.

4. При лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред спекл-модуляция лазерного излучения в сочетании с насыщаемым поглощением среды является естественным ограничителем степени временной когерентности флуоресцентного излучения накачиваемой среды.

5. Для оптически плотных случайно-неоднородных флуоресцирующих сред существует предельное значение интенсивности лазерной накачки, равное ≈ 0.14 от порога стохастической лазерной генерации среды. При накачке среды с интенсивностями ниже данного значения интенсивность индуцированной

компоненты флуоресцентной эмиссии пренебрежимо мала и степень временной когерентности флуоресцентного отклика принимает минимальное значение, определяемое спектральными свойствами спонтанной флуоресцентной эмиссии.

Научная новизна работы

1. Впервые установлен аффинный характер зависимостей мнимой части эффективной диэлектрической функции от действительной части для наночастиц диоксида титана в модификации анатаза как типичного непрямозонного полупроводника в условиях интенсивной лазерной накачки в полосе фундаментального поглощения. Подобная взаимосвязь позволяет описать влияние параметров импульсной лазерной накачки (энергии импульса и числа воздействующих импульсов) на оптические и диэлектрические свойства наночастиц анатаза с использованием двух обобщенных феноменологических параметров.
2. Установлено, что модуляция действительной части полупроводниковых наночастиц в результате их резонансной лазерной накачки может приводить к отрицательным величинам действительной части, соответствующим критерию Фрелиха для возбуждения локализованных плазмонных резонансов в наночастицах базовых форм (наносферы, нанодиски, наноиглы). В то же время, реализуемые при этом большие значения мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости подавляют возбуждение резонансных колебаний носителей зарядов в наночастицах.
3. Применительно к безопорной низкокогерентной рефлектометрии случайно-неоднородных сред с использованием спектральной селекции многократно рассеянного зондирующего излучения (в том числе и флуоресцентного отклика накачиваемой лазерным излучением среды) и передачей зондирующего излучения от конфокального блока к спектрометру через многомодовое оптическое волокно установлено, что эффект смещения мод при детектировании оптического сигнала эквивалентен уширению спектрального окна, используемого при детектировании.
4. Впервые систематически исследован и теоретически интерпретирован эффект уширения зоны флуоресцентного отклика во флуоресцирующих случайно-

неоднородных средах при возрастании интенсивности их лазерной накачки, обусловленный возрастанием вкладов актов поглощения флуоресцентных квантов средой с их последующим переизлучением в процесс переноса флуоресцентного излучения в среде.

5. Впервые исследовано и обосновано влияние эффекта спекл-модуляции излучения накачки при лазерном возбуждении флуоресценции в многократно рассеивающих случайно-неоднородных средах на соотношение между индуцированной и спонтанной компонентами флуоресцентного отклика среды. Показано, что при возрастании интенсивности накачки отношение спектрально-интегрированных индуцированного и спонтанного откликов асимптотически стремится к предельному значению, определяемому условием насыщения флуоресцентной эмиссии в ансамбле стохастических низкодобротных микро-резонаторов в среде, ассоциируемых со структурой спекл-поля излучения накачки.

6. Предложен новый подход к оценке параметров зонной структуры (в частности, энергии Урбаха) наноструктурированных дисперсных полупроводниковых материалов на основе анализа кинетики нарастания фотоиндуцированной низкочастотной проводимости квазидвумерных слоев материалов при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения в интервале длин волн вблизи края полосы фундаментального поглощения материала.

Практическая значимость результатов исследований

Разработанные в ходе выполнения работы подходы и полученные экспериментальные и теоретические результаты являются основой для создания и внедрения в практику новых эффективных методов диагностики структурных, оптических и диэлектрических свойств дисперсных функциональных материалов для фотонных, оптоэлектронных и сенсорных применений.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты использовались при выполнении гранта:

«Оптическое управление эффективной диэлектрической функцией дисперсных систем на основе полупроводниковых наночастиц: фундаментальные особенности

и возможности практического применения», грант РФФИ «Аспиранты» 2019, номер: 19-32-90221.

Результаты работы также используются в образовательном процессе подготовки бакалавров и магистров по направлению «Техническая физика» (профиль «Физическая оптика, квантовая электроника и лазерная физика») и аспирантов по направлению «Физика и астрономия» (направленности «Оптика» и «Лазерная физика») в части модернизации специальных курсов лекций и постановки учебно-исследовательских работ в специальных практикумах по соответствующим дисциплинам.

Личный вклад автора диссертации состоит в участии в полном цикле решения исследовательских задач, в частности: при формулировании и решении задач диссертационной работы, моделировании, экспериментальной верификации, теоретической интерпретации, обработке, обсуждении и анализе основных результатов, полученных или лично автором, или совместно с д.ф.-м.н. Зимняковым Д.А.

В экспериментальных исследованиях нелинейно-оптических свойств и фотоиндуцированной проводимости полупроводниковых дисперсных микро и наночастиц принимал участие к.ф.-м.н. Кочуров Л.А., к.ф.-м.н. Ювченко С.А.

В теоретических и экспериментальных исследованиях случайно-неоднородных сред с помощью метода безопорной рефлектометрии принимали участие к.ф.-м.н. А.А. Исаева и к.ф.-м.н. Е.А. Исаева.

В анализе данных о влиянии интенсивности лазерной накачки на флуоресцентный отклик флуоресцирующих случайно-неоднородных сред принимал участие к.ф.-м.н. Кочуров Л.А.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обоснованных и апробированных экспериментальных методов исследований оптических свойств дисперсных наночастиц; воспроизводимостью полученных данных и соответствие результатам теоретического анализа и моделирования, полученных с помощью апробированных и достоверных теоретических моделей.

В частных случаях верификация полученных данных с результатами других работ, полученными другими исследовательскими группами.

Апробация работы.

Представленные в работе результаты освещались в ряде международных конференций по лазерной физике, оптике и нелинейным наноматериалам таких как: Saratov Fall Meetings -SFM (г.Саратов, Россия, 2017, 2018, 2019, 2020); Laser Optics – ICLO (г. Санкт- Петербург, Россия, 2018); Проблемы управления, обработки и передачи информации – УОПИ (г. Саратов, Россия, 2018); Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications – PCNSPA (г. Санкт-Петербург, Россия, 2018); Information Technology and Nanotechnology - ITNT (г. Самара, Россия, 2020); IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике (г. Москва, Россия, 2021)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 работ: 2 – статьи в квартале Q1 Scopus/WoS; 13 работ индексируются в Scopus; 2 - работы в изданиях, входящих в список ВАК, 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ; 2 статьи в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, состоящего из 265 наименований и четырех приложений. Материалы изложены на 185 страницах и содержат 61 рисунок и 3 таблицы.

Глава 1. Аналитический обзор современного состояния в области оптики пассивных и активных дисперсных сред

1.1. Перспективные направления в области создания новых фотонных материалов и устройств

За последние тридцать лет развитие технологического прогресса и науки в целом были сосредоточены на миниатюризации современных устройств с возможностью быстрой передачи и обработки информации. Основным двигателем подобной эволюции стала потребность в уменьшении базовых структурных элементов в оптике, лазерной физике, оптоэлектронике и сенсорике. Одним из ключевых подходов к решению проблем миниатюризации и повышения быстродействия подобных элементов связан с синтезом и применением новых функциональных материалов для оптики и оптоэлектроники, обладающих специфическими оптическими и электрическими свойствами. Подобная специфичность обусловлена прежде всего резонансными и кооперативными взаимодействиями оптического излучения со свободными и связанными носителями заряда в подобных материалах. Фундаментальные и прикладные исследования в данном направлении способствовали выделению в рамках оптики новой научной субдисциплины – фотоники. В процессе становления фотоники одним из наиболее востребованных её приложений явилось развитие телекоммуникационных технологий.

С конца девяностых годов прошлого века произошла постепенная интеграция фотоники как раздела оптики с другими областями науки вследствие возросших потребностей в оптической диагностике на микроскопическом уровне в биомедицине, материаловедении, эффективного управления процессами переноса зарядов и массы в фотокаталитической химии, сенсорике и других прикладных областях. В свою очередь, это привело к дальнейшей дифференциации фотоники

как одной из составляющих оптики и появлению новых научных направлений (например, биофотоники).

Интенсивные исследования в данном направлении способствовали развитию и продвижению в практическую область комплекса методов и подходов, условно определяемых как «биосенсинг». На сегодняшний момент оптическая диагностика является одним из наиболее перспективных направлений в диагностической медицине, главным преимуществом которой является неинвазивность большинства методов и частичное или полное отсутствие побочных эффектов. К очевидным достижениям фотоники в биомедицине можно отнести, например, применение современных ОКТ-систем, основанных на использовании интегрированных в волоконно-оптические структуры полупроводниковых лазерных излучателей с глубокой модуляцией частоты [40-49], плазмонных датчиков [50-52], гибридных биосовместимых материалов со структурами типа «ядро-оболочка» [53-54].

Одним из актуальных направлений современной нанофотоники является создание фотонных интегральных схем (ФИС) как потенциальной альтернативы электронным микросхемам. Характерная структура типичной ФИС схематически представлена на рисунке 1.1.

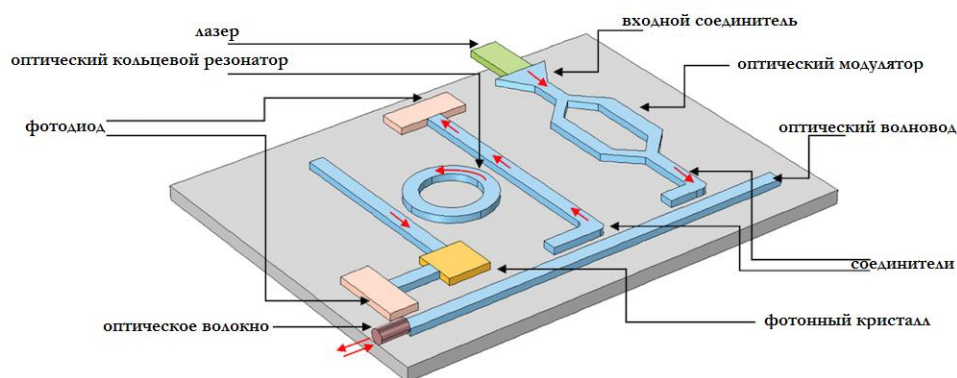


Рисунок 1.1 - Схематическое представление фотонной интегральной схемы (ФИС) (заимствовано из открытых источников).

Обычно при создании ФИС закладывается технология синтеза фотонных устройств на основе кремния как материала, широко используемого в электронных микросхемах; это позволяет интегрировать между собой оптические

и электронные устройства. Развитие концепции «кремний на изоляторе» (silicon on insulator — SOI) привело к созданию базовой платформы в большинстве нанофотонных и наноплазмонных устройств, такие как оптические волноводы [55-57], кольцевые резонаторы, [58-62] поляризаторы [63-68], ответвители [69-73], оптические модуляторы [74-77], предназначенные для работы в инфракрасном оптическом диапазоне.

Подобные устройства часто основаны на применении кооперативных и резонансных эффектов при взаимодействии широкополосного и лазерного излучения с диэлектрическими, полупроводниковыми и металлическими микро- и наночастицами, а также структурно-упорядоченными и неупорядоченными ансамблями этих частиц. Наиболее широкое развитие получила концепция кремниевых плазмонных фотодатчиков из-за возможности построения сверхмалых архитектур нанометрового масштаба [78-81].

За последние два десятилетия в развитии кремниевых плазмонных датчиков наблюдался переход от трехступенчатой структуры Si-SiO₂-Me [82] к более развитой структуре Me-SiO₂-Si-SiO₂-Me [83]. Это обусловлено, в частности, более высокой локализацией оптического поля за счет более развитой топологии детектирования светового сигнала, что непосредственно взаимосвязано с увеличением фототока, а также возможностью регистрации сигнала с областей порядка 200-300 нм².

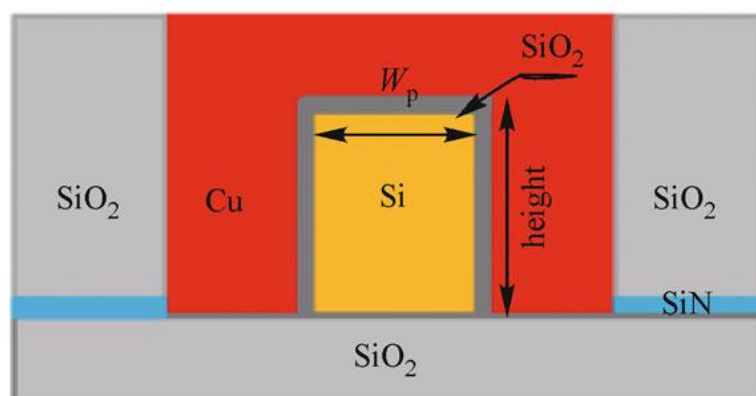


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение кремниевого плазмонного датчика на основе меди (заимствовано из [83]).

Применение меди в качестве плазмонного металла широко распространено, особенно на первых этапах поиска альтернативных элементов на замену «классическим» благородным металлам, таким как золото и серебро. Медь обладает меньшими потерями по сравнению с другим распространенным плазмонным металлом, таким как алюминий. Это иллюстрируется рисунком 1.3, заимствованным из [83].

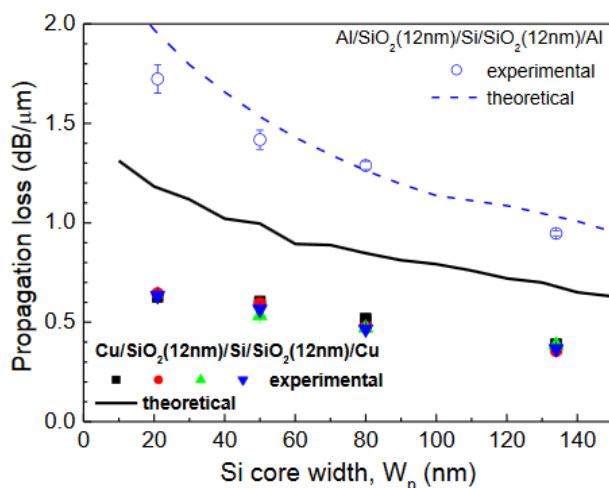


Рисунок 1.3 - Теоретические и экспериментальные потери при распространении плазмонной волны в структурах $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(W_p)/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ и $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}(W_p)/\text{SiO}_2/\text{Al}$ при длине волны зондирующего излучения 1550 нм. Ширина изолирующего слоя SiO_2 во всех случаях равна 12 нм (заимствовано из [83]).

Развитие кремниевой фотоники позволило внести существенный вклад в эволюцию энергетической парадигмы в современном мире. Активный переход к экологически чистой энергетике способствовал развитию теоретических и экспериментальных исследований в области фотовольтаики для модификации приемников солнечного излучения. Созданные в 50-е годы прошлого века первые образцы кремниевых солнечных элементов не обладали высоким КПД (около 4-6 %) и их массовое использование не было экономически обосновано. Однако в последнее время применение аморфного кремния и развитие тонкопленочных оптоэлектронных модулей позволяет получить для кремниевых элементов один из самых высоких коэффициентов преобразования солнечного излучения в электрический ток. Максимально достижимый практический КПД этих устройств

оценивается примерно в 24.7 %. Основным принципом работы кремниевых солнечных элементов представлен на рисунке 1.4.

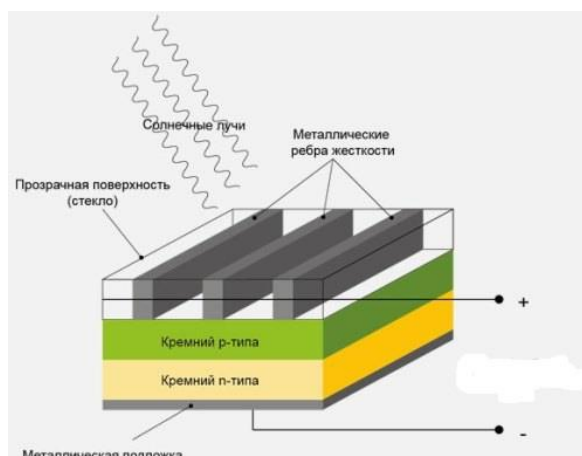


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение кремниевого солнечного элемента (заимствовано из открытых источников).

Другим важным этапом в фотовольтаике явилось создание в 1991 году М. Гретцелем фотоэлектрохимических ячеек на основе фоточувствительных полупроводников с широкой запрещенной зоной [84]. Анод ячейки Гретцеля представляет пластину высокопористого нанокристаллического диоксида титана (TiO_2), в которую внедрен краситель, связанный с диоксидом титана ковалентной химической связью. Катодом является электропроводящая подложка. Между электродами – токопроводящий электролит (в первоначальном варианте – трийодит I_3 в жидкой форме). Продолжающиеся теоретические и экспериментальные работы направлены на поиск новой ионной жидкости [85] и фотокатализаторов [86,87].

Одним из представляющих интерес направлений в области оптоэлектронных и фотонных применений нано- и микроструктурированных материалов с неупорядоченной структурой явилось получение и использование лазерной генерации (random lasing) в многократно рассеивающих средах, характеризующихся высоким квантовым выходом флуоресценции и накачиваемых внешними лазерными источниками. В частности, к подобным материалам относятся TiN, PS, GaP, ZnO или пассивные дисперсные среды на основе микро- и наночастиц с добавлением различных лазерных красителей [88-92]. Эффект стохастической

лазерной генерации, предсказанный В.С. Летоховым в 1968 году, долгое время оставался без должного внимания. Однако в начале двадцать первого века интенсивные исследовательские работы научных групп по всему миру вызвали высокий интерес к возможным прикладным фотонным приложениям по созданию лазерных систем нового типа – спазеров (SPASER – аббревиатура английского словосочетания Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Ключевые работы по данному направлению были сделаны несколькими исследовательскими группами, включая группу Complex Photonic Systems (COPS, университет Твенте, Нидерланды), группу Аккерманса-Вольфа-Мейнарда-Марэ (E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard, G. Maret, Франция), группу Джона-Макинтоша (S. John, F. MacKintosh, США) и др. В конце нулевых и начале десятых годов интерес к оптоэлектронным и фотонным применениям микро- и наноструктурированных сред несколько снизился вследствие технологических сложностей при обходе фундаментальных ограничений на достижение порога локализации света на макроскопическом уровне в реальных трехмерных системах с неупорядоченной структурой. Создание и использование лазерных сред со случайной структурой также в значительной степени не оправдало возлагаемых надежд вследствие малой эффективности преобразования излучения накачки в лазерную генерацию и посредственного качества генерируемого лазерного излучения, в частности, низкой временной и пространственной когерентности. Следует отметить, что эти недостатки органически связаны со сложностями достижения порога локализации света на макроскопическом уровне, когда накачиваемая среда представляет собой ансамбль взаимосвязанных микрорезонаторов. Вместе с тем, в конце первого этапа исследований были предложены оригинальные направления использования эффекта лазерной генерации в случайно-неоднородных средах (в частности, применение в биомедицинской диагностике [93-96]). Тем не менее, в настоящее время продолжает оставаться определенный интерес к установлению и развитию представлений о фундаментальных особенностях перехода от доминирующей

спонтанной к преимущественно вынужденной флуоресценции в подобных системах в зависимости от свойств системы и условий накачки.

Обобщая достижения в фотонике за последние 30 лет, можно отметить, что основное направление развития связано с созданием и применением новых фотонных и оптоэлектронных материалов и устройств в высокоскоростной передаче и обработке информации, в фотокаталитических и сенсорных приложениях и оптической диагностике структурно-упорядоченных и неупорядоченных сред, таких как неорганические микро и наноструктуры и биологических среды. Однако, несмотря на многообразие полученных результатов и достижений в данных областях, основные проблемы связаны с фундаментальными ограничениями взаимодействия электромагнитных волн оптического диапазона с зондируемыми средами, такими как дифракционные ограничения, потери оптического сигнала при распространении, невысокий выход эмиссии в двухуровневых системах, ограниченный диапазон полосы поглощения зондируемых сред, равно как и другими ограничениями.

1.2. Применение структурно-неупорядоченных и упорядоченных систем металлических, полупроводниковых и диэлектрических микро- и наночастиц в современной фундаментальной и прикладной науке

В настоящее время фундаментальные и прикладные исследования в области создания и применения новой элементной базы и устройств для наноэлектроники, фотоники и сенсорики на основе квазидвумерных наноматериалов с почти регулярной или случайно-неоднородной структурой и различными типами проводимости в основном проводятся последующим направлениям:

- создание метаповерхностей (в том числе и управляемых) с квазирегулярной или случайной структурой и их применение для модуляции пространственно-временной структуры пучков электромагнитного излучения в оптическом диапазоне (модуляция пространственных распределений амплитуды, фазы и состояния поляризации световых пучков) [97-120];

- синтез квазидвумерных наносистем со случайной или почти периодической структурой и их применение в качестве функциональных материалов для супергидрофобных покрытий [121,122], элементной базы «гибкой» электроники (stretchable electronics, [123-126]) и для сенсорики [127-133] (в том числе и для биомедицинских применений, [134]).

В Российской Федерации активные теоретические и экспериментальные исследования по научным направлениям, связанным с фотонными свойствами квазидвумерных структур с различными типами проводимости проводят группы из Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Санкт-Петербургского Национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и др. [135-139].

Среди исследовательских групп за рубежом, работающих в направлениях создания и использования квазидвумерных функциональных наноматериалов с почти периодической или случайно-неоднородной структурой для оптоэлектроники и фотоники следует прежде всего отметить следующие плодотворно и активно работающие коллективы:

- объединенная группа из университетов шт. Калифорния в Сан-Диего и Беркли (исследования в области создания пассивных случайным образом структурированных метаповерхностей на основе оксидов (TiO_2 , SiO_2) в качестве стохастических модуляторов фазы с перспективами применения в квантовой криптографии и оптическом кодировании информации [140-144];
- группа из Северо-западного университета (Эванстон, Иллинойс, США), специализирующаяся, в частности, в области синтеза квази-случайных фотонных структур на основе аморфного кремния, характеризующихся существенным увеличением поглощения света в ближнем ИК диапазоне [145-147];
- ряд научных коллективов из различных университетов и научных учреждений Китайской народной республики (Институт оптики и электроники Китайской академии наук, Шанхайский университет, Фуданьский университет и др.),

занимающихся исследованием различных аспектов синтеза и применения квазидвумерных структур для фотоники и оптоэлектроники [148-150];

- группы из Центра нелинейной физики Австралийского Национального Университета и Университета Нового Южного Уэльса (см., например, [151-160]).

- объединенная группа MURI Metasurfaces, включающая ведущих специалистов в области нанофотоники и наноэлектроники из Гарвардского университета, университета Пурдю (Индиана, США), Пенсильванского университета, Колумбийского университета (Нью-Йорк), Стенфордского университета, университета г. Лунд (Швеция), университет Саутгемптона (Англия) и др.; в частности, разработка электрически управляемых метаповерхностей [161-166];

В частности, одно из основных направлений исследований группы университета Пурдю (Наик, В. Шалаев, А. Болташева) связан с поиском новых плазмонных полупроводниковых материалов и метаповерхностей в качестве альтернативной платформы для замены «классических» плазмонных материалов - благородных металлов. Существенным отличием новых материалов является наиболее гибкая и вариативная настройка их электрохимических, оптических, электрических свойств для различных приложений от УФ до ИК области оптического спектра, в частности для телекоммуникаций, наноэлектроники, трансформационной оптики [167].

Наиболее эффективными подобными платформами являются полупроводниковые соединения II-V группы таблицы Менделеева, например, GaAs, SiGe, Al:ZnO, Ga:ZnO, IP, GaN. Метаповерхности на основе подобных материалов сильно зависят от условий их создания, например, от толщины пленки, матричной среды (подложка из стекла, сапфира или MgO и др.) и условиями оптимизации на основе расчетов по модели Друде. Альтернативные плазмонные материалы, согласующиеся с моделью Друде, имеют две возможности для настройки их резонансных свойств в желаемом частотном диапазоне. Первая возможность связана с легированием металлическими структурами для существенного увеличения подвижных носителей заряда и перехода от полупроводниковой проводимости к металлической. Вторая

возможность связана с уменьшением плазменной частоты и, как следствие, с уменьшением действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, что в свою очередь приводит к уменьшению оптических потерь. Применение первого или второго подхода часто зависит от возможности базовой полупроводниковой платформы к легированию, уменьшению плазменной частоты, настройки топологии структуры и интеграции в другие устройства.

ZnO, легированный Al или Ga, является классическим примером плазмонных материалов с настройкой оптических свойств за счет легирования металлами с целью повышения концентрации подвижных носителей заряда. Подобные материалы демонстрируют низкие потери в оптическом диапазоне (в 4 раза меньше, чем серебро), за счет высокой степени легирования. Высокая степень допирования может привести к низкой эффективности ионизации доноров и плохой растворимости в твердых веществах. Несмотря на это, оптимальное допирование позволяет изменить ширину запрещенной зоны ZnO с 3,25 эВ до 0.7 эВ, сильно смещая оптические свойства с УФ до ИК оптического диапазона [168].

SiGe является перспективным плазмонным полупроводником для ИК области (за счет высокой электронной подвижности Ge и меньшей ширины запрещенной зоны, чем у Si); однако он обладает высокими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости, напрямую связанной с оптическими потерями (относительное значение мнимой части оценивается на уровне 1.94).

Материалы III-V группы, такие как GaAs, InP являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны, соответствующей ближнему ИК диапазону, и возможностью её настройки за счет третичных и четверичных соединений. Из-за небольшой эффективной массы [169,170], свободные носители заряда обладают высокой подвижностью и их высокие концентрации не требуются. Оптические потери в подобных системах крайне низки и примерно равны 0.2 – 0.3.

Нитридные соединения металлов являются тугоплавкими, устойчивыми материалами с высокой концентрацией подвижных носителей заряда, вызывающими высокий интерес из-за возможности работы в видимом диапазоне. К этим соединениям относятся такие полупроводники, как GaN, TiN, TaN, HfN,

ZrN. Основным способом настройки оптических свойств для этих соединений возможен с помощью вариаций химического состава. Нитридные материалы на сегодняшний день активно применяются в КМОП технологиях для создания барьерного слоя. Таким образом, нитриды металлов имеют определенные преимущества, которые могут быть полезны при интеграции плазмоники с наноэлектроникой.

1.3. Методы оптической диагностики в анализе оптических и структурных свойств фотонных материалов с дисперсной структурой

Одним из эффективных методов определения нелинейного показателя преломления и нелинейного поглощения является метод z-сканирования, чувствительный ко всем нелинейным оптическим процессам и реализуемый в нескольких модификациях (в том числе и с закрытой и открытой апертурой [171-177]). В классическом варианте метод z-сканирования предполагает исследование нелинейной экстинкции, включающей в себя поглощенный и рассеянный свет. Схематично метод z-сканирования с открытой апертурой можно визуализировать с помощью рисунка 1.5:

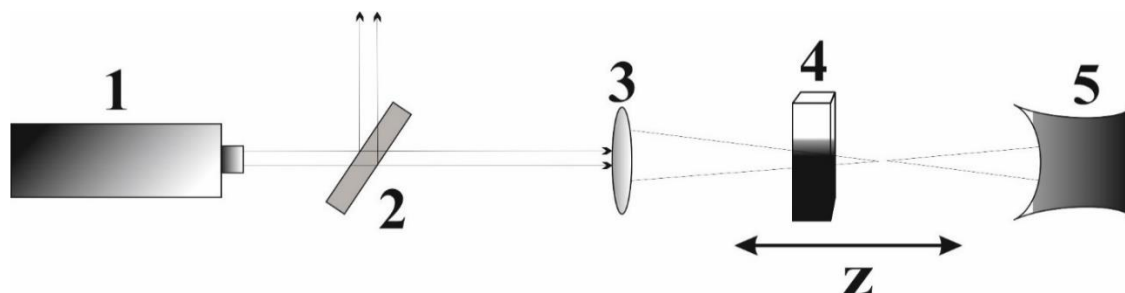


Рисунок 1.5 - 1- импульсный лазер; 2 – светоделитель; 3 – линза; 4 – исследуемый образец на моторизованной платформе; 5 – измеритель мощности лазерного излучения или измеритель энергии импульса.

В качестве образцов используется кювета, заполненная исследуемыми суспензиями, располагающаяся на координатном позиционирующем устройстве, обеспечивающем продольное смещение образца.

Считая, лазерный пучок гауссовым, его радиус в любой точке можно определить, как:

$$r = r_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2}, \quad (1.1)$$

где r_0 - радиус перетяжки в области максимальной плотности энергии, z - продольная координата образца относительно плоскости перетяжки. Это позволяет оценить плотность мощности лазерного излучения или энергии импульса для каждого положения образца при его последовательном перемещении вдоль оси пучка.

Основными характеристиками, заключающими в себе информацию о распространении света в среде, являются сечения рассеяния и поглощения. Анализ этих сечений с учетом начальных условий о среде и условиях эксперимента (размер и форма частиц, диэлектрическая проницаемость в линейном режиме, длина волны излучения, показатель преломления окружающей среды) позволяют восстановить однозначные значения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической функции в зависимости от плотности энергии падающего излучения. В рамках восстановления высокая достоверность результатов может быть достигнута с помощью применения метода Ньютона для решения нелинейных уравнений.

Метод Ньютона для нелинейных уравнений – это численный метод нахождения корня (нуля) функции. Метод основан на итерационном подходе с одношаговой итерацией, где каждое следующее приближение определяется на основе предыдущего. Начальное приближение выбирается максимально близким к искомому. Метод обладает линейной скоростью и квадратичной сходимостью.

Методы зондирования широкополосным и лазерным излучением являются наиболее популярными методами восстановления оптических и морфологических свойств дисперсных сред, в том числе наночастиц различных форм и размера. При высоких концентрациях рассеивающих центров наиболее популярными являются методы спектроскопии диффузного отражения и пропускания, оптическая когерентная томографии, диффузно-волновая спектроскопии и др. [178,179]. Эти методы используются для определения оптических и

морфологических параметров исследуемых сред. Следует отметить, что при применении диффузионных методов основным обобщенным параметром, характеризующим среду, является транспортная длина распространения зондирующего излучения в среде. Однако её определение требует учета морфологической информации о среде (объемная доля, форма и размер рассеивающих центров), а также учета диэлектрических функций структурных элементов среды в исследуемом оптическом диапазоне.

Для определения оптических транспортных параметров (коэффициентов поглощения и рассеяния, а также параметра анизотропии рассеяния μ_a , μ_s и g [178-180]), для плоских слоев зондируемых сред традиционно используют методы измерения диффузного отражения (R_d) и пропускания (T_d), а также коллимированного пропускания T_c (рисунок 1.6). Результатом этих измерений являются спектральные зависимости этих величин, из которых решением обратной задачи находят $\mu_a(\lambda)$, $\mu_s(\lambda)$ и $g(\lambda)$.

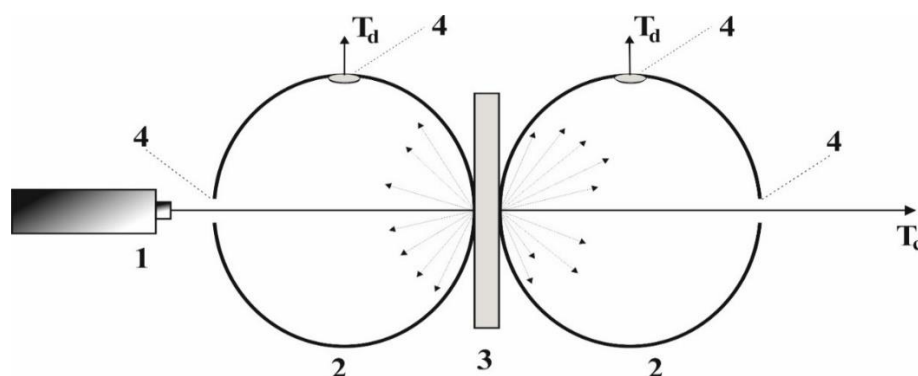


Рисунок 1.6 - 1 – источник излучения; 2 – интегрирующие сферы; 3 – исследуемый образец; 4 – порты интегрирующих сфер.

Измерения этих параметров требуют учета ряда систематических погрешностей (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.). Определение параметров μ_a , μ_s и g и взаимосвязи между ними возможно с помощью различных методов, наиболее

популярными среди которых являются метод Монте-Карло и метод добавления-удвоения.

1.4. Краткие выводы по главе

Рассмотренные в данной главе основные тенденции в развитии фотоники и плазмоники как одних из ключевых направлений в современной оптике включают:

- развитие технологий и инструментария для высокоскоростной передачи и обработки информации на основе создания фотонных интегральных схем и эффективных сенсорных устройств;
- создание новых функциональных материалов и устройств для сенсорики, фотовольтаики, фотокаталитической химии, наноэлектроники и др.;
- разработка новых оптических методов диагностики сред со случайной и упорядоченной структурой на основе фундаментальных закономерностей взаимодействия света с веществом на микроскопическом уровне.

Также подобные фундаментальные и прикладные исследования представляют новые возможности в части настройки и управления оптическими и электронными свойствами функциональных материалов для различных применений. Подобные исследования направлены на уточнение фундаментальных особенностей взаимодействия электромагнитного излучения с упорядоченными и случайно-неоднородными средами как на микроскопическом, так и на макроскопическом уровнях. В частности, одним из вопросов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение, связан с уточнением роли резонансных и кооперативных эффектов при нелинейном характере взаимодействия оптического излучения с дисперсными нано- и микроструктурированными системами. Подобные исследования, в частности, будут способствовать более глубокому пониманию особенностей переноса зарядов в наноструктурированном веществе при воздействии света в зависимости от влияния различных характеристик излучения. При этом модуляция эффективной диэлектрической функции материала при высоких плотностях

энергии воздействующего импульса или высокой мощности непрерывного излучения с одной стороны, и оптимально выбранный частотный интервал воздействия, с другой стороны, могут способствовать выраженному проявлению кооперативных эффектов (в частности, возникновению локализованных поверхностных плазмонных резонансов) в системах, для которых подобные эффекты нехарактерны в условиях низких интенсивностей накачки.

Другим вопросом, требующим дальнейшего уточнения, являются существенные ограничения по спектральным свойствам излучения, генерируемого при накачке случайно-неоднородных флуоресцирующих сред. Несмотря на то, что явление существенного сужения спектра флуоресценции подобных систем при возрастании интенсивности накачки обычно интерпретируется как стохастическая лазерная генерация, обобщенные характеристики индуцированной эмиссии в подобных системах (в частности, так называемый β -фактор) существенно отличаются от аналогичных характеристик для традиционных лазерных систем резонаторного типа. Нахождение фундаментальных ограничений для процесса стимулированного излучения в подобных системах имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Также значительный интерес представляет установление макроскопических и микроскопических эффектов, оказывающих влияние на фотоиндуцированную проводимость низкоразмерных основе микро- и наноструктурированных систем на основе полупроводниковых и квазиметаллических частиц. В слоях плотноупакованных частиц с толщиной, сопоставимой с глубиной проникновения излучения, как правило, наблюдается существенно нелинейный отклик на внешние воздействия: температуру, электрическое поле, освещенность и т.д. Наиболее ощутимо подобные нелинейности проявляются в случае режимов макроскопического переноса зарядов по слоям, близким к порогу протекания (перколяции).

К подобным эффектам относится, например, частичная или полная компенсация внешнего электрического поля за счет возникновения локальных внутренних полей, обусловленных с локализацией подвижных фотоиндуцированных зарядов

на границах соседствующих частиц. Эта компенсация может приводить к частичному или полному подавлению дрейфовой составляющей тока через слой; основной вклад в макроскопическую проводимость слоя при этом будет оказывать диффузная составляющая переноса зарядов.

Таким образом, исследование различных кооперативных и резонансных эффектов при взаимодействии света с дисперсными микро- и наноструктурированными средами является значимым как с точки зрения уточнения фундаментальных аспектов подобных взаимодействий, так и для ряда приложений в современной оптике, оптоэлектронике, сенсорике, материаловедении и др.

Глава 2. Управление эффективной диэлектрической функцией полупроводниковых наночастиц при импульсно-периодической лазерной накачке: фундаментальные основы и возможные приложения

Развитие индустрии наносистем породило значительное количество теоретических и экспериментальных работ, направленных на разработку и практическое применение новых технологий синтеза и диагностики свойств подобных систем. Однако известных и создаваемых методов и подходов для исследования взаимодействий света с наноструктурированным веществом все ещё недостаточно для комплексных исследований оптических и электрических свойств микро- и наночастиц и обеспечения возможности их дифференциации применительно к возможным приложениям. В частности, представляют интерес исследования, связанные с анализом и управлением нелинейно-оптическими свойствами наноструктурированного вещества с целью обеспечения возможностей настройки его электрофизических и оптических характеристик и установления фундаментальных особенностей фотоиндуцированного переноса заряда в наночастицах.

В частности, одним из возможных подходов к решению подобных проблем может быть описанная в данной главе методика восстановления комплексной диэлектрической функции полупроводниковых наночастиц на основе экспериментальных данных, получаемых с использованием модифицированного метода z-сканирования с одновременной регистрацией релеевского рассеяния под углом 90 градусов к направлению распространения зондирующего излучения. Изменения эффективной диэлектрической функции наночастиц при импульсно-периодической накачке светом описываются с применением разработанной кинетической модели эволюции концентрации подвижных носителей заряда в наночастицах на примере частиц анатаза TiO_2 .

2.1. Электронные и оптические свойства TiO_2 анатаза как широкозонного полупроводника с непрямым межзонным переходом

Диоксид титана полиморфен и встречается в трех основных кристаллических формах. Существуют три формы, анатаз (октаэдрит), рутил и брукит, последний в природе встречается редко и, хотя эту форму и получают в лабораторных условиях, высокого научного интереса она не представляет.

Для синтеза наночастиц TiO_2 были разработаны различные методы, например, золь-гель [181,182], гидротермальные методы [183-185], сольвотермические [186,187] и сонохимические методы [188]. Хотя наночастицы TiO_2 были успешно получены с помощью этих методов, большинство наночастиц, синтезированных традиционными способами, являются преимущественно аморфными и/или имеют широкое распределение по размерам. Например, наночастицы TiO_2 , полученные из золь-геля, являются аморфными, и, как правило, требуется дальнейшее прокачивание, чтобы вызвать кристаллизацию. Плазменный синтез является хорошо известным традиционным методом для успешного получения нанокристаллических материалов и его использование для синтеза наночастиц TiO_2 позволяет достигать заданных интервалов требуемых размеров с высокой степенью однородности и без необходимости проведения дополнительных процедур.

Композиты с неупорядоченной структурой на основе наночастиц диоксида титана широко используются в биомедицинской оптике, лазерной физике, фотокаталитической химии, оптоэлектронике и фотонике [189-192].

Это прежде всего обусловлено высокой эффективностью рассеяния в УФ и видимой областях, низкой эффективностью рекомбинации мобильных носителей заряда из зоны проводимости в валентную зону и др.

Ширина запрещенной зоны из литературных данных для анатаза соответствует ≈ 3.2 эВ, рутила ≈ 3.0 эВ, брукита ≈ 3.3 эВ, что свидетельствует о том, что основная полоса поглощения находится в УФ области оптического спектра, а диоксид титана относится к классу широкозонных полупроводников. Кроме того, анатаз диоксида титана является типичным непрямозонным полупроводником,

характерный отсутствием флуоресценции и высокими значениями энергии Урбаха, лежащей в интервале от 0.1 до 0.3 эВ для подобных материалов.

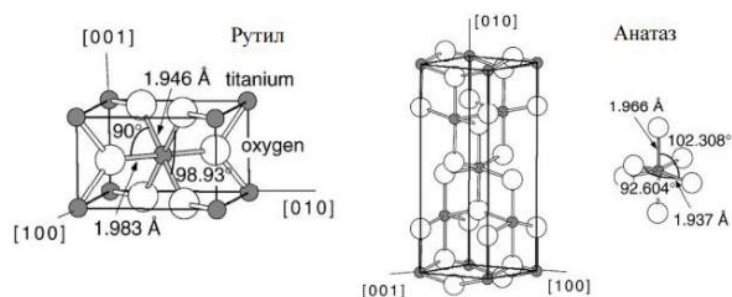


Рисунок 2.1 - Элементарная кристаллическая структура анатаза и рутила TiO_2 (заимствовано из [193]).

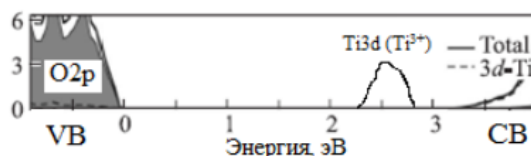


Рисунок 2.2 - Плотность электронных состояний TiO_2 . (заимствовано из [194]).

Кристалл анатаза показывает край экспоненциального поглощения, который намного менее крутой, чем у кристалла рутила. Это может быть связано с самозахватом экситонов, наличием большего количества дефектов и / или большей дисперсией в минимуме зоны проводимости в кристаллах анатаза.

Кроме того, анатаз диоксида титана является типичным непрямозонным полупроводником, с характерным отсутствием флуоресценции и высокими значениями энергии Урбаха, лежащей в интервале от 0.1 до 0.3 эВ для подобных материалов.

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. Высокая эффективность рассеяния частиц TiO_2 обусловлена их высоким показателем преломления в фундаментальной полосе поглощения и в видимом диапазоне. Дисперсные системы на основе наночастиц рутила или анатаза могут быть использованы как лазерные среды с неупорядоченной структурой [195-199].

В частности, на изолированных кластерах наночастиц диоксида титана был впервые получен эффект лазерной генерации со стохастической модуляцией добротности [200].

2.2. Модифицированный метод z-сканирования с одновременной регистрацией интенсивности рассеянного излучения как основа анализа нелинейных оптических и диэлектрических свойств наночастиц

В качестве экспериментальной платформы был применен метод z-сканирования с закрытой апертурой с одновременным измерением интенсивности рассеяния под углом 90° (рисунок 2.3). Метод z-сканирования предполагает измерение оптического пропускания исследуемого образца, перемещаемого вдоль оси сфокусированного лазерного пучка, в зависимости от расстояния образца до перетяжки пучка. В перетяжке достигается максимальное значение интенсивности зондирующего излучения, определяемое энергией лазерного импульса, его длительностью и диаметром пучка в перетяжке. В нашем случае измерение оптического пропускания производится одновременно с измерением интенсивности релеевского рассеяния света наночастицами под углом 90° к направлению распространения зондирующего пучка. С целью обеспечения максимальной эффективности рассеяния направление электрического поля в зондирующем пучке задано перпендикулярным к плоскости рассеяния, вдоль которой направлены волновые векторы зондирующего пучка и регистрируемого рассеянного излучения.

В роли исследуемых образцов использовали водные суспензии наночастиц диоксида титана (анатаза). Суспензии были приготовлены на основе продукта Sigma Aldrich № 637254 (сфероидальные частицы со средним диаметром ≤ 25 нм) в деионизированной воде. Массовая доля частиц в суспензии составляла 10^{-3} . Образец заполнялся в кварцевые кюветы толщиной 10 мм. В качестве источника излучения использовался импульсный YAG: Nd-лазер с преобразованием частоты (LS-2134 от компании Lotis III, рабочие длины волн 355 нм и 532 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 15 Гц, максимальная

энергия излучения импульса составляла 2 мДж на 355 нм и 8 мДж на 532 нм). Фокусировка лазерного луча обеспечивалась кварцевой линзой с $F=110$ мм; Перемещение вдоль оси пучка кюветы с образцом осуществлялось с помощью линейного однокоординатного позиционера Standa 8MT167-100 (продукция компании Standa). Энергия импульса прошедшего через кювету света, регистрировалась с помощью измерителя световой энергии Gentec Maestro с датчиком Gentec Q12MF1. Интенсивность рассеянного света измерялась через боковую стенку кюветы под углом 90 градусов к направлению распространения лазерного луча с помощью измерительного блока, состоящего из спектрометра Ocean Optics QE65000 и коллиматора Ocean Optics 74DA, закрепленного непосредственно на входной щели спектрометра. Такая компоновка обеспечивала сбор рассеянного света в узком угле и фокусировала его на входную щель спектрометра, который располагался на позиционере с кюветой. Расстояние между линзой коллиматора и зондируемым объемом внутри кюветы составляло примерно 6 мм. Перед измерениями экспериментальная установка была откалибрована, чтобы оценить среднюю интенсивность зондирующего света в центральной части зондируемого объема внутри кюветы для различных ее положений вдоль оси луча. Калибровка проводилась путем постепенного затенения луча острой кромкой, движущейся в боковом направлении, с одновременным измерением передаваемой энергии. Профили интенсивности для различных поперечных сечений сфокусированного пучка могут быть подогнаны с соответствующей точностью с помощью гауссовых распределений.

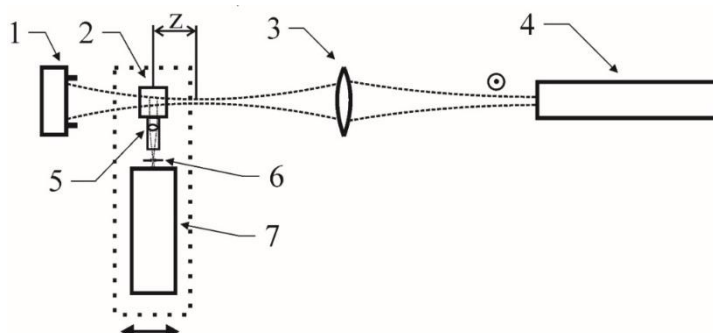


Рисунок 2.3 - Схема экспериментальной установки. 1 – измеритель Gentec Maestro с датчиком Q12MF1; 2 – кювета с образцом; 3 – кварцевая линза; 4 – лазер; 5 –

линзовый блок для фокусировки рассеянного излучения на щель спектрометра; 6 – входная щель спектрометра; 7 – спектрометр Ocean Optics QE65000. Элементы 2, 5, 6-7 расположены на платформе позиционера. Z – расстояние от центра кюветы до перетяжки пучка; символ \odot показывает направление поляризации пучка.

Измерения проводились следующим образом: кювета, помещенная в заданное положение по оси z , заполнялась исследуемой суспензией и зондировалась последовательностью импульсов с заданным числом импульсов. Оба блока детекторов (1 и 7 на рисунке 2.3) фиксировали сигналы, соответствующие последнему импульсу в последовательности. Время интегрирования спектрометра QE65000 устанавливали равным временному интервалу между последовательными импульсами. Синхронизация обеспечивалась с помощью программирования блоков управления детектора и лазера. После каждого независимого эксперимента исследуемая суспензия удалялась из кюветы, и кювета наполнялась «свежей» суспензией. Данная процедура позволила исключить влияние радиационной деградации образцов на получаемые результаты. Обновленные образцы зондировались 5 раз с заданным числом импульсов в последовательности определенном положении кюветы с последующим усреднением значений интенсивности проходящего и рассеянного света. После этого кювету переводили в новое положение с шагом 100 мкм.

Возникает резонный вопрос, насколько сильно трансляционная броуновская динамика и седиментация наночастиц анатаза могут влиять на результаты экспериментов с z -сканированием. Эти процессы определяют перенос обработанных лазером частиц из зоны перетяжки, а необработанных частиц в зону. Важно оценить коэффициент поступательной диффузии для частиц размером 25 нм в воде при комнатной температуре по формуле Эйнштейна-Стокса $D_t = kT / 6\pi r\eta$ (T - абсолютная температура, r - радиус частицы, η - динамическая вязкость жидкости). Полученное значение $\approx 1.75 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, время перемещения частицы из центральной части зоны перетяжки к ее

краю можно приблизительно оценить, как $\tau_d \approx r_w^2 / 4D_t \approx 3$ с (r_w - радиус перетяжки пучка). Наблюдаемые изменения оптических свойств зондируемых лазером частиц происходят при достаточно коротких временах лазерной обработки. Более того, проведенные оценки скорости седиментации показывают незначительный вклад этого процесса в перенос частиц между зоной перетяжки и окружающим пространством в ходе лазерной накачки. Таким образом, возможно с достаточной точностью рассматривать ансамбли обработанных лазером частиц как «замороженные» устойчивые системы.

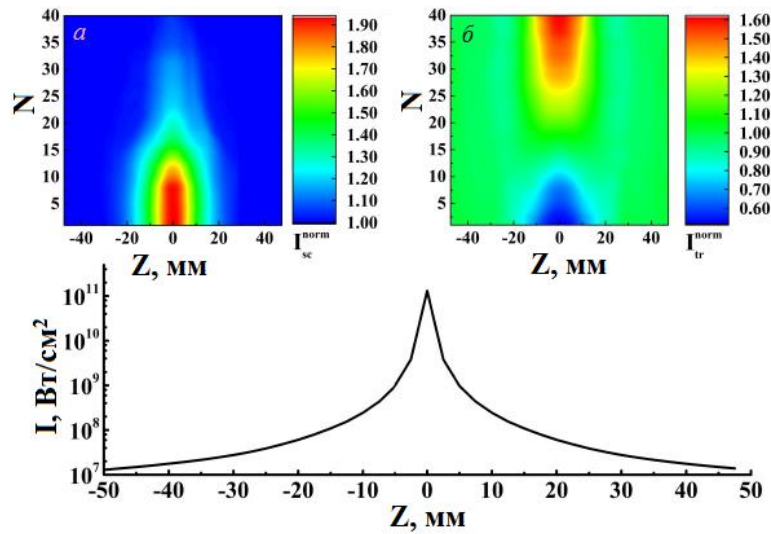


Рисунок 2.4 - 2D-графики нормированных значений интенсивности рассеяния $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ (а) и пропускания $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ (б) в зависимости от числа зондирующих импульсов N_p и положения кюветы относительно плоскости перетяжки z , а также калибровочная кривая $I_p = f(z)$. Длина волны излучения 355 нм. Длительность импульса 10 нс.

На рисунке 2.4 представлены экспериментальные данные для зондирующего света на длине волны 355 нм в виде 2D-графиков нормированной средней интенсивности прошедшего и рассеянного света для последнего импульса в последовательности в зависимости от положения кюветы и количества импульсов в последовательности и нормированы на значения интенсивностей, соответствующих линейному режиму воздействия (при отдалении образца от плоскости перетяжки). На рисунке 2.5 показаны нормированные значения

интенсивностей рассеяния $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и пропускания $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ в одноимпульсном воздействии на длине волны 532 нм. Увеличение количества импульсов не оказывает существенного влияния на изменение нормированных значений $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$, и как следствие на форму кривой.

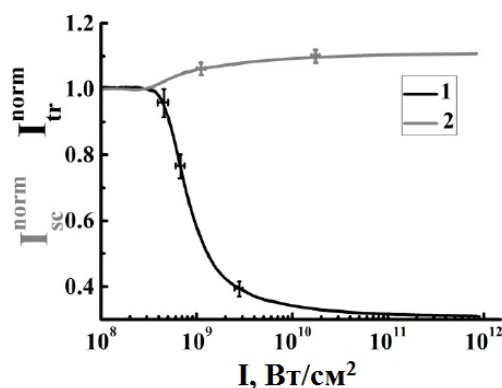


Рисунок 2.5 - Зависимости $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ от интенсивности накачки на длине волны 532 нм. Длительность импульса 10 нс. Показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

2.3. Управление эффективной диэлектрической функцией сфероидальных наночастиц TiO_2 анатаза при лазерной накачке вблизи края полосы фундаментального поглощения. Алгоритм восстановления комплексной эффективной диэлектрической функции релеевских наночастиц.

Полученные зависимости интерпретировались с использованием концепции эффективной системы рассеяния. В рамках этой концепции случайный ансамбль наночастиц диоксида титана с лазерной накачкой, на который воздействует последний импульс в последовательности, рассматривается как случайная система наночастиц без накачки, состоящая из определенного материала с определенными значениями действительной и мнимой частей диэлектрической функции на частоте света накачки. Данная эффективная система характеризуется такими же значениями среднего диаметра и объемной доли определенных частиц в окружающей среде, что и исследуемая система. Кроме того, эффективная система демонстрирует такое же поведение по рассеянию и пропусканию, что и

исследуемая система. Из этого следует вывод, что действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости для определенного материала зависят от интенсивности света накачки и длительности последовательности импульсов.

Таким образом, усредненные по ансамблю сечения рассеяния и поглощения конкретных сферических частиц можно представить, как [201]:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle &= \frac{k^4 v^2}{18\pi} \left| \tilde{\varepsilon}(I_p) - 1 \right|^2 \left[\frac{27}{\left\{ \tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) + 2 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p, N_p)} \right]; \\ \langle \sigma_{abs}(I_p, N_p) \rangle &= \frac{kv}{3} \left[\frac{27}{\left\{ \tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) + 2 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p, N_p)} \right] \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ - нормированные действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости частиц, на длине волны света накачки $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) = \varepsilon'(I_p, N_p) / \varepsilon'_0$; $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p) = \varepsilon''(I_p, N_p) / \varepsilon''_0$, где ε_0 - диэлектрическая проницаемость окружающей среды, v - средний объем частицы, а k - волновое число света накачки в окружающей среде.

Здесь k - волновое число излучения в матричной среде, v - средний объем частицы. Выражения (2.1) характеризуют фундаментальные особенности взаимодействия электромагнитного излучения с частицами, малыми по сравнению с длиной волны. К числу подобных особенностей относится прямо пропорциональная зависимость сечения поглощения от объема частицы и обратно пропорциональная зависимость от длины волны зондирующего излучения. В то же время, сечение рассеяния пропорционально квадрату объема и обратно пропорционально четвертой степени длины волны (релеевское рассеяние). Важно отметить также, что вследствие подобных зависимостей сечений рассеяния и поглощения от объема частицы и длины волны, при ненулевом значении мнимой части диэлектрической проницаемости для частиц с диаметром, меньшим

$k^{-1}\sqrt{36\tilde{\varepsilon}''/|\tilde{\varepsilon}'-1|^2}$, сечение поглощения будет превышать сечение рассеяния. Другой фундаментальной особенностью взаимодействия света со сферическими наночастицами, следующей из выражений (2.1), является резонансное усиление рассеяния и поглощения при значении действительной части диэлектрической проницаемости, удовлетворяющей условию Фрелиха: $\tilde{\varepsilon}' = -2\varepsilon_m$, где ε_m - диэлектрическая проницаемость матричной среды; эффективность подобного резонансного усиления ограничивается значением мнимой части диэлектрической проницаемости и уменьшается с ее увеличением.

Интенсивность рассеяния $I_{sc}(I_p, N_p)$ неупорядоченным ансамблем частиц пропорциональна $\langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle NI_p$, где N - число частиц в зондируемом рассеивающем объеме.

С другой стороны значения I_p и N могут быть выражены, как $I_p \approx E_p / S\tau_p$ и $N \sim \rho S$, где E_p и τ_p - энергия и длительность одиночного импульса, S - площадь поперечного сечения зондирующего луча в исследуемом объеме, а ρ - концентрация частиц. Таким образом, $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ зависит только от $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$. В пользу данного вывода свидетельствует наблюдаемое поведение нормированной интенсивности рассеянного излучения равной 1 при малых интенсивностях накачки (в областях $|z| \geq 20$ мм) и имеющей существенное увеличение в области перетяжки (рисунок 2.4). Используя выражения (2.1), представим нормированное значение интенсивности рассеянного излучения как:

$$I_{sc}^{norm}(I_p, N_p) = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}^{lin} \rangle} = \frac{\left[\left\{ \tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) - 1 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p, N_p) \right]}{\left[\left\{ \tilde{\varepsilon}'^{lin} - 1 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^{lin2} \right]} \times$$

$$\times \frac{\left[\left\{ \tilde{\varepsilon}'^{lin} + 2 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^{lin2} \right]}{\left[\left\{ \tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) + 2 \right\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p, N_p) \right]}, \quad (2.2)$$

где обозначение «lin» означает, что соответствующие значения удовлетворяют условию линейного поведения исследуемой системы. Введем параметр $\Phi(I_p, N_p)$ как:

$$\Phi(I_p, N_p) = I_{sc}^{norm}(I_p, N_p) \cdot \frac{[\tilde{\varepsilon}'^{lin} - 1]^2 + (\tilde{\varepsilon}''^{lin})^2}{[\tilde{\varepsilon}'^{lin} + 2]^2 + (\tilde{\varepsilon}''^{lin})^2} \quad (2.3)$$

Значение Φ^{lin} соответствует $I_{sc}^{norm} = 1$ и равно $= 0.567$ используя значения $\tilde{\varepsilon}'^{lin} = 9.67$ и $\tilde{\varepsilon}''^{lin} = 2.19$ для объемного анатаза при 355 нм, восстановленных из оптических констант показателя преломления n и поглощения k [202]. Используя этот параметр выведем уравнение для $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$:

$$\Phi(I_p, N_p) = \frac{[\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) - 1]^2 + (\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p))^2}{[\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) + 2]^2 + (\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p))^2} \quad (2.4)$$

Интенсивность прошедшего света, можно выразить с помощью обобщенного закона Бугера:

$$I_{tr}(I_p, N_p) \approx I_p \exp\left[-\rho d \left\{ \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle + \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle \right\}\right] \quad (2.5)$$

где d - толщина кюветы.

После преобразований уравнения (2.5), приходим к

$$\frac{\ln\{I_p / I_{tr}(I_p, N_p)\}}{\ln\{I_p^{lin} / I_{tr}^{lin}\}} = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}^{lin} \rangle} \cdot \frac{1 + \langle \sigma_{abs}(I_p, N_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle}{1 + \langle \sigma_{abs}^{lin} \rangle / \langle \sigma_{sc}^{lin} \rangle}. \quad (2.6)$$

с $\langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}^{lin} \rangle \approx I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и

$$\frac{\langle \sigma_{abs}(I_p, N_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p, N_p) \rangle} \approx \frac{6\pi}{k^3 V} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)}{[\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) - 1]^2 + \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)}$$

Используя оценку для $1 + \langle \sigma_{abs}^{lin} \rangle / \langle \sigma_{sc}^{lin} \rangle \approx 5.73$ и измеренное значение

$I_p^{lin} / I_{tr}^{lin} \approx 4.484$ для исследуемой системы можно ввести параметр $\Gamma(I_p, N_p)$,

определяемый как:

$$\Gamma(I_p, N_p) \approx 5.73 \left\{ \frac{\ln \left[4.484 / I_{tr}^{norm}(I_p, N_p) \right]}{1.501 I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)} \right\} - 1.$$

В итоге получаем следующее уравнение для $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$:

$$\Gamma(I_p, N_p) \approx 172.7 \frac{\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)}{\left[\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) - 1 \right]^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p, N_p)}. \quad (2.7)$$

Числовой коэффициент в правой части уравнения (2.7) определяется параметром $6\pi / k^3 v$ исследуемой системы на данной длине волны (числовые значения соответствуют 355 нм).

Система уравнений (2.4) и (2.7) со свободными членами в правой части, определяемыми измеренными значениями $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ можно решить численно, чтобы восстановить $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$. В работе использовался метод Ньютона для восстановления $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ проводился с использованием набора значений $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ для заданного количества импульсов N_p в последовательности.

2.4. Параметрическое представление восстановленных эффективных диэлектрических функций в форме диаграмм Коула-Коула.

В качестве результатов восстановления их демонстрации возможно применить диаграммную технику, впервые предложенную К. С. Коулом и Р. Х. Коулом [203]. Техника диаграмм основана на параметрическом представлении действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости исследуемого материала в координатной плоскости $(\tilde{\varepsilon}', \tilde{\varepsilon}'')$, широко применяющаяся для интерпретации диэлектрической проницаемости в области низких частот. Следовательно, этот схематический метод является одним из основных подходов в импедансной спектроскопии диэлектрических материалов в диапазоне частот от 10^2 до 10^{10} Гц, который используется для выявления механизмов диэлектрической

релаксации. Восстановление диаграмм Коула-Коула на частотах $10^{14} \div 10^{17}$ Гц из зависимостей $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ и $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ не широко используется для характеристики материалов в оптической области. Однако приложения этого подхода к некоторым объемным металлам в оптическом диапазоне представлены, например, в [201,204,205].

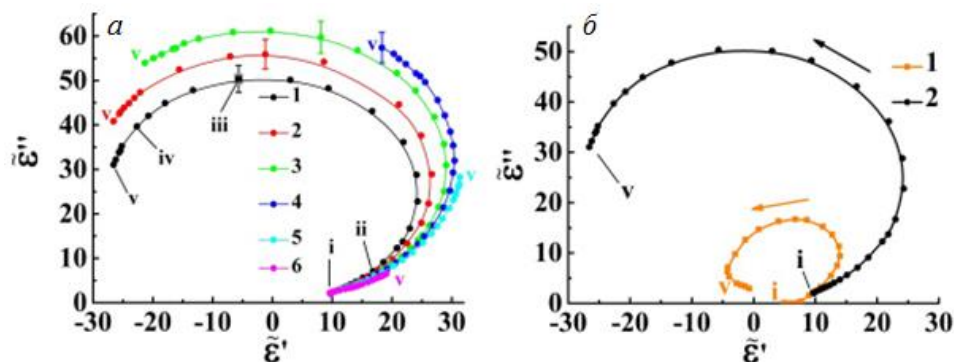


Рисунок 2.6 - Восстановленные диаграммы Коула-Коула для анатаза; *a* - семейство кривых, зависящих от интенсивности накачки, восстановленных из $I_{sc}^{norm}(I_p, N_p)$ и $I_{tr}^{norm}(I_p, N_p)$ для исследованных наночастиц анатаза в случае «коротких» длительностей последовательности импульсов накачки; длина волны света накачки 355 нм; интенсивности накачки: i - $1 \cdot 10^6$ Вт/см²; ii - $1 \cdot 10^8$ Вт/см²; iii - $1 \cdot 10^9$ Вт/см²; iv - $1 \cdot 10^{10}$ Вт/см²; v - $1 \cdot 10^{11}$ Вт/см²; последовательность импульсов N_p : 1 - 1; 2 - 4; 3 - 8; 4 - 10; 5 - 12; 6 - 16; выборочно показанные интервалы погрешностей соответствуют уровню значимости, равному 0,9; *b* - сравнение диаграммы зависимости фотонов от энергии (1) для объемного анатаза (линейный режим взаимодействия света с веществом) и диаграммы Коула-Коула (2), зависящей от интенсивности, для исследованных наночастиц анатаза (соответствует кривой 1 на рисунок 2.6 (a)); стрелки указывают на увеличение параметров (I_p и $h\nu$) изменяемые в интервале от 2,25 эВ (i) до 5,65 эВ (v).

На рисунке 2.6 (a) показано семейство восстановленных зависимых от интенсивности диаграмм Коула-Коула в случае малых длительностей последовательности импульсов накачки ($N_p \leq 16$) при $\lambda = 355$ нм. Для сравнения на рисунке 2.6 (b) представлена диаграмма Коула-Коула, зависящая от энергии

фотонов, восстановленная с использованием данных об оптических константах объемного анатаза [202]. Увеличение длительности последовательности импульсов приводит к резким изменениям формы зависимых от интенсивности диаграмм Коула-Коула, показанных на рисунке 2.7 (а). Эти изменения позволяют предположить, что нелинейное взаимодействие света с наночастицами анатаза в полосе фундаментального поглощения в основном определяется фундаментальными изменениями плотности локальных состояний носителей заряда в наночастицах. Предположительно, эти изменения связаны с обеднением основного состояния и захватом мобильных носителей заряда в зону проводимости и валентную зону. Другими словами, в этом случае скорость восходящих межзонных переходов и заселенность зоны проводимости при больших длительностях последовательности импульсов падают до малых значений, что соответствует «диэлектрическому» поведению накачиваемого материала.

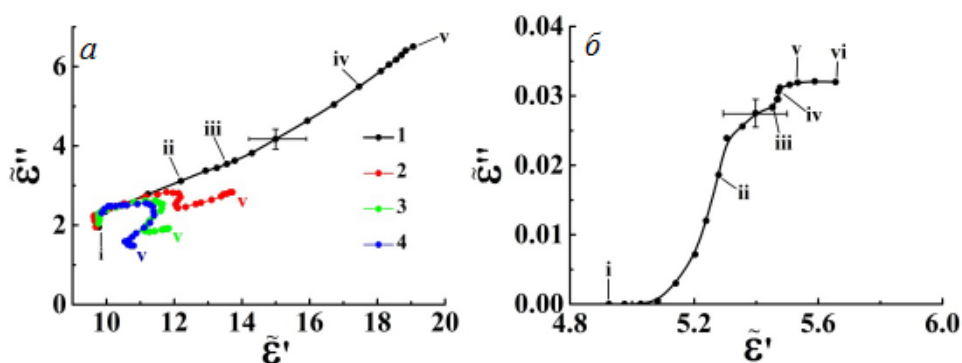


Рисунок 2.7 - (а) - аналогично рисунку 2.6 (а), в случае «большой» длительности последовательности импульсов; длительности последовательностей импульсов N_p : 1 - 16; 2 - 24; 3 - 31; 4 - 38; (б) - диаграмма Коула-Коула, зависящая от интенсивности накачки, для исследованных наночастиц анатаза при накачке одиночным импульсом на длине волны 532 нм; интенсивности накачки: i - $1 \cdot 10^6$ Вт/см²; ii - $1 \cdot 10^8$ Вт/см²; iii - $1 \cdot 10^9$ Вт/см²; iv - $1 \cdot 10^{10}$ Вт/см²; v - $1 \cdot 10^{11}$ Вт/см²; vi - $1 \cdot 10^{12}$ Вт/см²; выборочно показанные интервалы погрешностей соответствуют уровню значимости, равному 0,9.

Зависимости $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) = f\{\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)\}$, восстановленные для малых длительностей последовательности (рисунок 2.6 (а)), могут быть подогаданы с хорошей точностью в используемом диапазоне I_p с помощью открытых эллиптических линии. Подобное поведение свидетельствует о резонансном характере взаимодействия нанофазы анатаза с зондирующим светом. Полученные диаграммы Коула-Коула сравнивались с параметрическими зависимостями $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) = f\{\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)\}$ для одноосцилляторной лоренцевой модели диэлектрической функции (см., например, [201]):

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}' = 1 + \frac{\rho^2(1-\eta^2)}{(1-\eta^2)^2 + \mu^2\eta^2}; \\ \tilde{\varepsilon}'' = \frac{\rho^2\mu\eta}{(1-\eta^2)^2 + \mu^2\eta^2} \end{cases} \quad (2.8)$$

Здесь η, ρ, μ - частота электромагнитного поля ω , плазменная частота ω_p и параметр демпфирования γ модели Лоренца, нормированные на резонансную частоту ω_0 системы. Результаты такого сравнения представлены на рисунке 2.8 для различных значений ρ^2 / μ . Отметим, что диаграммы Коула-Коула для идеальной системы Лоренца во всем диапазоне $0 \leq \omega < \infty$ также открываются из-за различных асимптотических значений $\tilde{\varepsilon}'$ при $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$. На рисунке 2.8 показан эффект наложения диаграмм $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p) = \psi\{\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)\}$ восстанавливаемых из экспериментальных данных набора «лоренцевых» кривых, соответствующих изменению параметра ρ^2 / μ в диапазоне от 30 до 58. Эта интерпретация позволяет сделать вывод, что:

- каждая пара значений $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ однозначно связана с парой $\tilde{\varepsilon}'(\omega)$, $\tilde{\varepsilon}''(\omega)$, соответствующей диэлектрической проницаемости в идеальной системе Лоренца, рассчитанной для определенного значения параметра ρ^2 / μ ;

Поведение зависимостей $\tilde{\varepsilon}'' = \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}'' = \tilde{\varepsilon}''(\omega)$ приводит к выводу о существовании их аффинного подобия, допускающего возможность их взаимного преобразования $\eta(\omega), \rho(\omega), \mu(\omega) \leftrightarrow \eta(I_p, N_p), \rho(I_p, N_p), \mu(I_p, N_p)$, сводящегося к растяжению/сжатию и сдвигу отображающих линий. Из соответствия системы (2.8) соотношениям Крамерса-Кронига следует, что полученная из экспериментальных данных диэлектрическая функция $\tilde{\varepsilon}'' = \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ также удовлетворяет данным соотношениям. Из рисунка 2.8 следует, что значение ρ^2 / μ , при котором при заданной интенсивности накачки I_p имеет место решение системы:

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}'' = \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p) \\ \tilde{\varepsilon}'' = \tilde{\varepsilon}''(\omega) \end{cases} \quad (2.9)$$

возрастает с ростом I_p .

- поведение $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ при увеличении интенсивности света накачки в диапазоне $0 \leq N_p \leq 10$ можно интерпретировать в рамках модели Лоренца, в результате увеличения плазменной частоты (из-за роста концентрации подвижных носителей заряда в проводимости и валентной зоне), а также при уменьшении резонансной частоты. Действительная часть диэлектрической проницаемости модели Лоренца выражается как

$$\tilde{\varepsilon}'(\omega) = 1 + \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2) / \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2 \right], \quad \text{а} \quad \text{мнимая}$$

$$\tilde{\varepsilon}''(\omega) = \omega_p^2 \gamma \omega \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2 \right].$$

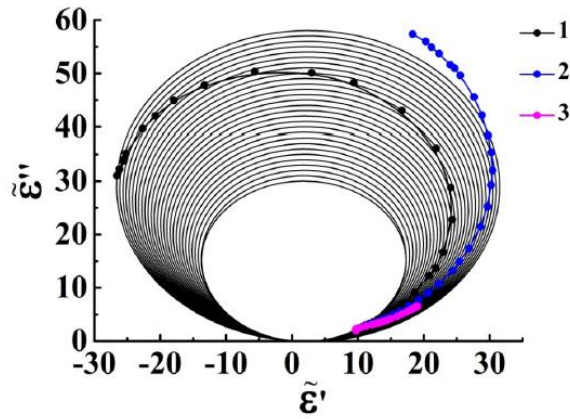


Рисунок 2.8 - Наложение восстановленных диаграмм Коула-Коула, зависящих от интенсивности и длительности импульсной последовательности (цветные кривые 1, 2, 3 с маркерами) на параметрические зависимости (2.8), соответствующие одноосцилляторной модели Лоренца (набор черных кривых). Цвет кривых 1-3 соответствует цветам, использованным в рисунке 2.6 (а).

Значения резонансной частоты, плазменной частоты и параметра демпфирования для объемного анатаза в отсутствие накачки можно оценить по зависимостям оптических констант от энергии фотонов [202] как $\omega_0 \approx 6.24 \cdot 10^{15}$ Гц, $\omega_p \approx 1.18 \cdot 10^{16}$ Гц, $\gamma \approx 1.32 \cdot 10^{15}$ Гц. Таким образом, в случае накачки исследуемой системы на длине волны 355 нм имеет место соотношение $(\omega_0^2 - \omega^2)^2 \ll \gamma^2 \omega^2$. Уменьшение $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ при одновременном увеличении мнимой части $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ для значений интенсивности накачки, превышающих $\approx 5 \cdot 10^8$ Вт / см², и малых значений N_p (см. рисунок 2.6 (а)) при увеличении плазменной частоты может быть обусловлена только убывающим членом $(\omega_0^2 - \omega^2)$.

Действительная часть $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$ накачиваемых частиц при $I_p \geq 9.2 \cdot 10^8$ Вт/см² принимает отрицательные значения. При $\tilde{\varepsilon}' = -2\varepsilon_m$ (условие Фрелиха для сферических наночастиц) возможно резонансное возбуждение коллективных колебаний носителей заряда (ЛППР), однако значительная мнимая часть $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ подавляет данное возбуждение.

На рисунке 2.9 показаны зависимости «избыточной» мнимой части эффективной диэлектрической функции от интенсивности накачки для различных длительностей последовательности импульсов.

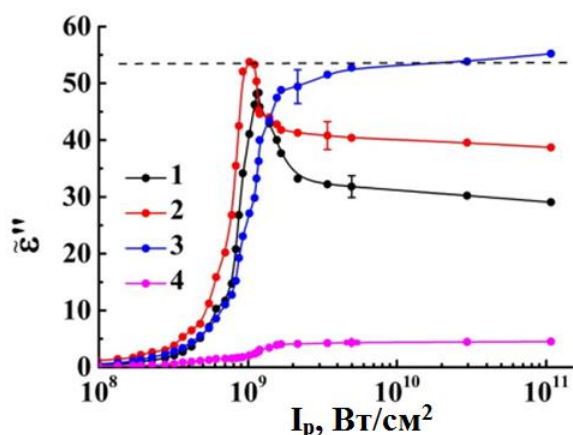


Рисунок 2.9 - Зависимости «избыточной» мнимой части эффективной диэлектрической функции от I_p для исследованных наночастиц анатаза. Длительности действующих импульсных последовательностей N_p : 1 - 1; 2-4; 3-10; 4-16; выборочно показанные интервалы погрешностей соответствуют уровню значимости, равному 0.9.

«Избыточная», или радиационно-индуцированная часть $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$ была введена как разница значений между восстановленной и невозмущенной мнимой части: $\tilde{\varepsilon}''_{excess}(I_p, N_p) = \tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p) - \tilde{\varepsilon}''(0, 0)$. Особенности восстановленных зависимостей $\tilde{\varepsilon}''_{excess}(I_p, N_p)$, выражающиеся в немонотонном поведении и появлении относительно узких пиков при малых длительностях последовательности импульсов ($N_p \leq 5-6$) можно рассматривать с точки зрения, оптической проводимости σ_{oc} от зависящей I_p , N_p для облученных лазером полупроводниковых материалов. Действительно, возможно $\tilde{\varepsilon}'' \approx \tilde{\varepsilon}''_{core} + \tilde{\varepsilon}''_{excess}$ с $\tilde{\varepsilon}''_{core} \ll \tilde{\varepsilon}''_{excess} \sim \sigma_{oc}$ в случае сильного межзонного перехода ($\tilde{\varepsilon}''_{core}$ - так называемая «основная» мнимая часть диэлектрической функции, не зависящая от условий излучения). С другой стороны, $\sigma_{oc} \sim P_{oc}$, где P_{oc} - количество избыточных мобильных носителей в объеме наночастицы. При малых длительностях

импульсных последовательностей P_{oc} растет с увеличением интенсивности накачки до значения, соответствующего условию $\eta = 1 (\omega = \omega_0)$ в рамках рассматриваемой модели Лоренца (восходящие ветви кривых 1, 2). Дальнейшее увеличение P_{oc} при больших интенсивностях накачки приведет к увеличению отклонения резонансной частоты на частоте накачки (нисходящие ветви). Отметим, что «критическое» значение превышения $\tilde{\epsilon}''_{excess}$, соответствующее условию $(\omega = \omega_0)$, примерно равно 53,5 (см. пунктирную линию на рисунке 2.9).

При больших длительностях импульсных последовательностей P_{oc} в исследуемых наночастицах имеет тенденцию к снижению (предположительно из-за эффектов обеднения основного состояния и захвата ловушками, описываемых в приложении А). Следовательно, действительная и мнимая части эффективной диэлектрической проницаемости постепенно приближаются к начальным значениям, характерным для необработанной системы (рисунок 2.7 (а)). «Критическую» длительность импульсной последовательности, соответствующую переходу от накопления избыточных мобильных носителей к их исчезновению в этом случае, можно оценить, как $N_p \approx 12$ (кривая 3 на рисунке 2.9). Очевидная невозможность достижения условия $\tilde{\epsilon}''_{core} \ll \tilde{\epsilon}''_{excess}$ при отсутствии межзонного перехода наглядно иллюстрируется сравнением рисунка 2.6 (а) и рисунка 2.7 (б).

2.5. Краткие выводы по главе.

Рассмотренные в данной главе методики анализа и интерпретации экспериментальных данных по нелинейному рассеянию и поглощению лазерного излучения наночастицами, представляются полезным дополнением к уже существующим экспериментальным методам определения характеристик взаимодействия света с дисперсными наносистемами. Применимость модели Лоренца для описания восстановленных зависящих от интенсивности эффективных диэлектрических функций наночастиц анатаза при различной

длительности последовательностей импульсов накачки кажется неожиданным подходом. Обычно для описания фотоиндуцированной проводимости в аналогичной системе применялись различные модификации модели Друде. Наблюдаемое «резонансное» поведение восстановленных эффективных диэлектрических функций предположительно может быть связано с сильной фононно-зарядовой связью в исследуемой системе. В совокупности с низкой эффективностью рекомбинации фотоиндуцированных зарядов и обилием объемных и поверхностных ловушек в наночастицах анатаза это приводит к медленному спаду фотоиндуцированной проводимости и постепенному истощению ансамбля потенциальных элементарных поглотителей излучения накачки (подробнее рассмотреному в приложении А). Эти особенности не противоречат хорошо известному свойству нанофазы анатаза как материала с чрезвычайно высокой фотокаталитической активностью. С другой стороны, проведенные оценки влияния трансляционной броуновской динамики и седиментации, а также возможность возникновения паровой оболочки вокруг сферических наночастиц анатаза, вследствие температурных воздействий при лазерной накачке демонстрируют незначительный вклад на экспериментальные результаты и представляют возможность рассмотрения пробного зондируемого объема суспензии, как отдельную «замороженную» систему, зависящую от интенсивности лазерной накачки и длительности последовательности импульсов.

Материалы, представленные в данной главе, были опубликованы в работах:

1. Gubanov A.S. et al. Non-linear optical properties of nanostructured titanium nitride under high-power laser pumping in the fundamental absorption band / Gubanov A.S., Volchkov S.S., Kochkurov L.A., Zimnyakov D.A. // SPIE Proceedings, 2021. – V. 11846. – p. 118460C.
2. Volchkov S., Kochkurov L., Zimnyakov D. Effective dielectric functions of the tungsten and tungsten oxide particles under high power laser pumping //2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – IEEE, 2020. – pp. 1-5.

3. Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Volchkov S.S. Effective dielectric function of laser-pumped anatase nanoparticles: influence of free carriers trapping and depletion of valence band //Optics express. – 2018. – V. 26. – №. 25. – pp. 32941-32957.
4. Zimnyakov D.A. et al. Parametric presentation of dielectric function of laser pumped wide-zone semiconductor material: Does this function satisfy the Kramers-Kronig relations? / Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Volchkov S.S. // SPIE Proceedings, 2018. – V. 10717. – p. 107171E.
5. Volchkov S.S., Yuvchenko S.A., Zimnyakov D.A. The improved z-scan technique: potentialities of the additional right-angle scattering channel and the input polarization control //SPIE Proceedings, 2018. – V. 10717. – p. 107170G.
6. Волчков С.С., Кочкуров Л.А., Зимняков Д.А. Эффективная диэлектрическая функция полупроводниковых частиц в условиях интенсивной лазерной накачки //Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020). – 2020. – С. 713-719.
7. Волчков С.С., Ювченко С.А., Зимняков Д.А. Цифровая обработка сигналов в диагностике дисперсных систем на основе наночастиц дисилицида молибдена //Проблемы управления, обработки и передачи информации (УОПИ-2018). – 2019. – С. 171-174.
8. Volchkov S.S., Yuvchenko S.A., Zimnyakov D.A. Nonlinear optical properties of semiconductor dispersed nanosystems based on silicides and oxides in the fundamental absorption band: Cole-Cole diagrams //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – pp. 416-416.
9. Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Volchkov S.S. Modulation of the Effective Dielectric Function of Nanoparticles under Laser Pumping //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – pp. 376-376.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программа моделирования эволюции фотопроводимости в дисперсных наносистемах» № 2020612636. 07.02.2020. /Волчков С.С., Зимняков Д.А., Кочкуров Л.А.

Глава 3. Фундаментальные особенности флуоресцентного отклика наноструктурированных дисперсных сред при интенсивной лазерной накачке вблизи пика поглощения флуорофора

3.1. Перенос флуоресценции в многократно рассеивающих слоях случайно-неоднородных сред при интенсивной лазерной накачке

Схема установки для исследования флуоресцентного отклика случайно-неоднородных слоев при лазерной накачке приведена на рисунке 3.1.

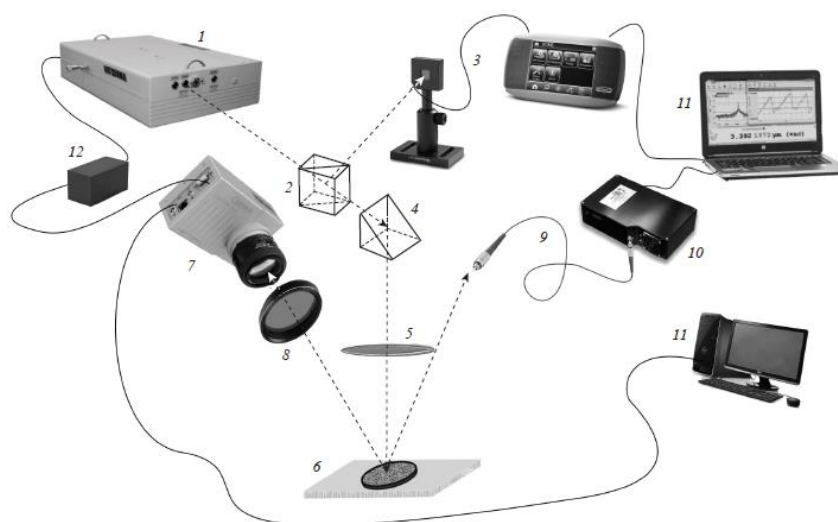


Рисунок 3.1 - Схема экспериментальной установки: 1- лазер, 2 – светоделитель; 3 – измеритель энергии лазерного излучения; 4 – поворотная призма; 5 – собирающая линза; 6 – контейнер с образцом; 7 – КМОП камера; 8 – фильтр, блокирующий излучение накачки; 9 – волоконно-оптический патчкорд; 10 – спектрометр; 11 – ПК; 12 – блок синхронизации КМОП камеры и лазера.

В качестве исследуемых образцов использовались слои плотноупакованных частиц SiO_2 и TiO_2 , насыщенные водным раствором родамина 6Ж. Накачка осуществлялась импульсным излучением с $\lambda = 532$ нм и длительностью импульсов $\tau_i = 10$ нс. Источником излучения служил лазер Lotis ТП-2145-ОРО, энергия импульсов E_i на поверхности образцов варьировалась от 0.04 до 20 мДж и определялась с помощью измерителя Gentec Maestro. Лазерный пучок проходил

через собирающую линзу с фокусным расстоянием 150 мм и попадал на образец, расположенный на расстоянии 70 мм от перетяжки пучка. Диаметр зоны накачки d_p составлял ~ 1.14 мм. Исследовались зависимости размеров зон флуоресцентного отклика на поверхности образцов от интенсивности накачки $I_p \approx 4E_i / (\pi d_p^2 \tau_i)$; изображения зон регистрировались с помощью КМОП камеры Optronis – Cam Record CR3000x2 с макроскопической оптикой на основе объектива Tamron. Для отсечки излучения накачки перед объективом располагался фильтр ОС-13.

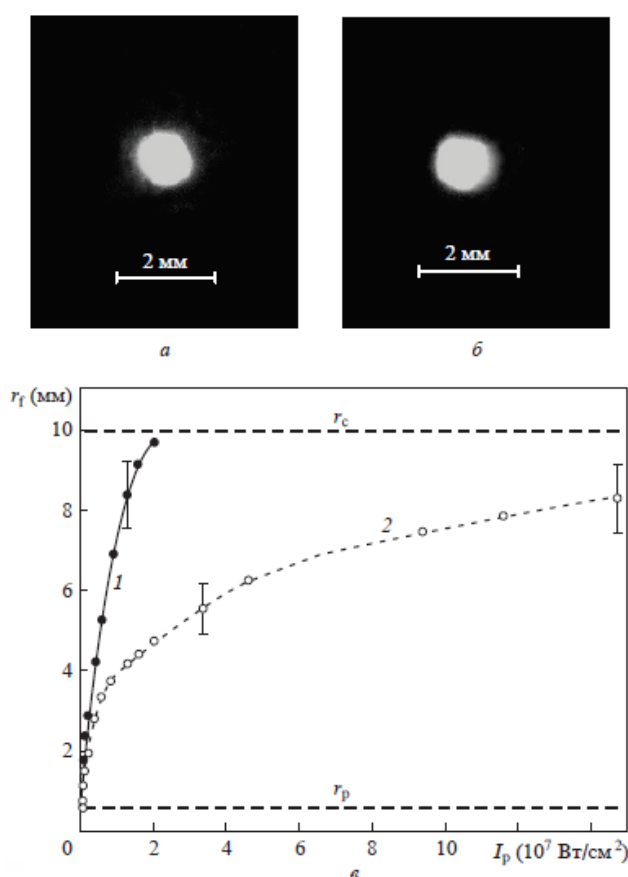


Рисунок 3.2 - Изображения зон флуоресцентного отклика при интенсивности излучения накачки $I_p = 4.5 \times 10^5$ Вт/см² для слоев SiO₂ (а) и TiO₂ (б), а также зависимости радиуса зоны флуоресцентного отклика от интенсивности накачки для слоев SiO₂ (1) и TiO₂ (2) (в). Доверительные интервалы на рисунке 3.2 в, соответствуют уровню значимости 0.9 и характеризуют разброс значений от

образца к образцу для серии из пяти измерений, а горизонтальные штриховые линии соответствуют радиусу области накачки r_p и радиусу контейнера r_c .

На рисунке 3.2, *а*, *б* приведены примеры изображений регистрируемых зон отклика. Регистрация изображений проводилась при однократном воздействии лазерных импульсов на образцы в режиме синхронизации записи кадра с импульсом лазера (с требуемой задержкой). Оценка размеров зон выполнялась следующим образом: пороговое значение интенсивности флуоресцентного отклика, соответствующее границе зоны, принималось равным утроенному значению интенсивности, регистрируемой вдали от зоны отклика. Затем зона оконтуривалась с последующим подсчетом числа пикселей внутри контура. Радиус зоны отклика при заданной интенсивности накачки выведем как: $r_f \approx \sqrt{N_p S_p / \pi}$, где N_p – число пикселей в пределах оконтуренной области, а S_p – площадь, перекрываемая одним пикселем.

На рисунке 3.2 *в* приведены зависимости r_f от I_p для исследованных образцов. В экспериментах регистрировались также спектры флуоресценции образцов в зависимости от I_p с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 с волоконно-оптическим патчкордом P200-2-UV-VIS. С целью обеспечения оптимальных условий регистрации флуоресценции входной торец патчкорда располагался на расстоянии $z_f = 45$ мм от поверхности образца, удовлетворяющем условию $z_f \approx r_c / NA$ (r_c – радиус контейнера с образцом, $NA \approx 0.22$ – числовая апертура патчкорда). Регистрация спектров флуоресценции проводилась при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения на образцы с частотой 10 Гц. На рисунке 3.3 представлены спектры флуоресценции $I_f(\lambda)$ образцов (рисунок 3.3 *а*, *б*) и раствора родамина 6Ж (рисунок 3.3 *в*). Раствор красителя в закрытой кювете толщиной 1 мм располагался в области нахождения исследуемых образцов.

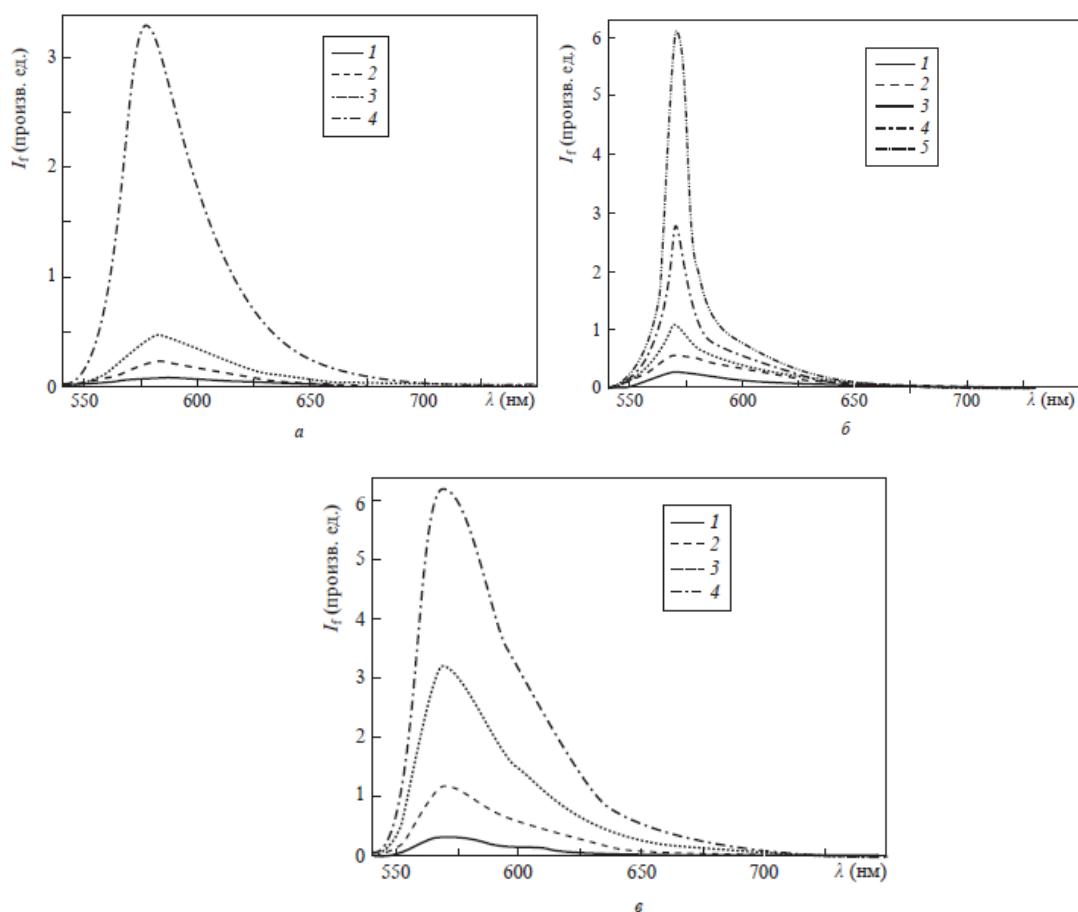


Рисунок 3.3 - Спектры флуоресценции исследуемых образцов при возбуждении на $\lambda=532$ нм для слоя SiO₂ с раствором родамина 6Ж при $I_p = 5.88 \times 10^6$ (1), 1.37×10^7 (2), 2.65×10^7 (3) и 1.96×10^8 Вт/см² (4) (а), слоя TiO₂ с раствором родамина 6Ж при $I_p = 2.94 \times 10^6$ (1), 5.88×10^6 (2), 1.37×10^7 (3), 2.65×10^7 (4) и 3.92×10^7 Вт/см² (5) (б), а также раствора родамина 6Ж при $I_p = 1.18 \times 10^6$ (1), 2.45×10^6 (2), 4.41×10^6 (3) и 1.08×10^7 Вт/см² (4) (в).

Характерной особенностью является переход к режиму стохастической лазерной генерации для образцов на основе наночастиц TiO₂, проявляющийся в уменьшении полуширины спектра флуоресценции $\Delta\lambda_{0.5}$ при возрастании I_p (рисунок 3.4). Порог генерации, определенный для образцов TiO₂ по положению точки перегиба зависимости $\Delta\lambda_{0.5} = f(I_p)$, составил $\sim 8.42 \times 10^6$ Вт/см² (рисунок 3.4, кривая 1). Для образцов на основе наночастиц SiO₂ переход к режиму

генерации отсутствует вплоть до $I_p \approx 2.2 \cdot 10^8$ Вт/см², а сужение спектра незначительно по сравнению с образцами TiO₂.

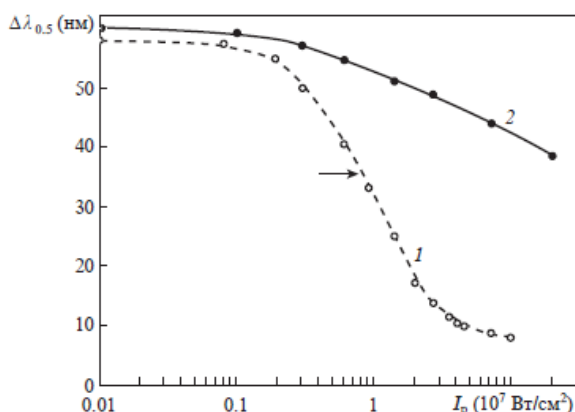


Рисунок 3.4 - Зависимости полуширины спектров флуоресценции для слоев SiO₂ (1) и TiO₂ (2) от интенсивности излучения накачки. Стрелкой указан порог лазерной генерации для слоев TiO₂.

Принципиальным является определение толщины L и оптических параметров (транспортная длина l^* распространения излучения, параметр анизотропии рассеяния g и эффективный показатель преломления n_{eff} (см., напр., [206])) исследуемых образцов для длины волны излучения накачки и в интервале длин волн флуоресцентного отклика. Образцы были приготовлены в металлических контейнерах в форме шайб высотой 1 мм с внутренним диаметром 20 мм, фиксируемых на стеклянных подложках толщиной 1 мм. Контейнеры заполнялись порошками TiO₂ и SiO₂ (продукт № 637254 от Sigma Aldrich, полидисперсные наночастицы TiO₂ (в модификации анатаз) со средним размером $d_{TiO_2} \leq 25$ нм и насыпной плотностью ~ 0.05 г/см³ и продукт № 637238 от Sigma Aldrich, полидисперсные наночастицы SiO₂ с размером $d_{SiO_2} \leq 20$ нм и насыпной плотностью ~ 0.011 г/см³), после чего слои частиц уплотнялись и насыщались водным раствором родамина 6Ж (объем раствора для одного контейнера составлял 100 мкл). Толщина слоев после усадки при насыщении раствором измерялась с помощью оптического когерентного томографа Thorlabs OSC1300SS. Среднее значение L составляло 770 ± 24 мкм для образцов TiO₂ и 820 ± 26 мкм для образцов SiO₂. Разброс значений L по поверхности слоев не

превышал $\pm 4\%$. Волюмометрические измерения показали, что объемная доля f частиц в слоях равна ~ 0.2 для образцов TiO_2 и ~ 0.1 для образцов SiO_2 . По аналогичной методике были изготовлены насыщенные дистиллированной водой тестовые образцы TiO_2 и SiO_2 , для которых с использованием интегрирующей сферы Thorlabs IS236A, спектрометра Ocean Optics QE65000 и источника широкополосного излучения на основе галогеновой лампы получены спектры диффузного пропускания в интервале длин волн 500 – 800 нм (методики измерения образцов и спектров диффузного пропускания подробнее изложена в параграфе 3.2)

Исходя из значений f и d_r , были проведены оценки величин g и n_{eff} на основе модели эффективной среды в приближении когерентного потенциала [207, 208]. Установлено, что обе исследуемые системы характеризуются малыми значениями параметра анизотропии ($g < 0.2$), т. е. характер рассеяния излучения близок к изотропному. Эффективные показатели преломления для насыщенных жидкостью образцов TiO_2 и SiO_2 составили соответственно ~ 1.55 и ~ 1.38 . По полученным спектрам диффузного пропускания с использованием инверсного метода Монте-Карло (МК) для исследуемых образцов были оценены значения l^* для длины волны излучения накачки и длины волны, соответствующей максимуму флуоресцентного отклика ($\lambda \approx 570$ нм): $l_{532}^* \approx 500$ мкм, $l_{570}^* \approx 550$ мкм для образца SiO_2 и $l_{532}^* \approx 2.5$ мкм и $l_{570}^* \approx 4.0$ мкм для образца TiO_2 . Столь существенные различия обусловлены большими значениями фактора эффективности рассеяния для наночастиц TiO_2 по сравнению с наночастицами SiO_2 . Для используемого раствора родамина 6Ж с молярной концентрацией $\sim 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л был измерен показатель поглощения на длине волны излучения накачки (~ 1.74 мм $^{-1}$).

Дальнейший анализ экспериментальных данных основан на сопоставлении с данными, полученными в рамках разработанной феноменологической модели переноса флуоресцентного излучения в многократно рассеивающих случайно-неоднородных средах с помощью метода Монте-Карло (МК), подробнее

описанной в приложении Б. Кроме того, в приложении Б также рассмотрено определение эффективного сечения эмиссии флуоресценции лазерного красителя родамина 6Ж и проведены оценки критического размера плотноупакованных наночастиц анатаза диоксида титана и диоксида кремния, допированных родамином 6Ж для возникновения в них стохастической лазерной генерации.

На рисунке 3.5 нормированные модельные зависимости $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$ при $\mu_a = 0$ сопоставлены с нормированными экспериментальными значениями радиуса зоны отклика в зависимости от I_p (рисунок 3.2 в). Нормировка проводилась следующим образом: $\tilde{r}_f = r_f / r_p$, $\tilde{I}_p = I_p / I_p(r_f = r_p)$, где $I_p(r_f = r_p)$ – значение интенсивности излучения накачки, при котором радиус флуоресцентной зоны r_f равен радиусу области накачки r_p .

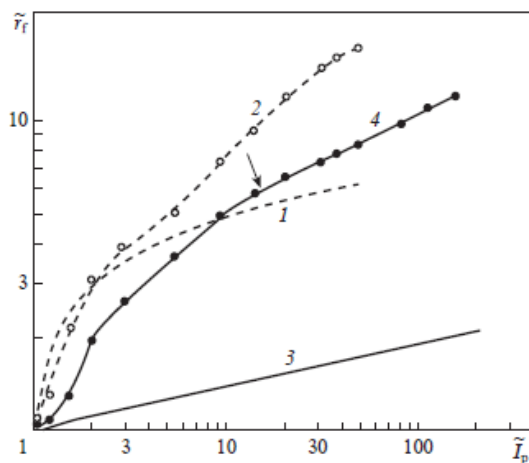


Рисунок 3.5 - Модельные (1, 3) и экспериментальные (2, 4) зависимости нормированного радиуса зоны флуоресцентного отклика от нормированной интенсивности излучения накачки для слоев SiO_2 (1, 2) и TiO_2 (3, 4). Для зависимости 4 стрелкой указан порог стохастической лазерной генерации в исследуемых слоях TiO_2 .

Сопоставление модельных и экспериментальных данных о влиянии I_p на r_f позволяет сделать вывод о существенном влиянии отрицательного поглощения (усиления) флуоресценции в исследуемых слоях даже при интенсивностях накачки ниже пороговой для стохастической лазерной генерации. Это

проявляется в бóльших по сравнению с модельными системами скоростях увеличения \tilde{r}_f при возрастании \tilde{I}_p для исследуемых образцов, в особенности для слоев TiO_2 . Усиление спонтанной и вынужденной (вблизи и выше порога генерации) флуоресценции должно приводить к возрастанию вклада парциальных составляющих светового поля с длинами s , существенно превышающими толщину слоев. Эти составляющие диффузно распространяются в слоях на расстояния, многократно превышающие размер области накачки.

Отметим, что расхождения модельных зависимостей $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$ и зависимостей, полученных на основе экспериментальных данных (рисунок 3.5), хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте особенностями поведения спектральных характеристик флуоресцентного отклика ($\Delta\lambda_{0.5}$, рисунок 3.4 и Ω_{\max} , рисунок Б4) при увеличении I_p . Для слоев TiO_2 модельные и полученные из экспериментальных данных значения \tilde{r}_f сопоставимы только в узком интервале значений \tilde{I}_p вблизи 1. По мере увеличения интенсивности излучения накачки расхождение между ними быстро увеличивается, что коррелирует с уменьшением $\Delta\lambda_{0.5}$ и возрастанием Ω_{\max} . В случае же слоев SiO_2 существенное расхождение между модельными и экспериментальными значениями \tilde{r}_f начинается при $\tilde{I}_p \geq 6-7$. При этом также имеют место увеличение скорости уменьшения $\Delta\lambda_{0.5}$ и небольшое увеличение Ω_{\max} .

3.2. Ограничивающая роль спекл-модуляции светового поля лазерной накачки для флуоресцентного отклика многократно-рассеивающих случайно-неоднородных сред (на примере систем «плотнупакованные наночастицы анатаза – родамин 6Ж»)

В данном разделе представлены результаты исследований образцов, представляющих собой слои плотно упакованных частиц титана (анатаза), насыщенных водным раствором красителя родамина 6Ж. Первая группа образцов

была приготовлена с использованием полидисперсного порошка анатаза (продукт №637254 от Sigma Aldrich Inc., средний размер частиц составлял менее 25 нм); вторая группа была изготовлена на основе более крупнозернистого порошка анатаза с неспецифицируемым средним размером частиц (продукт №10122392 от Fisher Scientific UK Ltd). Исследуемые образцы изготовлены описанным выше способом (порошки были помещены в открытые цилиндрические контейнеры с высотой 2 мм и внутренним диаметром 20 мм со стеклянным дном для получения слоев с малой вариацией толщины вдоль всей площади). Перед началом исследований спрессованные слои были предварительно охарактеризованы в насыщенном водой состоянии без добавления красителя с помощью оптического когерентного томографа (ОКТ, модель Thorlabs OSC 1300SS); также были проведены измерения диффузного пропускания слоев в спектральном диапазоне от 500 нм до 750 нм. ОКТ исследование проводилось с целью оценки средней толщины образцов и вариаций толщины вдоль всей площади образца. Было получено, что среднее значение толщины водонасыщенных слоев, приготовленных с использованием продукта №1 составило $L \approx 940 \pm 38$ мкм. Аналогично, для второго типа образца значение средней толщины составило $L \approx 830 \pm 33$ мкм. Для обеих групп образцов, вариации толщины δL вдоль площади образца не превышали 5% от средней толщины образца. В сочетании с масс-объемными измерениями в течение процесса приготовления образцов, ОКТ-контроль позволил оценить объемные доли твердой фазы (частиц) в приготовленных образцах. Причиной использования дистиллированной воды вместо раствора красителей для измерения диффузного пропускания образцов является необходимость исключения влияния флуоресценции образца на полученные спектры диффузного пропускания. Стоит отметить, что показатель преломления раствора красителя для используемой концентрации родамина 6Ж несущественно отличается в сравнении с таковым у дистиллированной воды. Кроме того, как показано ниже, значение l^* для исследуемых образцов оказывается намного меньше, чем ожидаемая длина поглощения l_a лазерного

излучения в растворе Р6Ж. Данные обстоятельства дают возможность распространить полученные результаты для водонасыщенных образцов на случай с образцами аналогичной морфологии, насыщенных растворами красителя.

Измерения функции диффузного пропускания $T_d(\lambda)$ водонасыщенных слоев порошка проводились сквозь прозрачную нижнюю грань контейнеров с использованием широкополосного источника света (Ocean Optics HL-2000) и интегрирующей сферы (Thorlabs IS 236A-4), соединенной с портативным спектрометром (Ocean Optics QE65000) волоконно-оптическим патч-кордом (Ocean Optics P200-5-UV-VIS). После тщательной калибровки, значения функции $T_d(\lambda)$ на длинах волн 532 нм (длина волны лазерного излучения, используемого в процессе накачки) и 570 нм (длина волны в окрестности максимума интенсивности флуоресценции) были использованы для восстановления средней транспортной длины l^* . Полученные значения $T_d(\lambda)$ были равны $\approx (6.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ на длине волны $\lambda=532$ нм и $\approx (7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ на длине волны $\lambda=570$ нм для образцов из первой группы; $\approx (2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ на длине волны $\lambda=532$ нм и $\approx (2.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ на длине волны $\lambda=570$ нм для образцов из второй группы.

Функция диффузного пропускания слоя со случайной структурой может быть записана в виде (см, например, [209, 210])

$$T_d(\lambda) \approx \frac{\{1 + Z_1(\lambda)\} l^*(\lambda)}{L + \{Z_1(\lambda) + Z_2(\lambda)\} l^*(\lambda)} \quad (3.1)$$

где $Z_1(\lambda), Z_2(\lambda)$ – безразмерные параметры (нормированные длины экстраполяции), определяемые значениями коэффициентов отражения верхней и нижней границ слоя. В свою очередь, нормированные длины экстраполяции определяются отношениями показателей преломления слоя и окружающей среды (свободное пространство в случае верхней границы и стекло в случае нижней). Эффективные показатели преломления слоев n_{eff} оценивались для образцов с

использованием модели эффективной среды Максвелла Гарнета (М-Г) [211]. Это было сделано исходя из следующих причин:

- оба компонента систем (вода и частицы анатаза) являются слабо поглощающими в исследуемом спектральном интервале;
- ожидается, что характерные размеры структурных неоднородностей в исследуемых слоях будут значительно меньше используемых длин волн; это соответствует так называемому низкочастотному пределу, при котором различия между моделью М-Г и более сложными моделями, применяемыми для крупных частиц, являются несущественными. Результаты характеристики образцов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Параметры образцов, восстановленные из экспериментальных данных

Образец №	Средняя толщина, мкм	Объемная доля частиц	Транспортная длина свободного пробега, мкм		Эффективный показатель преломления
			532 нм	570 нм	
1	940±38	0.22±0.02	2.50±0.20	2.85±0.02	1.54±0.03
2	830±33	0.28±0.02	0.89±0.08	0.97±0.08	1.59±0.03

Для приготовления раствора красителя использовался очищенный РБЖ. На первом этапе очистки $2.1 \cdot 10^{-3}$ моль водного раствора чистого красителя (продукт №160027 от компании АО Лен Реактив; аналитический реагент) смешивался с одним молем раствора гидрата натрия для отделения тяжелых металлических примесей. После фильтрования смесь обрабатывалась сильной соляной кислотой для кристаллизации красителя в течение 7-10 дней. Процесс очистки повторялся 4 раза; как результат, выход флуоресценции существенно вырос по сравнению с необработанным красителем. В конечном итоге очищенный краситель использовался для приготовления водного раствора с молярной концентрацией $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль. Слои частиц в контейнерах были тщательно пропитаны раствором красителя аналогично процедуре, применяемой для измерения диффузного пропускания.

Были получены спектры флуоресценции приготовленных образцов при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения на длине волны 532 нм. Схема установки была аналогична используемой в параграфе 3.1 (рисунок 3.1) и традиционно применяется в многочисленных исследованиях стохастической лазерной генерации, начиная с оригинальной работы Лаванди [212]. Отличием от установки, используемой в параграфе 3.1, является отсутствие быстродействующей камеры Cam Record с объективом Tamron и блока синхронизации камеры с лазером.

На рисунке 3.6 *а* показаны примеры типичных спектров флуоресценции, полученных в случаях малой (1) и большой (2) интенсивности накачки. Энергия импульсов E_i варьировалась в диапазоне от 0.08 мДж до 7.5 мДж. Зависимости полуширины спектрального контура флуоресценции в зависимости от интенсивности накачки для образцов №№ 1 и 2 продемонстрирована на рисунке 3.6 *б*. Данные формы спектра $\Delta\lambda_{em}(I_{p,exp})$ являются довольно типичными для большинства систем со случайной лазерной генерацией; несмотря на существенную разницу в значениях I^* (см. таблицу 3.1), пороговые интенсивности в данном случае отличаются несущественно ($I_{th} \approx 9.2 \times 10^6$ Вт/см² для образца № 1 и $I_{th} \approx 7.1 \times 10^6$ Вт/см² для образца № 2). Стоит также отметить несущественную разницу ширины спектра флуоресценции обоих образцов при значениях интенсивности накачки значительно выше пороговой.

Снижение концентрации красителя приводит к резкому увеличению порогового значения интенсивности накачки для исследуемых образцов; в частности, кривая (3) на рисунке 3.6 *б*, которая была получена для образца № 1, пропитанного $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль раствора красителя демонстрирует более чем десятикратное увеличение пороговой интенсивности накачки I_{th} . При меньших значениях концентрации РБЖ пороговое значение не может быть достигнуто даже для интенсивностей накачки, приближающихся к радиационной прочности образцов.

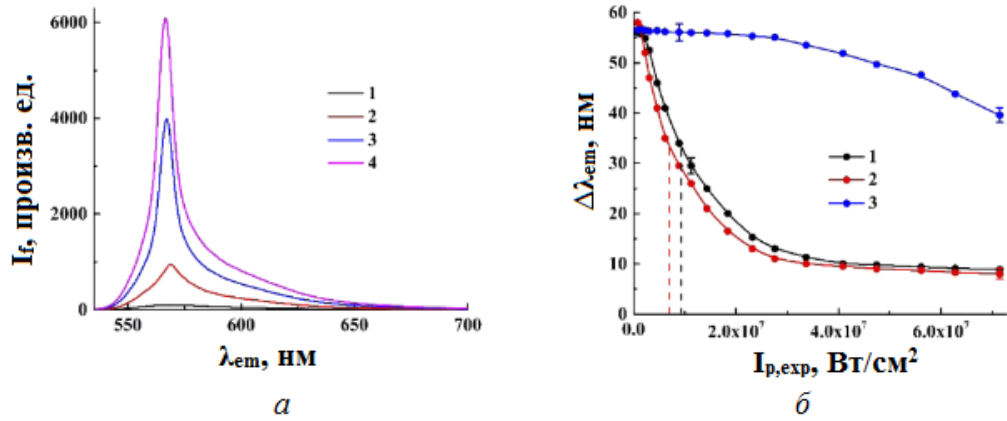


Рисунок 3.6 *a* - типичный пример сглаженных спектров флуоресценции $I_f(\lambda_{em})$, полученных при различных значениях интенсивности накачки $I_{p,exp}$. Накачиваемый образец № 2. 1 – $I_{p,exp} \approx 3.06 \times 10^6$ Вт/см²; 2 – $I_{p,exp} \approx 1.43 \times 10^7$ Вт/см²; 3 – $I_{p,exp} \approx 4.08 \times 10^7$ Вт/см²; 4 – $I_{p,exp} \approx 7.14 \times 10^7$ Вт/см²; *б* - спектры флуоресценции исследуемых образцов в зависимости от интенсивности накачки. 1 – образец №1 с раствором Р6Ж в количестве 3.4×10^{-3} моль; 2 – образец №2 с раствором Р6Ж в количестве 3.4×10^{-3} моль; 1 – образец №1 с раствором Р6Ж в количестве 1.7×10^{-3} моль. Вертикальные пунктирные линии показывают пороговые значения интенсивности накачки ($I_{th} \approx 9.2 \times 10^6$ Вт/см² для образца №1 и $\approx 7.1 \times 10^6$ Вт/см² для образца №2). Выборочно отображаемые планки погрешностей соответствуют уровню значимости 0.9 и характеризуют разброс спектральных данных при изменениях положения зоны накачки на поверхностях образцов.

В дальнейшем анализе рассматриваются нормированные спектры флуоресценции $\tilde{I}_f(\lambda, I_{p,exp})$ исследуемых систем как суммы двух спектральных функций $\tilde{I}_{f,sp}(\lambda)$ и $\tilde{I}_{\lambda,co}(\lambda, I_{p,exp})$ с весовым коэффициентом $\phi(I_{p,exp})$, зависящим от интенсивности накачки:

$$\tilde{I}_f(\lambda, I_{p,exp}) \approx \{1 - \phi(I_{p,exp})\} \tilde{I}_{f,sp}(\lambda) + \phi(I_{p,exp}) \tilde{I}_{\lambda,co}(\lambda, I_{p,exp}) \quad (3.2)$$

Спектры флуоресценции нормированы на максимальное значение спектрального выхода $\tilde{I}_{\lambda,exp}(\lambda, I_{p,exp}) = I_f(\lambda, I_{p,exp}) / \{I_f(\lambda, I_{p,exp})\}_{\max}$. Обе

спектральные функции являются унимодальными и имеют единичные максимальные значения. Первая из них, $\tilde{I}_{f,sp}(\lambda)$, характеризует нормированный спектр флуоресценции исследуемой системы при низкоинтенсивной накачке и полагается независимой от I_p . Весовой множитель $\phi(I_p)$ принимает значение в диапазоне от 0 до 1 и приближается к нулю в случае уменьшения интенсивности накачки. Вторая функция $\tilde{I}_{\lambda,co}(\lambda, I_{p,exp})$ соответствует вынужденной компоненте флуоресценции, которая связана с кооперативным излучением в ансамблях возбужденных молекул красителя. В дополнение к различным спектральным функциям, традиционно используемым для аппроксимации спектральных данных (функции Лоренца и Гаусса и их свертки), можно рассмотреть спектральную функцию, полученную Р.Х. Дике [213] как возможного кандидата для представления "кооперативной" индуцированной составляющей флуоресцентной эмиссии. Данная функция была получена для случая кооперативного излучения группами элементарных резонансных излучателей. При нормировке на максимальное значение, функция Дике имеет следующий вид в частотной области:

$$\tilde{I}_D(\omega) = \operatorname{sech}\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\omega - \omega_0}{\zeta}\right), \quad (3.3)$$

где ω_0 соответствует резонансной частоте излучателей и ζ определяет ширину линии в частотной области. Соответственно, спектральная функция Дике может быть представлена в области длин волн как:

$$\tilde{I}_D(\lambda) = \operatorname{sech}\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda \zeta_\lambda}\right), \quad (3.4)$$

где λ_0 соответствует резонансной длине волны и ζ_λ определяется как $\lambda_0 \zeta / \pi^2 c$. Легко заметить, что значение ширины контура спектральной функции в области длин волн определяется соотношением $\Delta\lambda_{em,D} \approx 2.634 \zeta_\lambda \lambda_0$. В сравнении с лоренцевским спектральным приближением, функция $\tilde{I}_D(\lambda)$ дает более высокую

точность для спектров вынужденного излучения в окрестности длины волны ≈ 573 нм при увеличивающейся интенсивности накачки I_p . В частности, попытки подгонки формы спектрального контура лоренцевским распределением при условии равенства $\Delta\lambda_{em}$ в случае эмпирических и подгоночных спектральных данных приводит к аномально большому значению $\tilde{I}_{\lambda,co}(\lambda, I_{p,exp})$ в коротковолновом диапазоне длин волн (ниже 570 нм) в сравнении с экспериментальными данными. Аппроксимация функцией Гаусса обеспечивает точность, сравнимую с точностью для спектральной функции Дике, но ее применимость кажется физически необоснованной.

На рисунке 3.7 показаны примеры аппроксимации нормированных спектров флуоресценции для исследуемых систем при различных значениях интенсивностей накачки с использованием нормированной функции Дике $\tilde{I}_{\lambda,co}(\lambda, I_{p,exp})$. Лучшие значения подгоночных параметров $\lambda_0(I_{p,exp})$, $\zeta_\lambda(I_{p,exp})$ и $\phi(I_{p,exp})$ определялись с помощью метода наименьших квадратов. Стоит отметить, что некоторые расхождения между экспериментальными данными и аппроксимирующими кривыми появляются при высоких значениях интенсивности накачки в спектральном диспазоне между 580 нм и 600 нм (см. рисунок 3.7 б). Возможной причиной появления данных расхождений выше порогового значения I_{th} может являться "бинарный" характер применяемого приближения. С точки зрения "бинарного" подхода, ансамбль флуоресцентных излучателей разделяется на "кооперативный" и "спонтанный" подансамбли без принятия в расчет возможных появлений промежуточных состояний. Однако подобная особенность не является критичной для дальнейшего анализа.

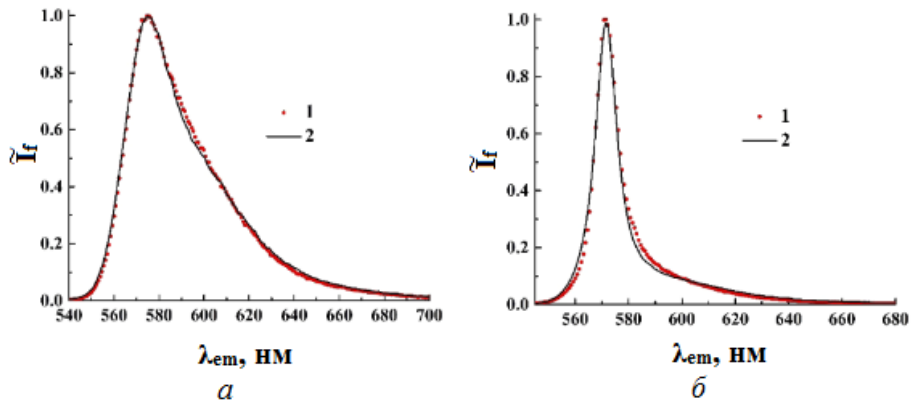


Рисунок 3.7 - Аппроксимация экспериментальных спектров флуоресценции с использованием комбинации спектральной функции (3.4) и фонового спонтанного излучения. 1 – нормированные экспериментальные данные; 2 – аппроксимирующая функция (3.2). *a* – образец № 1, $I_{p,exp} \approx 6.13 \times 10^6$ Вт/см²; $\phi \approx 0.26$; *b* – образец № 2, $I_{p,exp} \approx 4.08 \times 10^6$ Вт/см²; $\phi \approx 0.82$.

Полученные значения весового множителя $\phi(I_{p,exp})$ в модели (3.2) могут быть использованы для восстановления зависящего от накачки отношения вынужденного излучения к спонтанному $\bar{\Psi}_{exp}(I_{p,exp})$, получаемого из спектров флуоресценции. Введенное обозначение (знак усреднения) означает, что восстановленные значения характеризуют отношение вынужденного излучения к спонтанному, усредненному по времени импульса лазерной накачки.

С учетом абсолютных значений модельных спектральных плотностей $I_{f,sp}(\lambda)$ и $I_{f,co}(\lambda)$, измеряемых в [Дж/см²·с⁻¹·нм⁻¹], можно выразить соответствующий поток фотонов флуоресценции N_f ([1·см⁻²·с⁻¹]) в виде

$$N_f = \int_0^{\infty} \frac{\lambda}{hc} \{I_{f,sp}(\lambda) + I_{f,co}(\lambda)\} d\lambda = \frac{I_{sp,max}}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,sp}(\lambda) d\lambda + \frac{I_{co,max}}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,co}(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

где $I_{sp,max}$, $I_{co,max}$ – максимальные значения соответствующих спектральных плотностей, а член λ/hc – обратное значение энергии фотона флуоресценции на длине волны λ . Подобным образом значение N_f может быть выражено через абсолютное значение спектральной плотности $I_f(\lambda)$:

$$N_f = \frac{I_{f,\max}}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_f(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

получим соотношение:

$$\begin{aligned} & \left(I_{sp,\max} / I_{f,\max} \right) \cdot \left(\int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,sp}(\lambda) d\lambda / \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_f(\lambda) d\lambda \right) + \\ & \left(I_{f,co,\max} / I_{f,\max} \right) \cdot \left(\int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,co}(\lambda) d\lambda / \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_f(\lambda) d\lambda \right) = 1 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\text{Отношения } S_{sp} = \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,sp}(\lambda) d\lambda / \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_f(\lambda) d\lambda \quad \text{и} \quad S_{co} = \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_{f,co}(\lambda) d\lambda / \int_0^{\infty} \lambda \tilde{I}_f(\lambda) d\lambda$$

могут быть вычислены с использованием интегрирования полученных данных аппроксимации; отношения $I_{f,sp,\max} / I_{f,\max}$, $I_{f,co,\max} / I_{f,\max}$ напрямую связаны с введенным ранее весовым коэффициентом $\phi(I_p)$. В конечном итоге получаем

зависящее от накачки усредненное по времени отношение $\bar{\Psi}_{\text{exp}}(I_{p,\text{exp}})$ вынужденного излучения к спонтанному, выраженное в виде

$$\bar{\Psi}_{\text{exp}}(I_{p,\text{exp}}) = \frac{\phi(I_{p,\text{exp}}) \cdot S_{co}(I_{p,\text{exp}})}{1 - \phi(I_{p,\text{exp}}) \cdot S_{sp}(I_{p,\text{exp}})} \quad (3.8)$$

Рисунок 3.8 демонстрирует восстановленные значения $\bar{\Psi}_{\text{exp}}(I_{p,\text{exp}})$ в зависимости от интенсивности накачки для исследуемых систем, насыщенных раствором красителя в количестве $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль. Функция $\bar{\Psi}_{\text{exp}}(I_{p,\text{exp}})$ быстро возрастает при увеличении интенсивности накачки в подпороговой области и имеет тенденцию к насыщению при значениях интенсивности накачки выше пороговой. Значения отношения достаточно малы для интенсивностей накачки существенно выше пороговой.

Следуя работе [214], можно соотнести спектральное отношение $\frac{S_{co}(I_{p,\text{exp}})}{S_{sp}(I_{p,\text{exp}})}$ с

общепринятым параметром лазерного излучения (β -фактором). В отличие от

высокодобротных резонаторных систем (типичное значение β -фактора которых лежит в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-3}), флуоресцентная случайная среда, накачиваемая выше порога генерации, характеризуется большими значениями параметра β , как правило находящимися в интервале от 0.1 до 0.2 (см., например, [214]).

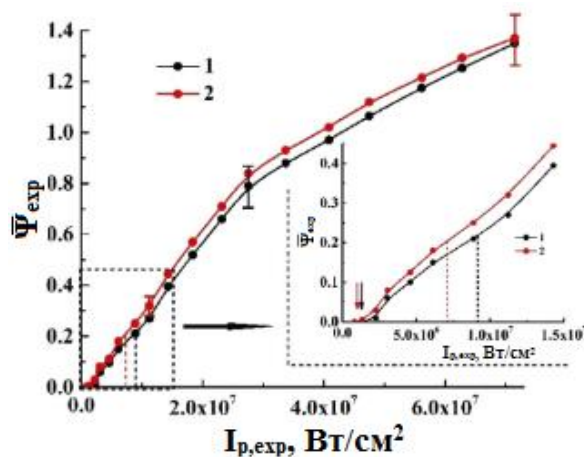


Рисунок 3.8 - Восстановленные значения $\bar{\Psi}_{exp}$ отношения вынужденного излучения к спонтанному для образцов №№ 1 и 2 в зависимости от интенсивности накачки $I_{p,exp}$. Концентрация раствора РБЖ в образцах составляла $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль. Вертикальными пунктирными линиями отмечены пороговые значения интенсивностей накачек для образцов №№ 1 и 2. Выборочно показаны доверительные интервалы, соответствующие уровню значимости 0.9 и показывающие погрешность значений $\bar{\Psi}_{exp}$, обусловленную вариабельностью спектральных данных. На врезке показаны критические значения интенсивностей (отмечены стрелками), связанные с пороговой интенсивностью накачки $I_{p,cr} \approx 0.14I_{th}$.

Стоит отметить, что предельное значение параметра β в отсутствие вынужденного излучения равно 1. В описываемом случае анализ полученных спектров флуоресценции показывает, что отношение $\frac{S_{co}(I_{p,exp})}{S_{sp}(I_{p,exp})}$ практически не зависит от интенсивности накачки вблизи и выше порога. Оценочные значения

$$\beta \approx \frac{S_{co}(I_{p,\text{exp}})}{S_{sp}(I_{p,\text{exp}})} \Big|_{I_{p,\text{exp}} \geq I_{th}} \quad \text{приблизительно равны } 0.19 \pm 0.03 \text{ для образца №1 и } 0.22 \pm$$

0.04 для образца №2.

Как упоминалось выше, общим свойством флуоресцентных случайных сред с добавлением красителя, накачиваемых лазерным излучением, является малое и практически неизменяемое значение спектральной добротности $Q_{sp} = \bar{\lambda}_{em} / \Delta\lambda_{em}$ выше определенного порога интенсивности накачки. Как правило, для большого разнообразия подобных сред, основанных на различных рассеивающих системах и в сочетании с различными красителями с высоким квантовым выходом, значение Q_{sp} , соответствующее экспериментально измеряемым параметрам $\bar{\lambda}_{em}$ и $\Delta\lambda_{em}$ спектра флуоресценции выше порога лазерной генерации, лежит в пределах от 50 до 100. В нашем случае спектральные добротности образцов №№1 и 2 также малы и довольно близки друг к другу по своим значениям (≈ 63.6 и ≈ 70.8). Кроме того, экспериментально полученные значения фактора Парселла [215] (см. выражение П.Б.3) находятся в интервале от 5 до 10 для случайной многократно рассеивающей флуоресцентной среды (см. [216, 217]). Возможно оценить характерные размеры подобного флуоресцентно-излучающего резонатора близкой к сферической формы как

$$d_{em} \approx \frac{\bar{\lambda}_{em}}{n_r} \sqrt[3]{\frac{9Q_{sp}}{2\pi^3 F_p}}. \quad (3.9)$$

Таким образом, ожидаемые значение d_{em} получают порядка $\frac{\bar{\lambda}_{em}}{n_r}$. Подобная

оценка находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, представленными в работе [218]; размеры зон флуоресценции в слое порошка оксида цинка, накачиваемым лазерным излучением, обычно меньше 1 мкм. Кроме того, эти зоны случайным образом распределены по всей облучаемой площади.

С другой стороны, свет накачки характеризуется длиной когерентности l_c достаточной для возникновения спекл-модуляции многократно рассеянного лазерного излучения в накачиваемых средах. В самом деле, типичные значения l_c в случае импульсной накачки в наносекундном диапазоне длительности импульса составляют не менее нескольких сантиметров, тогда как длина пробега лазерного излучения в накачиваемых слоях существенно меньше (см. таблицу 3.1). Как результат, это приводит к формированию трехмерных спекл-структур с существенными флуктуациями локальных значений I_p в накачиваемых слоях. Ожидается, что средний размер этих индуцированных накачкой спеклов из-за многократного рассеяния должен быть сравним с длиной волны излучения накачки и такое стохастическое ограничение возбуждения флуоресценции должно оказывать решающее влияние на основные свойства всего флуоресцентного отклика накачиваемой системы. Дальнейшее рассмотрение этой особенности будет проводиться в несколько этапов:

- анализ флуоресцентного возбуждения в ограниченной области, относящейся к отдельному индуцированному накачкой спеклу;
- учет статистики первого порядка значений локальной интенсивности в ансамбле из индуцированных накачкой спеклов и усреднение по ансамблю спеклов параметров флуоресцентного излучения;
- сопоставление эмпирических и модельных данных.

Рассмотрим малый ($\propto \lambda_p^3$) объем V_p в накачиваемом слое случайной среды с красителем, который представляет собой микрорезонатор с малой добротностью и описываемый в каждый момент времени текущими плотностями энергии накачки ($W_p(t)$) и флуоресценции ($\langle W_f(t) \rangle_\lambda$), усредненными по всему объему. Кроме того, плотность энергии $\langle W_f(t) \rangle_\lambda$ излучения флуоресценции усредняется по всему спектру флуоресцентного излучения. Плотности энергии $W_p(t)$ и $\langle W_f(t) \rangle_\lambda$ соотносятся с значениями интенсивностей накачки и флуоресценции как:

$I_p(t) = W_p(t)v, \langle I_f(t) \rangle_\lambda = \langle W_f(t) \rangle_\lambda v$, где v - скорость света в среде. Опишем эволюцию населенности возбужденного состояния для ансамбля молекул красителя в накачиваемом объеме V_p посредством кинетического уравнения для двухуровневой системы с обедняемым основным состоянием в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1(t)}{dt} = & \frac{\sigma_a}{hv_p} I_p(t) \{n_0 - n_1(t)\} - \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda}{\langle hv_f \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda n_1(t) + \\ & + \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda}{\langle hv_f \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{n_0 - n_1(t)\} - \delta n_1(t). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Здесь $n_1(t)$ - концентрация возбужденных молекул красителя в накачиваемом объеме, σ_a - сечение поглощения молекулы красителя на длине волны излучения накачки, hv_p - энергия фотона накачки, n_0 - начальная концентрация молекул красителя в основном состоянии, $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ и $\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda$ - усредненные по длине волн сечения вынужденного излучения и самопоглощения флуоресценции, $\langle hv_f \rangle_\lambda$ - усредненная по длине волны энергия фотона флуоресценции, $\delta = \tau_{sp}^{-1}$ - скорость спонтанной флуоресценции (τ_{sp} - время жизни спонтанной флуоресценции). Вследствие относительно малой концентрации красителя в исследуемом случае, не принимаются в расчет безызлучательные переходы из возбужденного состояния в основное (такие как передача энергии центрам тушения флуоресценции, [219]). Вводя относительную населенность возбужденного состояния $f = n_1(t)/n_0$ приходим к следующему кинетическому уравнению населенности возбужденного состояния

$$\frac{df}{dt} = \frac{\sigma_a}{hv_p} I_p(t) \{1 - f\} - \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda}{\langle hv_f \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda f + \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda}{\langle hv_f \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1 - f\} - \delta f \quad (3.11)$$

Далее введем кинетическое уравнение для $\langle I_f(t) \rangle_\lambda$ путем учета изменений в текущей усредненной по длине волны интенсивности флуоресцентного излучения

для накачиваемого объема V_{em} , определяемой изменением плотности фотонов флуоресценции в объеме

$$\frac{d\langle I_f(t) \rangle_\lambda}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda f + \delta f - \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1-f\}}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} - \\ \frac{\sigma_{rad} \left(d_{em} \langle \langle I_f(t) \rangle_\lambda \rangle_{PL} \right) \langle I_f(t) \rangle_\lambda}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} \end{array} \right\} n_0 \langle h\nu_f \rangle_\lambda \nu$$

(3.12)

Здесь введен член, отвечающий за сечение излучательных потерь $\sigma_{rad} \left(d_{em} \langle \langle I_f(t) \rangle_\lambda \rangle_{PL} \right)$, который характеризует скорость выхода фотонов флуоресценции из накачиваемого объема в окружающее пространство. Исходя из общих физических соображений, можно положить, что сечение излучательных потерь для данного прокачиваемого объема зависит от его характерного размера d_{em} и интенсивности флуоресценции, усредненной по всему накачиваемому слою (PL), и увеличивается с уменьшением d_{em} и уменьшается с увеличением средней интенсивности флуоресценции. Вычисление параметров модели для данных исследуемых образцов выполняется ниже. В конечном итоге, текущее значение отношения вынужденного излучения к спонтанному может быть представлено в рамках рассматриваемой модели в виде

$$\Psi(t) = \frac{\left\{ \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda / \langle h\nu_f \rangle_\lambda \right\} \langle I_f(t) \rangle_\lambda}{\delta} \quad (3.13)$$

Для сравнения численных результатов с полученными экспериментальными

данными необходимо использовать усредненное значение, $\bar{\Psi}_{mod} = \int_0^{T_f} \Psi(t) dt / T_f$

где T_f - характерное время флуоресцентного отклика среды, облучаемой лазером.

Рассматриваемая модель может быть сопоставлена с другими подходами, использовавшимися ранее для моделирования кинетики случайного лазерного

излучения в случайных средах с флуоресценцией (см., напр. [220, 214, 221]). Эти подходы в первую очередь основаны на применении диффузионной аппроксимации для описания переноса света накачки и флуоресценции в накачиваемых системах без учета гранулярной структуры светового поля накачки, которая возникает вследствие когерентности лазерного излучения. Однако сильные флуктуации локальных значений плотности энергии накачки из-за стохастической интерференции многократно рассеянного лазерного излучения могут вызвать явно выраженную гранулярную структуру поля флуоресценции. Этот вывод подтверждается некоторыми ранее опубликованными результатами [218]. Кроме того, сильное ограничение зон накачки вследствие гранулярной структуры лазерного поля обязательно требует учета обеднения основного состояния (члены $1-f$ в уравнениях 3.11 и 3.12) из-за конечного числа молекул красителя в накачиваемых "горячих" зонах. Обычно этот член не учитывался в предыдущих работах, касающихся исследований стохастической лазерной генерации [220, 214, 221].

В рассматриваемой модели скорость переходов в возбужденное состояние в двухуровневой системе для данной интенсивности накачки $I_p(t)$ определяется отношением сечения поглощения $\sigma_a(\lambda_p)$ используемого флуорофора (в нашем случае Р6Ж) на длине волны накачки ($\lambda_p = 532$ нм) к энергии фотона накачки (≈ 2.33 эВ $\approx 3.73 \cdot 10^{-19}$ Дж). Сечение поглощения σ_a молекул Р6Ж может быть получено с использованием коэффициента молярной экстинкции красителя, определенного для данного растворителя (воды). По нашему мнению, наиболее достоверные сведения были опубликованы в монографии, посвященной лазерам на красителях [222]. Важно отметить, что длина волны возбуждающего излучения (532 нм) находится в близости изобестической точки водного раствора Р6Ж при умеренных концентрациях красителя (от $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $7.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л). при данных условиях молярная экстинкция водных растворов Р6Ж приблизительно

равна $5.5 \cdot 10^4$ л/моль·см. Это дает сечение поглощения для наших условий приблизительно равным $9.13 \cdot 10^{-17}$ см².

Относительно скорости затухания спонтанной флуоресценции δ можно обратиться к многочисленным данным о кинетике флуоресценции в различных импульсно накачиваемых растворах РБЖ [219,223,224]. Обычно в данных работах говорится о характерном времени затухания флуоресценции РБЖ в пределах от 3.6 до 4.0 нс (за исключением случаев очень больших концентраций красителя, превышающих 10^{-2} моль/л, [219]).

Таким образом, после усреднения по всему имеющемуся объему данных оцениваем параметр δ для рассматриваемой модели равным $\delta = \tau_s^{-1} \approx 2.56 \times 10^8$ с⁻¹, где τ_s усредненное время затухания спонтанной флуоресценции ($\tau_s \approx 3.9$ нс).

Значение зависящего от длины волны сечения вынужденного излучения $\sigma_{st}(\lambda_{em})$ может быть вычислено из экспериментально полученных спектров флуоресценции $I_f(\lambda_{em})$, используя хорошо известные соотношения [224,225]:

$$\sigma_{st}(\lambda_{em}) = \frac{I_f(\lambda_{em})\lambda_{em}^5}{8\pi\tau_s c n_r^2 \int_0^{\infty} I_f(\lambda_{em})\lambda_{em} d\lambda_{em}} \quad (3.14)$$

На рисунке 3.9 показаны спектральные зависимости сечения вынужденного излучения для исследуемой системы, которая накачивалась ниже и выше пороговой интенсивности I_{th} . Важным фактом в данном случае является то, что, несмотря на сильное влияние условий накачки на форму спектрального контура сечения вынужденного излучения, усредненные по длине волны значения

$$\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda} = \int_{\lambda_{em,min}}^{\lambda_{em,max}} \sigma_{st}(\lambda_{em}) d\lambda_{em} / (\lambda_{em,max} - \lambda_{em,min})$$
 являются практически независимыми

от энергии импульсов накачки (на рисунке 3.9, значения $\lambda_{min} = 540$ нм и $\lambda_{max} = 750$ нм соответствуют спектральному интервалу излучения флуоресценции).

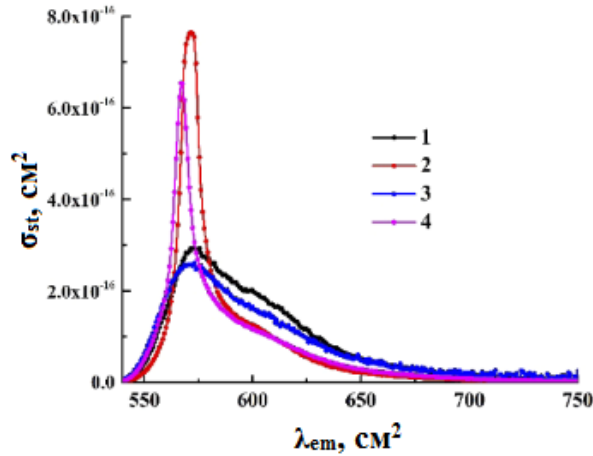


Рисунок 3.9 - Примеры восстановленных спектров сечения вынужденного излучения для исследуемых образцов. 1, 3 – $I_{p,exp} = 3.06 \times 10^6$ Вт/см²; 2, 4 – $I_{p,exp} = 4.08 \times 10^7$ Вт/см²; 1,2 – образец №1; 3, 4 – образец №2.

Пунктирная линия соответствуют усредненному по ансамблю сечению вынужденного излучения для рассматриваемых систем $\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda} \approx 8.03 \times 10^{-17}$ см⁻², которое использовалось для дальнейшего моделирования кинетики флуоресценции. Стоит отметить, что оцененные значения сечения поглощения σ_a и усредненного по длине волны сечения $\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda}$ ожидаемо близки друг к другу.

Усредненное по длине волны сечение самопоглощения $\langle \sigma_{sa} \rangle_{\lambda}$ было получено для исследуемых образцов на основе многочисленных эмпирических данных длинноволнового поглощения РБЖ ($\lambda_{min} = 540$ нм). Стоит отметить, что $\langle \sigma_{sa} \rangle_{\lambda}$ оказывается намного меньшим (как минимум в 15-20 раз), чем сечение поглощения на длине волны накачки. Таким образом полагалось, что этот канал обмена населенностями, связанный с членом $(\langle \sigma_{sa} \rangle_{\lambda} / \langle h\nu_f \rangle_{\lambda}) I_f(t) \{1 - f\}$ в уравнениях 3.11 и 3.12 является намного менее значимым в сравнении с другими каналами и, таким образом, можно исключить его вклад при моделировании.

Что касается радиационных потерь σ_{rad} , можно грубо оценить их верхнюю границу, воспользовавшись упрощающими предположениями:

- в текущий момент времени ансамбль фотонов флуоресценции равномерно распределен внутри излучающего объема с плотностью \tilde{N}_{ph} ; объем имеет сферическую форму с диаметром d_{em} ;
- векторы импульсов фотонов флуоресценции в излучающем объеме характеризуются однородным угловым распределением;
- плотность фотонов флуоресценции вне объема равна 0;
- перенос фотонов флуоресценции является баллистическим на масштабах, сравнимых с d_{em} вследствие условия $d_{em} \ll l$.

Используя данные допущения, плотность потока фотонов, покидающих объем приблизительно равна $0.5\tilde{N}_{ph}v$, где v - фазовая скорость света в среде и множитель 0.5 возникает вследствие однородного распределения векторов импульса фотонов.

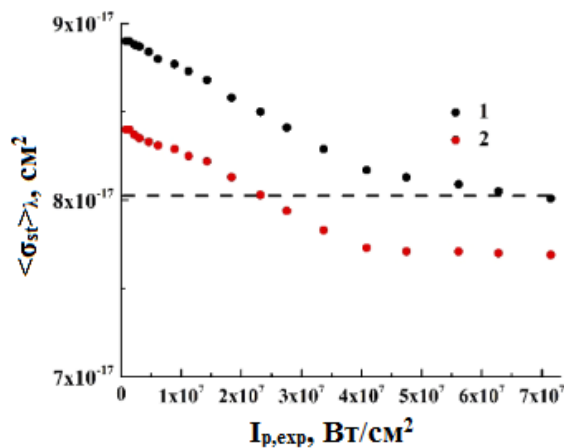


Рисунок 3.10 - Восстановленные усредненные по длине волны значения сечения вынужденного излучения в зависимости от интенсивности накачки. $I_{p,exp}$. 1 – образец №1; 2 – образец №2. Восстановленные значения $\langle \sigma_{st}(\lambda_{em}) \rangle_{\lambda}$ для образца № 2 получаются немного меньше, чем для образца № 1 вследствие большого значения n_{eff} (см. таблицу 3.1). Пунктирной линией отмечено усредненное значение $\langle \sigma_{st}(\lambda_{em}) \rangle_{\lambda} \approx 8.03 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, используемое для дальнейшего численного моделирования.

Таким образом, полный поток фотонов, покидающих объем, приблизительно равен $2\pi d_e^2 \tilde{N}_{ph} \nu$. Отрицательный вклад радиационных потерь в плотность фотонов в излучающем объеме может быть оценен как

$$\left(\frac{d\tilde{N}_{ph}}{dt} \right)_{rad}^{\max} \approx - \frac{2\pi d_e^2 \tilde{N}_{ph} \nu}{V_{em}} = - \frac{3\tilde{N}_{ph} \nu}{2d_{em}} \quad (3.15)$$

С другой стороны, текущее значение плотности фотонов напрямую связано с текущей плотностью энергии флуоресценции формулой $\tilde{N}_{ph} \approx \langle W_f \rangle_f / \langle h\nu_f \rangle$.

Рассматривая кинетическое уравнение (3.12) для флуоресцентного излучения в объеме, можно легко получить верхнюю оценку для сечения, связанного с радиационными потерями как $\sigma_{rad}^{\max} \approx 3 / 2n_0 d_{em}$. Стоит отметить, что для ансамбля флуоресцентно-излучающих локальных объемов, связанных со спекл-структурой в накачиваемой среде, усредненное по ансамблю сечение радиационных потерь должно быть существенно меньше, чем оценки для верхнего уровня $\langle \sigma_{rad} \rangle \ll \sigma_{rad}^{\max}$

Это является прямым следствием присутствия обратного потока флуоресцентных фотонов в излучающий объем V_{em} от соседних излучающих объемов. Более того, увеличение интенсивности накачки должно быть причиной снижения $\langle \sigma_{rad} \rangle$ вследствие насыщения излучения флуоресценции в различных излучательных объемах.

При моделировании сечение радиационных потерь $\langle \sigma_{rad} \rangle$ использовано в качестве изменяемого свободного параметра. Стоит отметить, что для исследуемых образцов оцененное притическое значение σ_{rad}^{\max} было порядка $(4 \cdot 10^{15} \div 8 \cdot 10^{-15}) \text{ см}^2$.

В рамках рассматриваемой модели спонтанное и вынужденное излучение флуоресценции в накачиваемой лазерным излучением случайной среде возникает в большинстве своем в спекл-ассоциированных "горячих зонах", случайно распределенных в прокачиваемом объеме и рассматриваемых как микрорезонаторы с низкой добротностью. Эти спекл-ассоциированные случайно

распределенные микрорезонаторы возникают в результате стохастической интерференции многократно рассеянных когерентных световых волн, распространяющихся вдоль некоррелированных случайных путей в накачиваемом объеме. Грубые оценки показывают, что в используемых экспериментальных условиях длина когерентности света накачки существенно превосходит характерную длину путей распространения лазерного излучения в накачиваемых слоях. Следовательно, можно заключить, что эффект размытия спеклов из-за конечной длины когерентности распространяющегося излучения является незначительным. Таким образом, может наблюдаться значительная разница между локальными значениями плотности электромагнитной энергии для пары случайно выбранных точек наблюдения.

Учет распределения плотности вероятности $\rho(W_p)$ локальных значений плотности энергии накачки осуществлялся при следующих предположениях:

- угловое распределение потока накачки в накачиваемых слоях является практически изотропным;
- свет накачки является практически полностью деполаризованным;

При данных предположениях можно представить случайное значение амплитуды поля накачки в случайно выбранной точке как суперпозицию трех статистически независимых ортогонально направленных компонент:

$$\bar{E}(\vec{r}) = \bar{E}_1(\vec{r}) + \bar{E}_2(\vec{r}) + \bar{E}_3(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Действительные и мнимые части $\bar{E}_1(\vec{r}), \bar{E}_2(\vec{r}), \bar{E}_3(\vec{r})$ являются нормально распределенными случайными значениями с нулевым средним значением и одинаковым среднеквадратичным отклонением. Соответственно, член $W_p(\vec{r})$ может быть представлен в виде

$$W_p(\vec{r}) = W_{p1}(\vec{r}) + W_{p2}(\vec{r}) + W_{p3}(\vec{r}), \quad (3.17)$$

где $W_{p1,2,3}(\vec{r}) \propto |\bar{E}_{1,2,3}(\vec{r})|^2$. В рамках статистической оптики, каждая из ортогональных компонент $\bar{E}_1(\vec{r}), \bar{E}_2(\vec{r}), \bar{E}_3(\vec{r})$ может рассматриваться как соответствующая реализация полностью сформированной спекл-структуры с

отрицательным экспоненциальным распределением вероятностей локальных значений интенсивности (или плотности энергии):

$$\rho(W_{p1,2,3}(\bar{r})) = \{1/W_{p1,2,3}(\bar{r})\} \cdot \exp\{-W_{p1,2,3}(\bar{r})/\langle W_{p1,2,3}(\bar{r})\rangle\} \quad (3.18)$$

Таким образом, можно получить функцию плотности вероятности $\rho(W_p)$ как результат трех последовательных свертки равных плотностей вероятностей:

$$\rho(W_p) = \frac{1}{\langle W_{pi} \rangle^3} \int_0^{W_p} d\eta \exp\left\{-\frac{W_p - \eta}{\langle W_{pi} \rangle}\right\} \int_0^\eta d\xi \exp\left\{-\frac{\xi}{\langle W_{pi} \rangle}\right\} \exp\left\{-\frac{\eta - \xi}{\langle W_{pi} \rangle}\right\}. \quad (3.19)$$

После некоторых алгебраических преобразований получим:

$$\rho(W_p) = \frac{27}{2\langle W_p \rangle^3} \cdot W_p^2 \exp\left\{-\frac{3W_p}{\langle W_p \rangle}\right\}, \quad (3.20)$$

Или

$$\rho(I_p) = \frac{27}{2\langle I_p \rangle^3} \cdot I_p^2 \exp\left\{-\frac{3I_p}{\langle I_p \rangle}\right\}, \quad (3.21)$$

Полученное распределение вероятности $\rho(I_p)$ является произведением экспоненциально убывающего и квадратичного членов и обуславливает небольшую, но ненулевую вероятность присутствия нескольких высокоинтенсивных спеклов даже в случае интенсивности накачки существенно ниже эмпирически установленного порога. Рассмотрим накачку исследуемых образцов с $\langle I_p \rangle = 0.2I_{th}$. Ожидаемое число спекл-ассоциированных низкодобротных микрорезонаторов в накачиваемом слое приблизительно может быть оценено, как $\tilde{N}_{cav} \propto \pi d_{sp}^2 / \mu_a (d_{em})^3$. Принимая во внимание сильно приближенный характер подобной оценки можно грубо оценить, что \tilde{N}_{cav} может принимать значение в интервале от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^9$. Относительное число микрорезонаторов с высокой внутренней интенсивностью $I_p \geq I_{th}$ оценивается как

$\int_{I_{th}}^{\infty} \rho(I_p) dl_p \approx 4 \times 10^{-5}$. Это означает, что при данных условиях накачки, несколько

тысяч спекл-ассоциированных микрорезонаторов в слое генерируют флуоресцентное излучение со значительным вкладом от вынужденной компоненты. С другой стороны, доминирующее экспоненциальное затухание $\rho(I_p)$ для больших значений I_p приводит к существованию критической интенсивности накачки $I_{p,cr}$, для которой вклад "горячих" зон становится пренебрежимым. По проведенной оценке данная критическая интенсивность накачки, используемая в дальнейшем для анализа плотности вероятности (3.21) приблизительно равна $I_{p,cr} \approx 0.14I_{th}$. Стоит отметить, что данная оценка хорошо согласуется с поведением восстановленного отношения $\bar{\Psi}_{exp}(I_p)$ вынужденного излучения к спонтанному в области малых значений интенсивности накачки (см. рисунок 3.8, на котором цветными пунктирными стрелками отмечены критические значения для образцов №№ 1 и 2).

Важным вопросом в данном случае выступает временная устойчивость ансамблей стохастически распределенных микрорезонаторов, которая определяется временем корреляции флуктуаций интенсивности спеклов в накачиваемом слое. Полагаем данные ансамбли устойчивыми в течение действия каждого лазерного импульса накачки; соответственно, временные зависимости I_p для каждого микрорезонатора (спекла) соответствуют временной зависимости интенсивности импульсов накачки. Обсуждаемое ниже, данное допущение должно быть справедливым в случае малых и умеренных (около порогового значения I_{th}) интенсивностей накачки, когда эффект расширения накачиваемого объема является незначительным.

Рассмотренная кинетическая модель (уравнения 3.11-3.13) была применена для численного моделирования интегрированных по времени значений Ψ_{mod} для одиночного спекл-ассоциированного микрорезонатора в зависимости от интенсивности накачки I_p и усредненных по ансамблю сечению радиационных

потерь $\langle \sigma_{rad} \rangle$. В процессе моделирования величина I_p варьировалась между $1 \cdot 10^4$ Вт/см² и $5 \cdot 10^8$ Вт/см² с шагом $1 \cdot 10^4$ Вт/см², в то время как величина сечения радиационных потерь варьировалась в интервале от $2.0 \cdot 10^{-15}$ см⁻² до $1.0 \cdot 10^{-16}$ см⁻² с шагом $5.0 \cdot 10^{-17}$ см⁻². После получения численных данных $\bar{\Psi}_{mod}(I_p, \langle \sigma_{rad} \rangle)$ проводилось усреднение по вероятностному распределению интенсивности (3.21)

$$\bar{\Psi}_{mod}(I_p, \langle \sigma_{rad} \rangle) = \int_0^{\infty} \bar{\Psi}_{mod}(I_p, \langle \sigma_{rad} \rangle) \rho(I_p) dI_p \quad (3.22)$$

Среднее значение интенсивности накачки в процессе усреднения (3.22) изменялось в диапазоне $1 \cdot 10^5$ Вт/см² до $5 \cdot 10^7$ Вт/см² с шагом $1 \cdot 10^5$ Вт/см². Результаты численного моделирования в форме двумерной цветовой карты и значения $\bar{\Psi}_{exp}(I_{p,exp})$, восстановленного из экспериментальных данных, представлены на рисунках 3.11 и 3.8, соответственно. В ходе восстановления значений $\bar{\Psi}_{exp}(I_{p,exp})$ полагалось, что среднее значение интенсивности $\langle I_p \rangle$ вдоль накачиваемого слоя уменьшено в сравнении со значением $I_{p,exp}$: $\langle I_p \rangle = K_r I_{p,exp}$, где $K_r < 1$ - нормировочный коэффициент, зависящий от коэффициента отражения поверхности и распределения интенсивности по глубине в прокачиваемом слое.

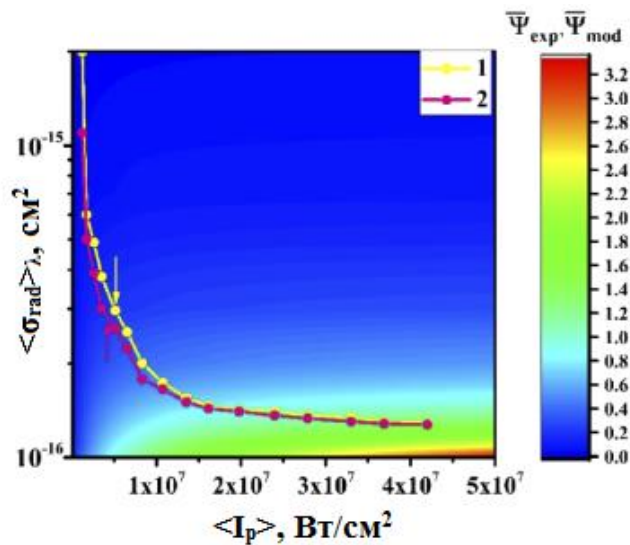


Рисунок 3.11 - Результаты численного моделирования значений интегрального отношения $\bar{\Psi}_{mod}(I_p, \langle \sigma_{rad} \rangle)$ вынужденного излучения к спонтанному в сравнении

экспериментально полученными значениями $\bar{\Psi}_{\text{exp}}$ (кривые 1, 2). 1 – образец №1; 2 – образец №2. Стрелками указаны пороговые значения интенсивностей I_{th} для двух образцов.

Предполагая экспоненциально убывающее распределение общей интенсивности в накачанном слое по глубине и используя оценочное значение n_{eff} для исследованных образцов (таблица 3.1), получена приближенная оценка нормировочного коэффициента как $K_r \approx 0.58$. Положения нанесенных значений $\bar{\Psi}_{\text{exp}}(I_{p,\text{exp}})$ на 2D - карту определялись критерием совпадения значений $\bar{\Psi}_{\text{exp}}(K_r I_{p,\text{exp}})$ и $\bar{\Psi}_{\text{mod}}(I_p, \langle \sigma_{\text{rad}} \rangle)$ при условии $K_r I_{p,\text{exp}} = \langle I_p \rangle$.

Сравнение экспериментальных данных и данных, полученных из численного моделирования значений $\bar{\Psi}$ указывает на насыщение отношения вынужденного излучения к спонтанному при больших значениях интенсивности накачки. Усредненное сечение радиационных потерь также насыщается, приближаясь к значению, немногим превышающим усредненное по длине волны сечение $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ вынужденного излучения ($\langle \sigma_{\text{rad}} \rangle \approx 1.27 \times 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ при $\langle I_p \rangle \approx 4.2 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$ против $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \approx 8.03 \times 10^{-17} \text{ см}^{-2}$). Уменьшение интенсивности накачки ниже порогового значения I_{th} сопровождается резким увеличением значения $\langle \sigma_{\text{rad}} \rangle$. Стоит отметить, что значение $\langle \sigma_{\text{rad}} \rangle$ для образцов №№ 1 и 2, восстановленных из двумерной цветовой карты для наименьших значений интенсивности накачки ($\langle I_p \rangle \approx 1.2 \times 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ($\langle \sigma_{\text{rad}} \rangle_{\text{№1}} \approx 2.0 \times 10^{-15} \text{ см}^{-2}$ и $\langle \sigma_{\text{rad}} \rangle_{\text{№2}} \approx 1.15 \times 10^{-15} \text{ см}^{-2}$) сравнимы по порядку величин с предельным значением радиационных потерь $\sigma_{\text{rad}}^{\text{max}}$ для изолированного сферического микрорезонатора.

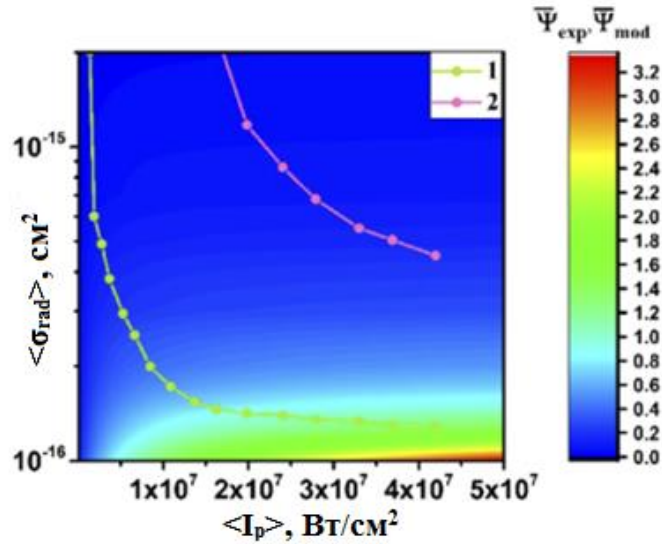


Рисунок 3.12 - Влияние концентрации красителя на отношение вынужденного излучения к спонтанному $\bar{\Psi}_{mod}$; кривые 1, 2 – восстановленные из экспериментальных данных значения $\bar{\Psi}_{exp}$ для образцов № 1. 1 – $n_0 = 3.4 \times 10^{-3}$ моль; 2 – $n_0 = 1.7 \times 10^{-3}$ моль.

В рамках рассматриваемой феноменологической модели предельное значение σ_{rad}^{max} обратно пропорционально концентрации красителя, $\sigma_{rad}^{max} \propto 1/n_0$. Таким образом следует ожидать увеличения среднего значения $\langle \sigma_{rad} \rangle$ с уменьшением концентрации красителя для фиксированного значения интенсивности накачки. Данный эффект, как и в предыдущем случае продемонстрированный с помощью двумерной цветовой карты, показан на рисунке 3.12. На нем проиллюстрирована зависимость $\bar{\Psi}_{exp}(K_r I_{p,exp})$ для образца №1 с пониженной концентрацией красителя ($1.7 \cdot 10^{-3}$ моль, см. кривую (3) на рисунке 3.6, б). Сравнение рисунков 3.11 и 3.12 приводит к подтверждению вывода о сильном влиянии концентрации n_0 на феноменологический параметр $\langle \sigma_{rad} \rangle$, которое было предсказано рассмотренной выше моделью.

Стоит отметить, что влияние концентрации красителя на кинетику импульсного возбуждения флуоресценции в случайных средах не определено однозначно, и увеличение n_0 выше определенного значения может привести к существенному подавлению возбуждения вынужденного излучения. В качестве примера можно

сослаться на результаты по возбуждению стохастической лазерной генерации в коллоидных суспензиях частиц рутила субмикронных размеров в растворах РБЖ в метаноле [226]. Главным отличием между исследуемыми образцами и полученными нами данными состоит в существенно большей концентрации красителя в последнем случае (порядка $4.18 \cdot 10^{-2}$ моль).

Представленные экспериментальные данные показывают сходство в насыщении ширины контура линии спектра с увеличением энергии накачки выше порога и аналогичное низкое увеличение спектрального качества Q_{sp} в режиме случайной генерации (от значения ≈ 9 существенно ниже порога ≈ 95 при больших энергиях накачки). Однако указанные пороговые плотности энергии импульсов на длине волны 532 нм с длительностью 10 нс существенно превышают (примерно в 10 раз) пороговые плотности энергии в исследованном нами случае. Причиной данного различия является наличие так называемого эффекта тушения флуоресценции при высоких концентрациях молекул красителя. Известно [219], что увеличение молярной концентрации красителя РБЖ в различных растворах выше 10^{-2} моль приводит к резкому уменьшению времени жизни флуоресценции и уменьшению квантового выхода вследствие увеличивающегося влияния безызлучательных переходов возбужденных молекул (переход энергии возбужденного состояния центрам тушения). Это должно приводить к переключению на эффективный канал безызлучательного обеднения возбужденного состояния. В частности, время жизни флуоресценции молекул РБЖ в метаноле для концентрации красителя 0.04 моль/л, измеренное А. Penzhofer и Y. Lu приблизительно составило 357 пс. Соответствующий вклад в скорость спонтанного обеднения населенности, возбужденного состояния для суспензий [226] должен быть как минимум в десять раз выше, чем в исследованном нами случае. Рост спонтанной релаксации населенности, по-видимому, приводит к увеличению пороговой плотности энергии.

В ходе моделирования предполагается, что временная динамика излучения накачки $I_p(t)$ в каждом отдельном флуоресцентно-излучающем объеме

определяется только формой самого импульса $I_{p,\text{exp}}(t)$. Другими словами, время жизни τ_{ll} спекл-ассоциированных микрорезонаторов строго определено длительностью импульса накачки: $\tau_{ll} = \tau_i$. Главным фактором, который уменьшает время τ_{ll} в сравнении с τ_i является явно выраженная нестационарная динамика спеклов, характеризующаяся временем декорреляции спеклов $\tau_{ll} = \tau_c$. Временная декорреляция спеклов во время действия лазерного импульса может быть вызвана следующими причинами: конечная ширина линии излучения накачки; локальные поступательные и вращательные движения рассеивающих областей; изменения в конфигурации рассеивающего ансамбля вследствие появления или исчезновения части рассеивающих областей. Краткий анализ показал, что подобный эффект по большей части возникает именно вследствие частичной когерентности света накачки, в то время как микроскопические движения рассеивающих областей имеют довольно незначительный вклад. В самом деле, как было упомянуто выше обычно длина когерентности излучения накачки существенно превосходит среднюю длину распространения света в среде: $l_c \gg \langle s \rangle$. Кроме того, эффектом уменьшения времени τ_{ll} вследствие локальных движений рассеивающих частиц (броуновская динамика), можно пренебречь. В исследуемом случае "структурно-устойчивых" образцов, состоящих из плотно упакованных частиц, каждая рассеивающая частица была "зафиксирована" соседними частицами. Даже в случае многократно рассеивающих флуоресцентных суспензий наночастиц, часто используемых в экспериментальных исследованиях стохастической лазерной генерации, оценочные значения времени декорреляции спеклов τ_c оказываются значительно выше, чем τ_i (порядка десятков микросекунд в сравнении с единицами наносекунд).

С другой стороны, эффект изменения структуры рассеивающих ансамблей за счет уменьшения поглощения излучения накачки в слое и его расширения должен приводить к существенному уменьшению времени жизни спеклов при больших

интенсивностях накачки. Данное расширение проявляет себя в поведении нормированных значений интегрированного по длине волны выхода

флуоресценции $\tilde{S}(I_{p,\text{exp}}) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_f(\lambda, I_{p,\text{exp}}) d\lambda / S_{\text{norm}}$, зависящего от интенсивности

накачки $I_{p,\text{exp}}$ (рисунок 3.13). Данные зависимости были восстановлены из экспериментально полученных спектров излучения образцов №№ 1, 2. Два характерных режима излучения четко прослеживаются на представленных наборах данных: постепенное насыщение флуоресцентного отклика с увеличением интенсивности накачки I_{th} ниже и вблизи порога (I), и линейный рост $\tilde{S}(I_{p,\text{exp}})$ при высоких интенсивностях накачки (II). Значения

$S_{\text{norm}} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_{em}(\lambda, I_{p,\text{exp}}) d\lambda$, соответствующие переходу между этими модами,

использовались в качестве параметров нормирования для этих наборов данных. Несмотря на существенную разницу в значениях транспортной длины (таблица 3.1), поведение $\tilde{S}(I_{p,\text{exp}})$ является схожим для двух образцов. Линейный рост интегрального выхода с увеличением энергии накачки обычно интерпретировался как явное проявление случайной лазерной генерации (см. [214]).

Однако, можно рассмотреть другую интерпретацию данного линейного роста в рамках осуждаемой концепции. При малых значениях интенсивности, накачиваемый слой постепенно приближается к определенному уровню насыщения с увеличением интенсивности накачки $I_{p,\text{exp}}$. Поглощение красителя в этом случае уменьшается вследствие обеднения основного состояния молекул образца.

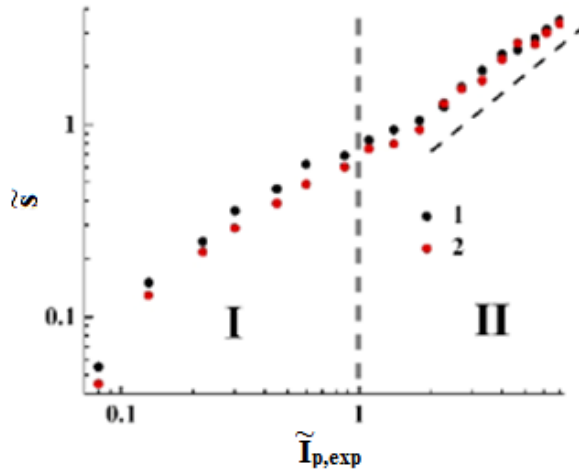


Рисунок 3.13 - Нормированные усредненные по длине волны выходы флуоресценции $\tilde{S}(I_{p,\text{exp}})$ образцов №№ 1, 2 в зависимости от нормированной интенсивности накачки $\tilde{I}_{p,\text{exp}} = I_{p,\text{exp}} / I_{p,\text{exp}}|_{S=S_{\text{ном}}}$. Пунктирная линия показана в качестве ориентира и отображает тенденцию линейного роста $\tilde{S}(I_{p,\text{exp}})$ с увеличением интенсивности накачки.

Дальнейший рост $I_{p,\text{exp}}$ должен приводить к распространению данного предельного насыщенного состояния на больший объем в накачиваемом слое (в первую очередь вследствие увеличения глубины проникновения излучения накачки). Основываясь на общих физических представлениях, можно утверждать о практически линейной зависимости между объемом в накачиваемом слое, который характеризуется предельным выходом флуоресценции и приходящей энергией накачки выше переходного значения между излучательными модами I и II. В частности, данное предположение подтверждается экспериментально наблюдаемыми особенностями в поведении выхода флуоресценции при высоких интенсивностях накачки ($\tilde{S}(I_{p,\text{exp}}) \propto I_{p,\text{exp}}, \Delta\lambda_{\text{em}}(I_{p,\text{exp}}) \approx \text{const}$). Кроме того, время декорреляции спеклов или время жизни спекл-ассоциированных микрорезонаторов падает вследствие появления новых рассеивающих центров в ансамбле.

Радиационный обмен между локальными стохастическими эмиттерами флуоресцентного излучения, рассмотренный в рамках представлений о

локализации флуоресцентного излучения в случайно-неоднородных средах вследствие спекл-модуляции накачивающего лазерного излучения, обсуждается в приложении В и является одним из ключевых факторов, контролирующих флуоресцентный отклик системы при возрастании интенсивности накачки. Эта феноменологическая модель, учитывающая влияние радиационного обмена между локальными эмиттерами на усредненное по ансамблю эмиттеров сечение радиационных потерь, позволяет адекватно интерпретировать наблюдаемые в экспериментах особенности поведения данного параметра в зависимости от интенсивности накачки (в частности, его убывание с тенденцией к насыщению при возрастании интенсивности накачки).

3.3. Краткие выводы по главе

В результате проведенных исследований установлено, что в области перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в накачиваемых лазерным излучением флуоресцирующих случайно-неоднородных слоях проявляется квазиволноводный эффект, обусловленный распространением части диффузных составляющих флуоресцентного поля вдоль слоев на значительные расстояния, существенно превышающие как толщину слоев, так и размер области накачки. Необходимым условием проявления этого эффекта являются сопоставимые значения характерной длины распространения излучения в слое в отсутствие усиления и характерной длины усиления, определяемой концентрацией молекул флуорофора в слое и эффективным сечением флуоресценции.

Эффективное сечение флуоресценции зависит от ее спектральных характеристик и времени жизни возбужденных флуоресцентных состояний, равно как и от оптических транспортных параметров (в частности, от транспортной длины) случайно-неоднородной матрицы, содержащей флуорофор. Следует отметить, что даже для «мягких» режимов накачки (например, при накачке непрерывным излучением слоев с малыми отношениями их толщины к транспортной длине) критерий сопоставимости характерных масштабов

распространения и усиления излучения в слое может быть достигнут при возрастании в нем концентрации молекул флуорофора. Этот вывод подтверждается сопоставлением представленных в главе данных с ранее опубликованными результатами безопорного низкокогерентного зондирования слоев TiO_2 и SiO_2 при более высоких концентрациях (порядка 2.5×10^{-4} моль/л и выше) родамина 6Ж [227, 228]. Увеличение вклада вынужденного излучения во флуоресцентный отклик вблизи и выше порога стохастической лазерной генерации, что имеет место в случае исследованных слоев TiO_2 , приводит к заметному проявлению квазиволноводного эффекта при переносе излучения в слоях.

На основе представленного анализа экспериментальных и теоретических данных было установлено, что концепция спекл-индуцированного ограниченного возбуждения флуоресценции в плотной случайной среде, накачиваемой лазерным излучением, дает адекватное представление об основных особенностях в поведении вынужденного и спонтанного излучения в зависимости от условий накачки. Среди данных особенностей можно отметить относительно малые значения отношения вынужденного излучения к спонтанному, а также большую ширину спектра вынужденного излучения даже при высоких значениях интенсивностей накачки. Это проявляется в большом значении β - фактора и малых значениях спектрального качества излучаемой флуоресценции для рассматриваемых систем. Переход от насыщения интегрального выхода флуоресценции при малых значениях интенсивности накачки к линейному росту при больших значениях интенсивности, который обычно ассоциируется с переходом к режиму случайной лазерной генерации, можно интерпретировать с точки зрения предельного состояния флуоресцентного отклика для данного накачиваемого объема, которое соответствует определенному пороговому значению энергии накачки. С увеличением энергии накачки данное ограниченное состояние расширяется на больший объем в накачиваемом слое, пропорциональный разнице между прикладываемой энергией накачки и

упомянутым выше пороговым значением. В отличие от интегрального выхода флуоресценции спектральные параметры излучаемой флуоресценции (в частности, полная ширина спектральной линии и спектральная добротность) остаются практически неизменными в ходе данного расширения.

Было установлено критическое значение интенсивности накачки, приблизительно равное 0.14 от порогового, соответствующее точке перегиба функции $\Delta\lambda_{em}(I_{p,exp})$. Ниже данного критического значения вероятность найти спецл-ассоциированный микрорезонатор с заметной долей вынужденного излучения стремится к нулю. Эта особенность ярко проявляется на полученных зависимостях отношения вынужденного излучения к спонтанному.

Результаты, полученные в данной главе, опубликованы в следующих статьях:

1. Zimnyakov D.A. et al. Speckle patterning of a pumping laser light as a limiting factor for stimulated fluorescence emission in dense random media/ Zimnyakov D.A., Volchkov S.S., Kochkurov L.A., Kochubey V.I., Melnikov A.G., Melnikov G.V. //Optics Express. – 2021. – V. 29. – №. 2. – pp. 2309-2331.
2. Зимняков Д.А., Волчков С.С., Кочкуров Л.А., Дорогов А.Ф., Токарев А.С., Никифоров А.А., Маркова Н.С. Эффект радиационных потерь в локализованной флуоресценции при лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 145–156.
3. Zimnyakov D.A. et al. Specific features of fluorescence transfer in multiply scattering randomly inhomogeneous layers under intense laser pumping/ Zimnyakov D.A., Volchkov S.S., Kochkurov L.A., Dorogov A.F. //Quantum Electronics. – 2020. – V. 50. – №. 11. – p. 1007.

Глава 4. Безопорная низкокогерентная рефлектометрия случайно-неоднородных флуоресцирующих сред при малых значениях отношения «сигнал-шум»

В настоящее время методы диагностики, основанные на детектировании рассеянного света, являются одним из эффективных инструментов для характеристики структуры и динамики сложных случайных сред на микроскопическом уровне (для пространственных масштабов, сопоставимых с длиной волны зондирующего света). Среди разнообразия этих методов особый акцент следует сделать на группе методов, в первую очередь основанных на анализе пространственных, временных и частотных корреляций когерентного или частично когерентного света, распространяющегося в исследуемой среде. В частности, использование диффузной волновой спектроскопии (англоязычная аббревиатура DWS), впервые примененный несколькими исследовательскими группами в конце восьмидесятых и начале девяностых годов прошлого века [229, 230] для исследования динамики рассеяния в относительно простых и четко характеризующихся многократно рассеивающих броуновских системах, широко использовался для характеристики сложных нестационарных и неэргодических сред (коллоидные и квазикристаллические системы с сильным взаимодействием между частицами, смеси с разделяющимися фазами, высыхающие краски, биологические ткани и др. [231–247]). Важным условием корректной применимости DWS в диагностике динамических случайных сред является длина когерентности зондирующего излучения, которая должна превышать максимальный путь распространения света в среде. В противном случае флуктуации детектируемого многократно рассеянного света, вызванные рассеянными движениями в среде, будут частично или полностью подавлены в зависимости от отношения среднего пути распространения света к его длине когерентности.

В то же время эффект подавления, связанный с размытием динамических спекл-структур в рассеянных частично когерентных световых полях, может быть использован для восстановления распределений длин пробега зондирующего света в статических многократно рассеивающих средах. В свою очередь, это открывает путь для оценки структурных свойств исследуемой системы с использованием соответствующей модели рассеяния, которая устанавливает взаимосвязь между структурными свойствами системы (например, средним размером рассеивающих единиц и их объемной долей), и ее оптическими транспортными параметрами (например, транспортной длиной распространения света в системе и длиной поглощения [248]). Об успешной попытке определения характеристик рассеивающей среды с использованием эффекта подавления лазерных спеклов за счет увеличения отношения среднего пути распространения света в среде к длине когерентности впервые сообщили М.А. Вебстер, К. Дж. Уэбб, А. Вейнер [249]. Начиная с этой работы, было проведено несколько исследований по усовершенствованию этого подхода [250–253].

Для дальнейшего развития данной методики и расширения области возможных применений важно изучить ее работоспособность в случае практически полного подавления интерференционной модуляции детектируемого сигнала вследствие низкого спектрального и пространственного разрешения в блоке регистрации рассеянного излучения. В этих условиях информационное содержание детектируемого сигнала сильно искажается внутренним шумом системы и другими факторами, и основная проблема, связанная с работоспособностью системы в этих условиях, состоит в том, чтобы восстановить это информационное содержание. В частности, эта проблема возникает, когда условия детектирования далеки от идеальных и блок детектирования в комплексе с монохроматором в системе безопорной рефлектометрии обеспечивает относительно небольшой длиной когерентности l_c детектируемого излучения, тогда как средний путь распространения $\langle s \rangle$ зондирующего света в среде является достаточно большим по сравнению с l_c . В связи с этим в данной главе рассматриваются вопросы,

связанные с изучением возможности восстановления информации о зондируемых флуоресцирующих случайно-неоднородных средах с помощью метода безопорной рефлектометрии со спектральной селекцией в случае сильного подавления информативной составляющей детектируемого сигнала из-за неидеальных условий детектирования и искажения данных собственным шумом детектирующей системы. Обсуждаемая методика восстановления данных проверена в экспериментах с флуоресцирующими случайно-неоднородными средами, представляющими собой слои плотноупакованных частиц диоксида титана и диоксида кремния, допированные флуоресцирующими красителями. Основные принципы метода безопорной низкокогерентной рефлектометрии и экспериментальные подходы, применяемые в данной главе, приводятся в приложении Г.

4.1. Восстановление информативной составляющей детектируемого оптического сигнала и учет неидеальных условий детектирования в безопорном низкокогерентном рефлектометре

Проблема снижения уровня шума в безопорной рефлектометрии с ограниченной полосой детектирования становится важной в случае широкополосной спектральной селекции многократно рассеянного излучения флуоресценции. Из-за сильного подавления стохастической интерференции при условии $I_c / (\Delta s) < 1$ оцененные статистические моменты $\langle I_s^2 \rangle / \langle I_s \rangle^2$ и $\langle I_s^3 \rangle / \langle I_s \rangle^3$, которые связаны с флуктуациями интенсивности, вызванными сканированием («полезный сигнал»), могут быть сопоставимы с аналогичными значениями, относящимися к шумовой составляющей обнаруженного сигнала. Этот компонент можно рассматривать как некоррелированный вклад в «полезный сигнал» I_s , вызванный взаимодействиями идеализированного частично когерентного света с исследуемой системой. Вклад шума I_n связан с множеством факторов (шум детектора, случайные флуктуации входящего лазерного излучения и т. д.) и может предполагаться как имеющий нулевое среднее значение, и, следовательно,

обнаруженный сигнал может быть представлен как сумма «желаемого» значения I_s и шумовой флуктуационной составляющей (аддитивная модель шума):

$$I = I_s + \partial I_n \quad (4.1)$$

Таким образом, статистические моменты первого, второго и третьего порядка детектируемого сигнала могут быть выражены как:

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \langle I_s \rangle \\ \langle I^2 \rangle &= \langle (I_s + \partial I_n)^2 \rangle = \langle I_s^2 \rangle + \langle (\partial I_n^2) \rangle \\ \langle I^3 \rangle &= \langle (I_s + \partial I_n)^3 \rangle = \langle I_s^3 \rangle + 3 \langle I_s \rangle \langle (\partial I_n^2) \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

Эти формулы следуют из отсутствия корреляций между I_s , I_n и отношениями $\langle \partial I_n \rangle = 0$ и $\langle (\partial I_n^3) \rangle = 0$. Следовательно, нормированные статистические моменты имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} &= \frac{\langle I_s^2 \rangle}{\langle I_s \rangle^2} + \frac{\langle (\partial I_n^2) \rangle}{\langle I \rangle^2} = M_2 + \frac{\langle (\partial I_n^2) \rangle}{\langle I \rangle^2}, \\ \frac{\langle I^3 \rangle}{\langle I \rangle^3} &= \frac{\langle I_s^3 \rangle}{\langle I_s \rangle^3} + 3 \frac{\langle (\partial I_n^2) \rangle}{\langle I \rangle^2} = M_3 + 3 \frac{\langle (\partial I_n^2) \rangle}{\langle I \rangle^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Эти соотношения дают основу для восстановления нормированных статистических моментов неискаженных шумом флуктуаций интенсивности из последовательности значений I , полученных в процессе сканирования образца, и эталонных значений $\langle (\partial I_n^2) \rangle / \langle I \rangle^2$, полученных в результате предварительной калибровки.

Идеальные условия детектирования света в экспериментах по корреляции спеклов достигаются, когда размер детектора мал по сравнению с характерным размером области когерентности рассеянного светового поля (размером спекла). В противоположном случае происходит наложение статистически независимых вкладов от различных областей, вызывающие подавление флуктуирующей

составляющей детектируемого света. В частности, этот эффект описывается хорошо известным соотношением Зигерта:

$$g_2(t, \tau) = 1 + \beta |g_1(t, \tau)|^2, \quad (4.4)$$

где $g_1(t, \tau)$, $g_2(t, \tau)$ - нормированные временные автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности и напряженности поля, β является безразмерным параметром, изменяющимся от 0 до 1 (он приближается к 1 в идеальных условиях детектирования и постепенно падает до 0 с увеличением количества спеклов в апертуре детектора).

В обсуждаемом случае можно предположить следующее соотношение для интенсивности детектирования без шума

$$I_s = \langle I_s \rangle + \beta' \delta I_s, \quad (4.5)$$

где β' учитывает эффект подавления флуктуаций из-за неидеальных условий детектирования. Сопоставление уравнений (4.3) и (4.4) позволяет сделать вывод, что $\beta' = \sqrt{\beta}$. Оценивая статистические моменты первого, второго и третьего порядка I_s в случае неединичного значения β можно переписать уравнения (4.3) и (4.4) в следующих формах (для поляризованного и неполяризованного света):

$$M_2 = \frac{\langle I_s^2 \rangle}{\langle I_s \rangle^2} \approx 1 + \beta \left\{ \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right\};$$

$$M_3 = \frac{\langle I_s^3 \rangle}{\langle I_s \rangle^3} \approx 1 + \beta \left\{ 3 \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) + 2 \left(\int_0^\infty |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2 \right\}. \quad (4.6)$$

$$M_2 = \frac{\langle I_s^2 \rangle}{\langle I_s \rangle^2} \approx 1 + \frac{\beta}{2} \left\{ \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right\};$$

$$M_3 = \frac{\langle I_s^3 \rangle}{\langle I_s \rangle^3} \approx 1 + \beta \left\{ \frac{3}{2} \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) + \frac{1}{2} \left(\int_0^\infty |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2 \right\}. \quad (4.7)$$

4.2. Методика проведения эксперимента и основные результаты

Общая схема экспериментальной установки показана на рисунке Г1 (см. приложение Г). Блок сбора излучения (рисунок Г2, см. также «А» на рисунке Г1) был собран по коллимирующей конфокальной схеме с использованием объектива ((III), Nikon E со 100-кратным увеличением, и числовой апертурой $N.A. = 1.25$). Входная апертура оптоволоконного патч-корда ((I), Ocean Optics P100-2-UV-VIS) использовалась в качестве диафрагмы конфокального блока. Входной торец оптоволоконного патч-корда устанавливался в задней фокальной плоскости линзы (II), а поверхности исследуемых образцов (IV) сопрягались с передней фокальной плоскостью объектива. Кроме того, между блоками (II) и (III) был помещен широкополосный оптический фильтр (V, OC13) для блокировки излучения лазерной накачки. Эта конфигурация оптических компонентов представляет собой коллимирующий блок с линейным увеличением, определяемым соотношением фокусных расстояний линзы ($f_2 = 15$ мм) и объектива ($f_1 = 1,6$ мм). Другими словами, в рамках геометрическо-оптического приближения этот блок формирует увеличенное изображение фрагмента поверхности в задней фокальной плоскости линзы.

Более строгое рассмотрение блока сбора излучения показывает, что при больших значениях увеличения и числовой апертуры NA_m объектива флуоресцентное излучение фактически собирается из одной области когерентности (одного спекла) поля флуоресценции в выбранном спектральном интервале. Фактически, характерный размер области когерентности d_c можно грубо оценить как λ / Ω , где Ω - ширина углового спектра собранного излучения; в то же время размер зоны детектирования d_z в передней фокальной плоскости объектива соответствует диаметру диска Эйри и может быть приблизительно оценен как удвоенное пространственное разрешение объектива $d_z \approx 2 \cdot (\lambda / 2NA_m) \approx \lambda / \Omega$. Свет, собранный из этой единственной области когерентности, возбуждает ансамбль распространяющихся мод в многомодовом оптоволокне, который используется в качестве канала передачи сигнала. Режим

возбуждения мод оказывает основное влияние на условия детектирования в рассматриваемом блоке. Каждая мода соответствует статистически независимому вкладу в детектируемый сигнал; статистическая независимость, или полная декорреляция световых полей, соответствующих различным модам, определяется следующим условием: $\Delta s_m \gg l_c$ где Δs_m - является характеристикой разности длины пути в патч-корде (из-за наличия межмодовой дисперсии). Приблизительные оценки показывают, что в используемой системе с длиной оптоволоконного патч-корда равной 2 м и числовой апертурой NA_p , равной 0.22, разность длин путей Δs_m составляет около 30 мм.

Поскольку β обратно пропорционален количеству возбужденных мод N_m , то значение N_m для патч-корда можно приблизительно оценить как $\approx 4\pi^2 a^2 (NA_p^2) / 2\lambda^2$, где a - радиус сердцевины, и в частности, $N_m \approx 1550$ при $\lambda = 700$ нм. Фактически, реальное эффективное число возбужденных мод оказывается меньше этой оценки из-за неоднородного возбуждения.

Выходной конец оптоволоконного патч-корда подключался к входному оптическому разъему спектрометра Ocean Optics HR4000 CG-UV-NIR, и спектры флуоресценции исследуемых образцов регистрировались в спектральных диапазонах, соответствующих их полосам излучения флуоресценции (от 600 до 700 нм), со спектральным разрешением $\Delta\lambda$, примерно равным 1 нм. Эти спектральные параметры отбора соответствуют длине когерентности $l_c \approx \bar{\lambda}^2 / n_{ef} \Delta\lambda$ регистрируемого излучения в исследуемых образцах, которая варьируется от 250 мкм до 330 мкм (где - $\bar{\lambda}$ центральная длина волны излучения, определяемая спектральным окном $\Delta\lambda$, n_{ef} - эффективный показатель преломления исследуемой среды). Флуоресцентное излучение было собрано с различных участков поверхности образца с использованием пошагового сканирования с шагом сканирования Δx , равным 10 микрометрам. В процессе сканирования исследуемый образец последовательно смещался в боковом направлении относительно оси блока детектирования. Для каждого положения

образца регистрировался спектр флуоресценции от данной зоны; время сбора данных составляло 10 с, и процедура сбора данных начиналась с задержкой 5 с после установки образца в фиксированное положение (для минимизации влияния механических колебаний в системе на полученные данные). Достаточно большое значение Δx по сравнению с d_z обеспечивало уверенность в статистической независимости спектральных данных, полученных от различных зон детектирования на поверхности образца.

В процессе сбора спектральных данных исследуемые образцы облучались расходящимся непрерывным лазерным лучом с использованием геометрии освещения под углом (рисунок Г1); использованная вогнутая линза, расширяющая пучок накачки, имела фокусное расстояние 200 мм. Угол падения составлял 86° , а пятно лазерного излучения полностью покрывало поверхность образца. Угол падения, соответствующий практически скользящему падению пучка накачки на поверхность образца, выбирался таким образом, чтобы исключить виньетирование облучаемой поверхности корпусом объектива. Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм (Nd /YAG DPSS-лазер с удвоением частоты, выходная мощность 50 мВт), а приблизительное значение плотности потока энергии света накачки, проникающего через поверхности образцов, примерно оценивается как 1–3 Вт/см². Образцы сканировались по произвольно выбранной трассе, количество точек сканирования для каждой трассы было выбрано равным 100. Сканирование повторялось 5 раз с произвольно выбранной начальной точкой. Таким образом, статистические моменты флуктуаций интенсивности $\langle I \rangle, \langle I^2 \rangle, \langle I^3 \rangle$, были усреднены для выбранной длины волны по выборкам, содержащим 500 значений. Методика учета шума включала следующие процедуры: регистрацию спектров флуоресценции раствора красителя и образцов, пропитанных красителем, без сканирования (при фиксированном положении детектирующего устройства, «статические» измерения). В процессе сбора спектральных данных для учета шума параметры сбора (в частности, время интегрирования спектрометра) выбирались такими же, как и для сканирующих

экспериментов. Кроме того, количество точек сбора ($N_r = 500$), которое использовалось для оценки $\langle I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ и $\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3$ в обоих «статических» случаях, соответствовало количеству точек сбора данных в процессе сканирования образца.

Исследуемые образцы были приготовлены в виде слоев оксидных порошков, пропитанных водным раствором красителя с высоким значением квантового выхода флуоресценции (родамин 6Ж). Матричная среда (порошковые слои) состояла из сфероидальных наночастиц TiO_2 (в модификации анатаз) и SiO_2 ; слои частиц анатаза (продукт № 637254 от Sigma Aldrich Inc., средний диаметр менее 25 нм) характеризовались объемной долей частиц f_{TiO_2} примерно равной 0.2 (в состоянии, пропитанном красителем). Приготовленные слои порошка диоксида кремния (продукт Sigma Aldrich № MKBV0382V) имели объемную долю диоксида кремния f_{SiO_2} в пропитанном состоянии приблизительно равную 0.1. Значения f_{TiO_2} и f_{SiO_2} были получены с помощью объемных измерений обеих систем в сухом и пропитанном водой состоянии с учетом степени усадки из-за пропитки. Раствор родамина 6Ж готовили с мольной долей красителя 2.5×10^{-4} моль / л. Измерение оптической плотности приготовленного раствора красителя в кювете толщиной 1 мм на длине волны лазерной накачки (532 нм) позволило оценить коэффициент поглощения μ_a равным $\approx 3.7 \text{ мм}^{-1}$; эта величина вполне согласуется с ожидаемым значением, оцененным с использованием ранее опубликованных результатов спектров поглощения водных растворов родамина 6Ж. Следовательно, расчетное значение длины поглощения $l_a = \mu_a^{-1}$ света накачки в растворе красителя примерно равно 270 мкм. Подготовленные образцы находились в цилиндрических контейнерах с высотой 2 мм и внутренним диаметром 20 мм; в качестве дна контейнеров использовались стеклянные подложки толщиной 1.5 мм. Толщины L исследованных насыщенных красителем слоев на основе TiO_2 и SiO_2 были примерно равны 1.46 мм и 1.0 мм.

Матричные среды в водонасыщенном состоянии охарактеризованы с использованием измерений спектров диффузного пропускания $T_d(\lambda)$ в спектральном диапазоне от 500 до 900 нм. Спектры были получены с использованием интегрирующей сферы (Thorlabs IS200-4) с подключенным оптоволоконным патч-кордом (Ocean Optics P 100-2-UV-VIS) в качестве канала передачи света от интегрирующей сферы к спектрометру (Ocean Optics QE65000). В качестве источника широкополосного света при спектральных измерениях использовалась галоген-дейтериевая лампа Ocean Optics DH 2000 BAL. Полученные значения T_d усреднялись по пяти независимым спектральным сериям. На рисунке 4.1 представлены сглаженные спектры диффузного пропускания $T_d(\lambda)$ для пропитанных водой исследуемых систем на основе диоксида титана и диоксида кремния. Полученные спектры были использованы для восстановления спектральных зависимостей транспортной $l^*(\lambda)$ как одного из важнейших параметров, характеризующих перенос света в сильно рассеивающих средах. Необходимость характеризовать исследуемые образцы с использованием значений $l^*(\lambda)$, зависящих от длины волны следует из связи между усредненной разностью путей $\langle \Delta s \rangle$ как ключевого параметра, влияющего на стохастическую интерференцию многократно рассеянных парциальных волн в образцах и транспортной длиной ($\langle \Delta s \rangle \sim l^*$).

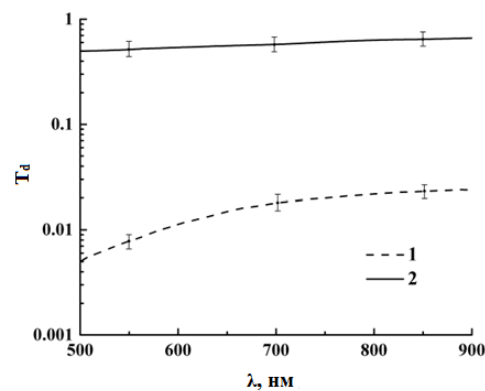


Рисунок 4.1 - Спектры диффузного пропускания исследованных образцов во влажном состоянии. 1-TiO₂; 2 - система на основе SiO₂. Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

Исходя из данных, представленных на рисунке 4.1 для системы на основе SiO_2 , можно сделать вывод, что ее диффузное пропускание не может быть адекватно описано в терминах приближения диффузии (l^* оказывается больше, чем $L/5 \div L/6$). Таким образом, спектральная зависимость $l^*(\lambda)$ была восстановлена с использованием инверсного моделирования Монте-Карло (МК) с использованием алгоритма МК, описанного в [254].

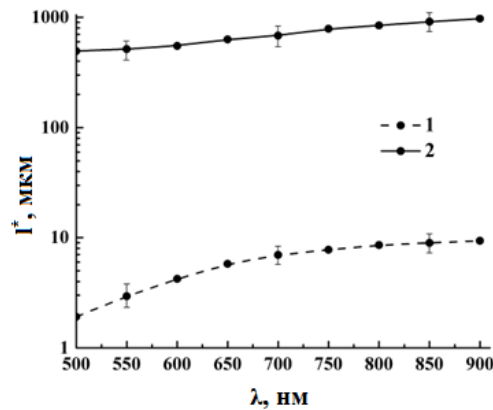


Рисунок 4.2 - Восстановленные спектральные зависимости транспортной длины для исследованных систем во влажном состоянии - 1- TiO_2 ; 2 - система на основе SiO_2 . Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

Система на основе диоксида титана демонстрирует значительно большую эффективность рассеяния по сравнению с системой на основе диоксида кремния (различия в значениях транспортной длины в случае диоксида титана составляют не менее двух с половиной порядков). Заметное уменьшение $T_d(\lambda)$ (и, соответственно $l^*(\lambda)$) в коротковолновой области (ниже 600 нм) для системы на основе диоксида титана предположительно обусловлено резким увеличением показателя преломления частиц TiO_2 вблизи края полосы фундаментального поглощения).

Следует учитывать, что характерный размер центров рассеяния в подготовленных образцах может отличаться от размеров частиц в исходных порошках, заявленных производителями, из-за агрегации частиц. Собственно, общепринятыми характеристиками являются только объемные доли твердой фазы

и химический состав приготовленных образцов. Эти размеры интересно сравнить. Расчеты $l^*(\lambda)$ для различных размеров центров рассеяния, обеспечивающие разумное соответствие с восстановленными спектральными зависимостями, можно использовать для их оценки. Эти расчеты могут быть выполнены с использованием соответствующей модели эффективной среды, зависящей от длины волны. Для этого была использована модель эффективной среды, в рамках приближения когерентного потенциала [255], которая успешно использовалась для расчетов оптических транспортных параметров (l^* и n_{eff}) в различных сильно рассеивающих системах, состоящих из плотно упакованных диэлектрических частиц (см., например, [256,257]). Моделирование показало, что характерные размеры центров рассеяния, соответствующие экспериментально наблюдаемым спектральным зависимостям $l^*(\lambda)$, в несколько раз (5–8) больше заявленных размеров частиц в исходных порошках.

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены исходные зависимости $\langle I(\lambda) \rangle$, $\langle I^2(\lambda) \rangle$, $\langle I^3(\lambda) \rangle$, полученные при сканировании исследованных флуоресцентных систем на основе TiO_2 и SiO_2 в спектральном диапазоне от 600 нм до 900 нм, что соответствует длинноволновой области флуоресцентного излучения раствора родамина 6Ж. На рисунке 4.5 представлены фрагменты (600–800 нм) сглаженных и нормированных спектров излучения $\langle I(\lambda) \rangle / \langle I(600) \rangle$, полученных для чистого раствора родамина 6Ж (1) и двух исследованных флуоресцентных систем, допированных красителем, в режиме сканирования. Необходимо отметить практическую идентичность спектров (1), (2) и более высокие значения флуоресцентного отклика в длинноволновой области для системы на основе TiO_2 (3). Кроме того, интегральные спектральные выходы возбужденной флуоресценции $Q = \int_{600}^{900} \langle I(\lambda) \rangle d\lambda$ для систем на основе диоксида кремния и диоксида титана при одинаковых условиях возбуждения и детектирования различаются более чем в десять раз: $Q_{TiO_2} / Q_{SiO_2} \approx 15.26$.

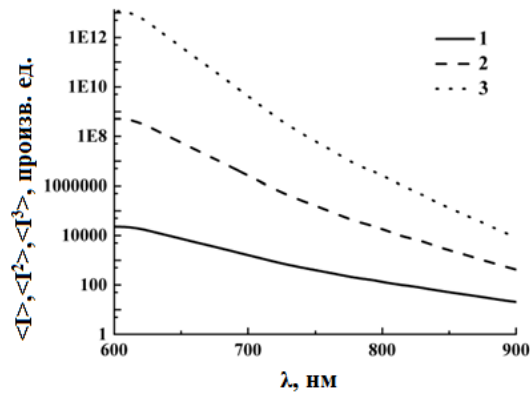


Рисунок 4.3 - Спектральные зависимости статистических моментов флуктуаций интенсивности флуоресценции, полученные в процессе сканирования образца TiO_2 : 1- $\langle I \rangle$, 2 - $\langle I^2 \rangle$, 3 - $\langle I^3 \rangle$.

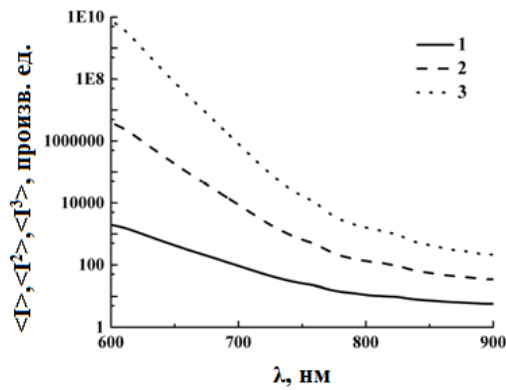


Рисунок 4.4 - Спектральные зависимости статистических моментов флуктуаций интенсивности флуоресценции, полученные в процессе сканирования образца SiO_2 : 1- $\langle I \rangle$, 2 - $\langle I^2 \rangle$, 3 - $\langle I^3 \rangle$.

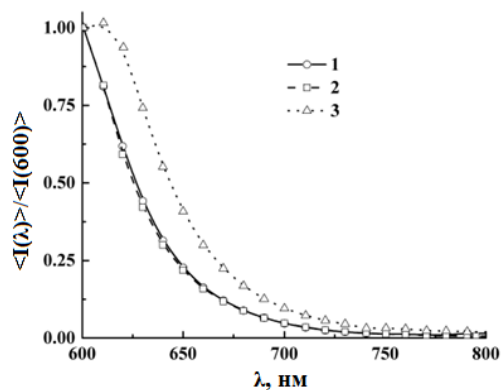


Рисунок 4.5 - Нормированные спектры флуоресценции исследованных образцов; 1 - чистый раствор красителя («статический» режим); 2 - система на основе SiO_2 (режим сканирования); 3 - система на основе TiO_2 (режим сканирования).

Доказательства влияния стохастической интерференции парциальных волн флуоресценции на флуктуации детектируемого оптического сигнала иллюстрируются рисунками 4.6 и 4.7; представленные зависимости были получены как в «статическом», так и в сканирующем режимах: запись и усреднение по времени спектров флуоресценции чистого раствора родамина 6G (1, режим учета шума), запись и усреднение по времени спектров флуоресценции для систем на основе TiO_2 и SiO_2 в фиксированной зоне без сканирования (2, режим учета шума), а также запись и усреднение спектров флуоресценции по ансамблю, для системы на основе диоксида титана и диоксида кремния в процессе сканирования (3, рабочий режим).

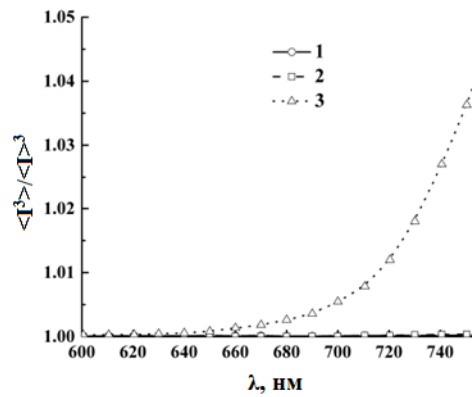


Рисунок 4.6 - Зависимые от длины волны значения нормированного момента флуктуаций интенсивности третьего порядка в исследуемой области спектра для системы на основе TiO_2 в «статическом» (2) и сканирующем (3) режимах. Значения $\langle I^3(\lambda) \rangle / \langle I(\lambda) \rangle^3$ для раствора красителя (1) приведены для справки.

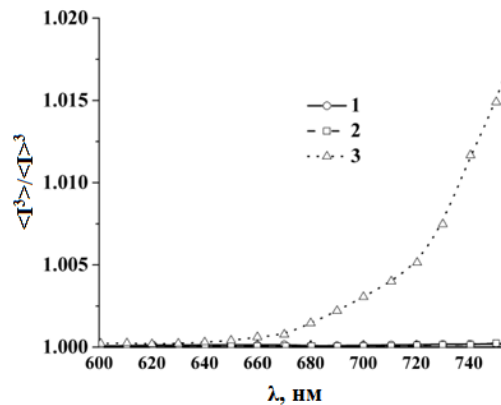


Рисунок 4.7 - Зависимые от длины волны значения нормированного момента флуктуаций интенсивности третьего порядка в исследуемой области спектра для

системы на основе SiO₂ в «статическом» (2) и сканирующем (3) режимах. Значения $\langle I^3(\lambda) \rangle / \langle I(\lambda) \rangle^3$ для раствора красителя (1) приведены для справки.

Различия между восстановленными спектрами $\langle I^3(\lambda) \rangle / \langle I(\lambda) \rangle^3$, полученными для исследуемых систем при различных условиях, можно количественно оценить, используя оценки усредненной по длине волны дисперсии нормированного момента третьего порядка $M_3(\lambda)$:

$$\overline{D_{\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d(\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3)}{d\lambda} d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.8)$$

Значения дисперсии $\overline{D_{\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3}}$, оцененные для различных условий эксперимента в спектральной области от $\lambda_1 = 600$ нм до $\lambda_2 = 750$ нм, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Усредненная по длине волны дисперсия нормированного третьего момента $\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3$, нм⁻¹.

Раствор красителя	SiO ₂ система, статический режим	SiO ₂ система, режим сканирования	TiO ₂ система, статический режим	TiO ₂ система, режим сканирования
$\approx 1.0 \times 10^{-6}$	$\approx 1.53 \times 10^{-6}$	$\approx 97.33 \times 10^{-6}$	$\approx 2.40 \times 10^{-6}$	$\approx 240.27 \times 10^{-6}$

На рисунке 4.8 представлены скорректированные на шум спектральные зависимости $M_3(\lambda)$ для исследуемых флуоресцентных систем в режиме сканирования; редуция шума производилось в соответствии с уравнением (4.2) с использованием «статических» эталонных данных (усредненных по времени значений $\langle I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ и $\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3$, полученных без сканирования).

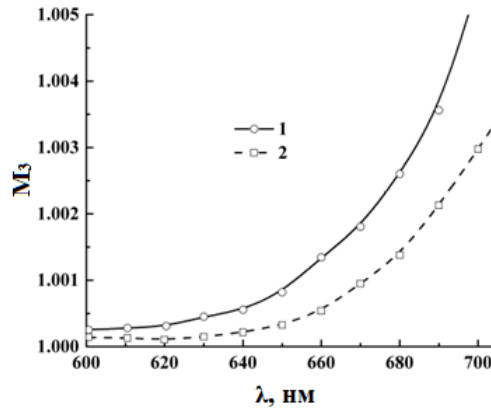


Рисунок 4.8 - Скорректированные на шум зависящие от длины волны значения нормированного момента флуктуаций интенсивности третьего порядка для систем на основе TiO_2 (1) и SiO_2 (2).

Сравнивая эти данные с ранее опубликованными результатами для слоев крупнозернистого диоксида кремния, легированного родамином 6Ж, которые были получены с использованием микроскопа Horiba Jobin Ivon Lab Ram HR800 в качестве устройства детектирования [258], можно сделать вывод о вышеупомянутом эффекте подавления, обусловленном возбуждением мод в светопроводящем многомодовом канале. Обычно отношения $(M_3 - 1)_i / (M_3 - 1)_{ii}$ находятся в диапазоне от $\approx 1.0 \times 10^{-3}$ до $\approx 5.0 \times 10^{-3}$ для длин волн, изменяющихся от 600 до 700 нм (i соответствует данным для исследуемой системы на основе диоксида кремния, представленные на рисунке 4.8, ii , соответствуют данным, заимствованным из [258]). Несмотря на некоторое различие оптических транспортных свойств исследуемых систем и условий возбуждения флуоресценции, усредненное по длине волны значение $\beta = (M_3 - 1)_i / (M_3 - 1)_{ii}$ может быть использовано для характеристики «случайного возбуждения» источников некоррелированного излучения за счет распространения мод в патч-корде (в случае использования микроскопа Horiba Jobin Ivon Lab Ram HR800 этот эффект отсутствует). Расчетное значение $\bar{\beta} = \int_{600}^{700} \beta(\lambda) d\lambda / 100$ примерно равно $\approx 2.0 \times 10^{-3}$, что разумно согласуется с приведенной выше оценкой числа возбужденных мод ($N_m \sim \beta^{-1}$).

Важно отметить, что такое быстрое увеличение M_3 для исследуемых флуоресцентных систем с увеличением длины волны (см. рисунок 4.8) нельзя объяснить только уменьшением числа возбужденных мод N_m обратно пропорциональных λ^2 , и переход от 600 нм к 700 нм вызывает только 1.36-кратное уменьшение N_m , в то время как в M_3 имеет место многократное увеличение. К тому же, коэффициент затухания одинаков для обеих исследованных систем, что позволяет сравнивать их свойства переноса излучения на основе полученных экспериментальных зависимостей.

Достаточно большая скорость увеличения M_3 с увеличением длины волны для системы на основе диоксида титана может быть интерпретирована с точки зрения высокой эффективности возбуждения флуоресценции в относительно тонком подповерхностном слое системы по сравнению с системой на основе диоксида кремния. Это согласуется со значительно большим интегральным выходом флуоресценции Q и расширением спектра флуоресценции в длинноволновой области (рисунок 4.4, кривая 3), что является результатом значительно меньшего значения средней транспортной длины свободного пробега в ансамбле плотно упакованных частиц диоксида титана. Эти особенности можно рассматривать с помощью, следующей качественной феноменологической модели. В используемых условиях возбуждения флуоресценции (в частности, при скользящем падении лазерного луча на поверхность образца) проникающий свет накачки распространяется в тонком приповерхностном слое образца, подвергаясь постепенному поглощению и одновременному превращению в диффузную составляющую. Характерный масштаб распространения света в случайных средах связан с длиной экстинкции l_{ext} , которая обратно пропорциональна коэффициенту экстинкции μ_{ext} :

$$l_{ext}^{-1} = \mu_{ext} = \mu_a + \mu_s = l_a^{-1} + l_s^{-1}, \quad (4.9)$$

где μ_a , μ_s - коэффициенты поглощения и рассеяния среды, l_s - длина рассеяния.

В исследуемых системах имеет место почти изотропное рассеяние, поэтому

можно положить $l_s \approx l^*$. Следовательно, длина экстинкции примерно равна $l_{ext} \approx l_a l^* / (l_a + l^*)$. Исходя из характеристик исследованных систем можно увидеть, что в случае системы на основе диоксида титана при длине волны 532 нм длина поглощения значительно больше, чем $l_{TiO_2}^*$. Соответственно $l_{ext, TiO_2} \approx l_{TiO_2}^*$. Для системы на основе SiO₂ характерно значительно большее значение длины экстинкции $l_{ext, SiO_2} \gg l_{ext, TiO_2}$. Таким образом, можно сделать вывод, что преобразование света накачки в флуоресцентное излучение происходит в достаточно тонком приповерхностном слое в системе на основе TiO₂ по сравнению с системой на основе SiO₂. В спектральной области от 600 нм до 700 нм поглощение системы определяется только самопоглощением флуоресцентного излучения, и ожидается, что длина поглощения будет больше, чем в случае 532 нм. Исходя из характеристик образца, можно предположить, что поле флуоресцентного излучения в основном локализовано в приповерхностном слое образца на основе TiO₂ толщиной порядка нескольких микрометров. В этом случае средняя разность длин пути $\langle \Delta s \rangle$, определяющая M_3 для неполяризованного света при заданном значении l_c , пропорциональна $l_{TiO_2}^*$. Напротив, зона локализации флуоресцентного излучения распределена по всей толщине образца на основе SiO₂. Для таких условий излучения средняя разность длин пробега становится зависимой не только от транспортной длины свободного пробега $l_{TiO_2}^*$, но и от толщины образца. В любом случае $\langle \Delta s \rangle_{SiO_2} \gg \langle \Delta s \rangle_{TiO_2}$, и это проявляется в больших значениях M_3 для образцов на основе TiO₂. Кроме того, необходимо отметить, что средняя объемная плотность энергии флуоресцентного излучения существенно выше в системах на основе диоксида титана из-за меньшей зоны локализации по сравнению с системой на основе диоксида кремния. Это и есть главная причина отмеченных выше особенностей спектра флуоресценции системы на основе TiO₂.

4.3. Краткие выводы по главе

В данной главе представлены результаты проверки применимости метода безопорной рефлектометрии со спектральной селекцией детектируемого излучения при малых значениях спектрального разрешения системы детектирования для характеристики переноса флуоресцентного излучения в многократно рассеивающих случайно-неоднородных средах. Отличительной особенностью рассмотренной безопорной рефлектометрической системы является стохастическая фазовая модуляция детектируемого флуоресцентного сигнала на пути распространения между конфокальным блоком и монохроматором. Эта модуляция происходит вследствие смешения мод многомодового оптоволоконного патч-корда, используемого в качестве канала передачи излучения, и вызывает значительное подавление детектируемых флуктуаций интенсивности. Рассмотренные процедуры исключения шумовой составляющей и коррекции данных позволяют восстановить спектральные зависимости статистических моментов флуктуаций интенсивности, вызванных сканированием, даже в случае относительно небольших длин когерентности спектрально селектируемого флуоресцентного излучения по сравнению с характерной длиной распространения флуоресценции. Несмотря на значительное подавление флуктуаций интенсивности, возникающих из-за неидеальных условий детектирования (в частности, небольшое значение β), особенности переноса флуоресцентного излучения в зондируемой среде, вызванные выраженным многократным рассеянием, могут быть хорошо идентифицированы с использованием рефлектометрической системы, собранной из общедоступных компонентов. К этим особенностям относятся увеличение характерного пути распространения флуоресценции из-за предполагаемого отрицательного поглощения флуоресцентного излучения в определенном спектральном интервале и сильного влияния эффективности рассеяния в матричной среде на этот процесс. Ключевым моментом в применении метода безопорной рефлектометрии со спектральной селекцией регистрируемого излучения для характеристики особенностей переноса излучения в случайно-неоднородных средах является

обеспечение удовлетворительной чувствительности измеряемых информативных параметров (статистических моментов флуктуаций интенсивности на различных длинах волн) к зависящим от длины волны изменениям характеристик взаимодействия среды со светом (в частности, транспортной длины и длины поглощения). Общий критерий для обеспечения удовлетворительной чувствительности может быть представлен в следующем виде: $\langle \Delta s \rangle / l_c \sim 1$. В противных случаях $\langle \Delta s \rangle / l_c \approx 0$ и $\langle \Delta s \rangle / l_c \gg 1$, измеренные статистические моменты флуктуаций интенсивности практически нечувствительны к изменениям характеристик взаимодействия флуоресцентного излучения со средой. Следует отметить, что для данной исследуемой среды средняя разность длин пути $\langle \Delta s \rangle$ для выбранной зондирующей длины волны является фиксированной, а длину когерентности l_c возможно подстраивать. Достижимый верхний предел регулировки длины когерентности определяется максимальным спектральным разрешением применяемого блока спектральной селекции (монохроматора), и длина когерентности детектируемого света может быть уменьшена от этого предела путем увеличения входной щели монохроматора (или, аналогично, сглаживанием спектральных данных на этапе обработки). Еще один способ уменьшить длину когерентности, рассмотренный в главе, - применение многомодового оптоволоконного патч-корда заданной длины в качестве канала передачи излучения между конфокальной системой и монохроматором.

Материалы, представленные в данной главе опубликованы в статье: Zimnyakov D. et al. Band-Limited Reference-Free Speckle Spectroscopy: Probing the Fluorescent Media in the Vicinity of the Noise-Defined Threshold/ Zimnyakov D.A., Isaeva E.A., Isaeva A.A., Volchkov S.S. //Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – №. 5. – p. 1629.

Глава 5. Фотоиндуцированная проводимость в неупорядоченных дисперсных ансамблях полупроводниковых и квазиметаллических наночастиц

Несмотря на обилие диагностических методов, направленных на анализ особенностей взаимодействия монохроматического и широкополосного излучения с веществом, методы, связанные с определением оптоэлектронных свойств низкоразмерных дисперсных систем на основе микро- и наночастиц различных химических соединений, проработаны в недостаточной степени. Кроме того, анализ фотопроводящих свойств в зависимости от характеристик светового воздействия представляет значительный интерес с точки зрения различных приложений в фотонике и сенсорике.

В данной главе рассматриваются оптоэлектронные свойства тонких дисперсных покрытий на основе частиц триоксида вольфрама (материала, известного своим фото-, электро- и газохромизмом) и в недостаточной степени исследованных с точки зрения оптических свойств силицидов тугоплавких металлов (в частности, дисилицида молибдена). Демонстрируется возможность оценки энергии Урбаха, исходя из скорости нарастания фотопроводимости исследуемых систем при импульсно-периодическом лазерном воздействии вблизи края полосы фундаментального поглощения. Представлены эмпирические данные о фотоотклике тонких дисперсных слоев исследуемых систем на лазерную накачку в УФ и видимом оптическом диапазоне.

5.1. Влияние особенностей микро- и макроскопического переноса подвижных носителей заряда на низкочастотную фотоиндуцированную проводимость дисперсных ансамблей плотноупакованных полупроводниковых и квазиметаллических частиц

Методология исследований, учитывающая множество аспектов фотоиндуцированного переноса заряда в тонких дисперсных слоях

полупроводниковых микро- и наночастиц, требует учета совместного влияния различных особенностей переноса зарядов, проявляющихся на макроскопическом уровне. В частности, необходима регистрация темновой проводимости исследуемой системы для установления устойчивых значений базовой проводимости без учета лазерного воздействия. Второй составляющей обсуждаемого подхода является регистрация фотопроводимости системы от начала импульсно-периодической лазерной накачки до её выключения. Окончание импульсно-периодического воздействия совпадает с установлением устойчивых значений фотопроводимости во времени. На завершающей стадии происходит регистрация релаксации фотопроводимости после выключения лазерной накачки до значений, приближающихся к темновой проводимости. Подобная концепция предполагает возможность оценки фундаментальных особенностей взаимодействия света со случайно-неоднородными микро и нанослоями с проводящими свойствами вблизи порога протекания (перколяции). К подобным особенностям относятся ограниченная подвижность носителей заряда, высокая эффективность их захвата ловушками, влияние барьерных потенциалов в зонах контакта соседних частиц и др.

В данном разделе представлены результаты исследования фотоиндуцированной проводимости структурно-неупорядоченных слоев плотноупакованных микрочастиц триоксида вольфрама при импульсно-периодической лазерной накачке на различных длинах волн вблизи края полосы фундаментального поглощения триоксида вольфрама. Данное полупроводниковое соединение является веществом, хорошо поглощающим в УФ диапазоне и обладающим шириной запрещенной зоны порядка 2.8 эВ [259,260].

Для анализа низкочастотной фотоиндуцированной проводимости дисперсных слоев применялись встречно-штыревые электродные системы на основе Cr, нанесенные на стеклянные подложки с помощью метода фотолитографии. Размер рабочей поверхности составляет 5×5 мм (межэлектродное расстояние ≈100 нм). На рисунке 5.1 показана типовая встречно-штыревая электродная система, используемая в экспериментах. Исходные взвеси, используемые для

приготовления дисперсных слоев, представляли собой суспендированный порошок WO_3 (продукт Sigma Aldrich №232785, со средним диаметром <25 мкм) с объемной долей 8×10^{-5} в водной среде и массой навески порошка, равной 0.011 г. Объемная доля и масса частиц являются факторами, определяющими структуру и толщину получаемых слоев при высыхании нанесенного на электродную систему слоя суспензии. Толщина получаемых слоев оценивалась с помощью системы OCT Swept Source OSC1300SS (производство компании Thorlabs) и варьировалась от ≈ 30 до ≈ 100 мкм.

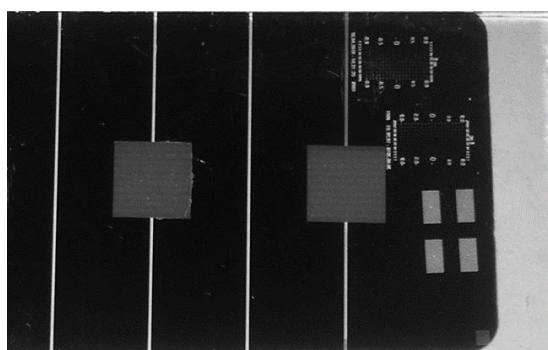


Рисунок 5.1 - Используемая в экспериментах встречно-штыревая электродная система.

В качестве экспериментальной установки для измерения фотопроводимости в работе реализована схема, представленная на рисунке 5.2.

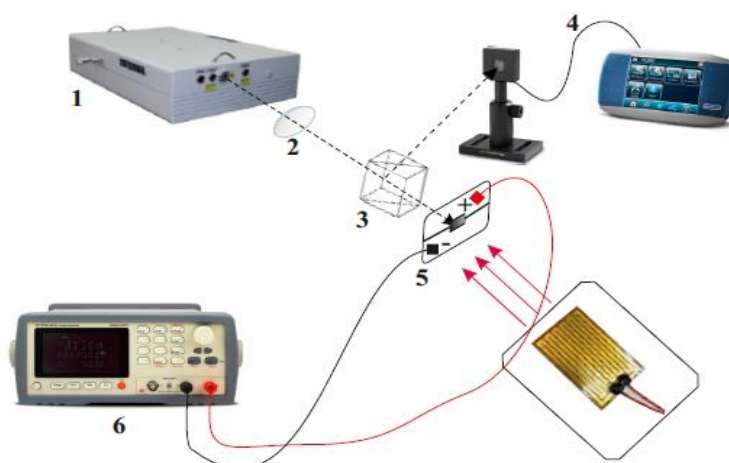


Рисунок 5.2 - Схема экспериментальной установки.

В качестве источника лазерного излучения использовалась интегрированная система Nd: YAG лазер – перестраиваемый оптический параметрический генератор (продукт LOTIS ТП 2145-ОРО) (1). Частота следования импульсов была

равна 10 Гц. В роли расширителя пучка в схему была введена короткофокусная линза производства EDMUND Optics с фокусным расстоянием 5 см (2). Расстояние от лазера до линзы равно 3.5 см. Расстояние от линзы до датчика энергии соответствовало 13.5 см. Расстояние от линзы до образца устанавливалось равным 17.5 см. Регистрация энергии выходного лазерного излучения проводилась с помощью светоделительного кубика (3) и комплекта измерительного оборудования Gentec MAESTRO с датчиком энергии QE-12 с рабочим диапазоном измерения энергии от 0.7 мкДж до 3.9 Дж (4). Исследуемый образец обозначен на схеме как (5). Для регистрации значений низкочастотной проводимости дисперсных слоев был использован тераомметр ТЕТРОН М13А (6) (производство РФ) со следующими основными характеристиками: значения тока варьируются от 1 пА до 30 мА; значения сопротивления определяются в диапазоне от 100 КОм до 10 ТОм; погрешности измерений тока и сопротивления соответственно $\pm 3\%$ и $\pm 1\%$ (до 1 ГОм), $\pm 3\%$ (от 1 ГОм до 9.99 ГОм), $\pm 5\%$ (от 10 ГОм до 99.9 ГОм), $\pm 10\%$ (более 100 ГОм); максимальное количество отсчетов в секунду равно 6). В процессе экспериментов температура исследуемых образцов измерялась с помощью тепловизора Testo 875 и при необходимости задавалась с помощью резистивного нагревателя.

На рисунках 5.3-5.5 представлены исходные экспериментальные данные – зависимости фотопроводимости исследуемого образца при импульсно-периодическом лазерном воздействии на различных длинах волн (на примере длин волн от 440 до 490 нм). Измерения проводились в фундаментальной полосе поглощения триоксида вольфрама и при смещении от ее края в низкочастотную область. Начало измерений производилось после стабилизации температуры и темновой проводимости образца. Используемый интервал длин волн соответствовал энергиям квантов накачки от 2.8 до 2.5 эВ (меньше ширины запрещенной зоны, [261]). Температура образца была равна 308 ± 1 К. Значение приложенного напряжения устанавливалось равным 3 В. Плотность энергии накачки во всех экспериментах оставалась постоянной и составляла в среднем 1 мДж/см².

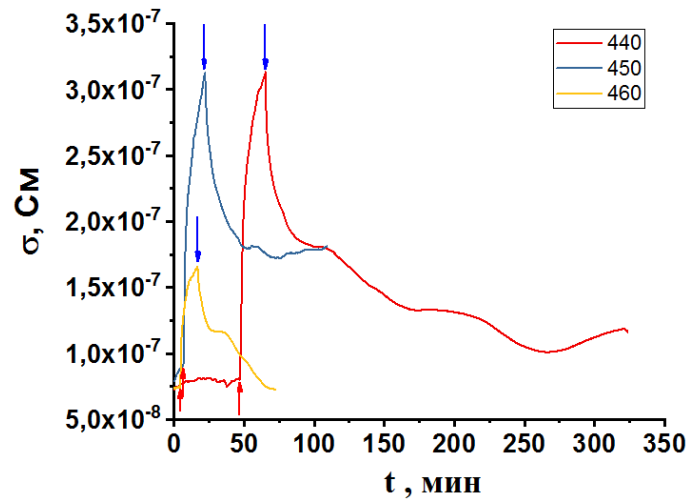


Рисунок 5.3 - Зависимости фотопроводимости от времени для слоя плотноупакованных частиц триоксида вольфрама со средней толщиной 65 мкм. Красными стрелками показано начало лазерного воздействия; синими стрелками демонстрируется конец лазерной накачки. Представленные зависимости соответствуют длинам волн зондирующего излучения 440-460 нм.

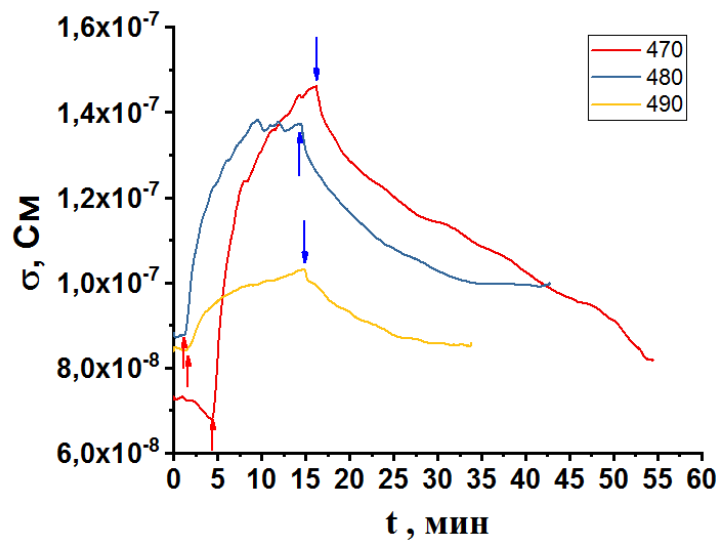


Рисунок 5.4 - Аналогично рисунку 5.3. Представленные зависимости соответствуют длинам волн зондирующего излучения 470-490 нм.

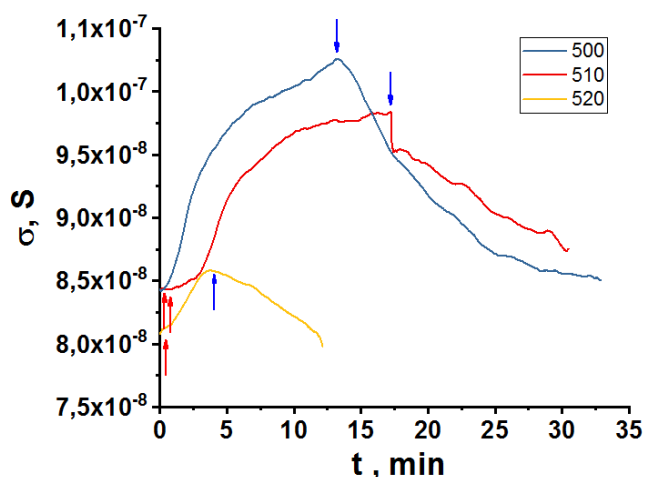


Рисунок 5.5 - Аналогично рисунку 5.3. Представленные зависимости соответствуют длинам волн зондирующего излучения 500-520 нм.

Из рисунков 5.3-5.5 видно, что в фундаментальной полосе поглощения и при смещении от неё в длинноволновую область скорость рекомбинации подвижных носителей заряда является весьма невысокой. Насыщение фотопроводимости (при лазерном воздействии порядка 10 мин) может быть обусловлено высокими концентрациями фотоиндуцированных избыточных носителей заряда при малых пространственных масштабах облучаемой системы и малых скоростей рекомбинации носителей, а также их разделением под действием внешнего поля, связанного с приложенным напряжением, приводящему к появлению внутреннего ограничивающего поля, препятствующего внешнему приложенному полю. Возникающее поле обусловлено квазиравновесным распределением положительных и отрицательных носителей заряда на границе соседних частиц. При достижении насыщения фотопроводимость предположительно контролируется диффузионным механизмом переноса зарядов в частицах и между ними при подавленном влиянии дрейфовой составляющей переноса.

После выключения лазерной накачки релаксация фотопроводимости в течении первых минут предположительно обусловлена совокупным действием двух основных механизмов: дрейфового и диффузного токов, нарушающих квазиравновесное распределение на границе соседних частиц и приводящих к резкому сбросу заряда. Последующая релаксация обусловлена освобождением

центров захвата заряда – поверхностных ловушек, определяющих плавный спад проводимости к частичному или полному восстановлению до исходных «темновых» значений.

Исходя из полученных исходных экспериментальных зависимостей, было получено спектральное распределение фотоотклика системы, определяемое отстройкой значений максимальной фотопроводимости на значения проводимости в «темновом» режиме. Обращая внимание на рисунок 5.6, важно отметить высокие значения фотоотклика, напрямую связанные с относительно небольшой для микронных частиц толщиной исследуемого образца. Это открывает возможность сильной нелинейной реакции на внешнее воздействие (температуру, электрическое поле, световое воздействие) для фотопроводимости с близкими к пороговому (порог перколяции) режимами макроскопического переноса зарядов.

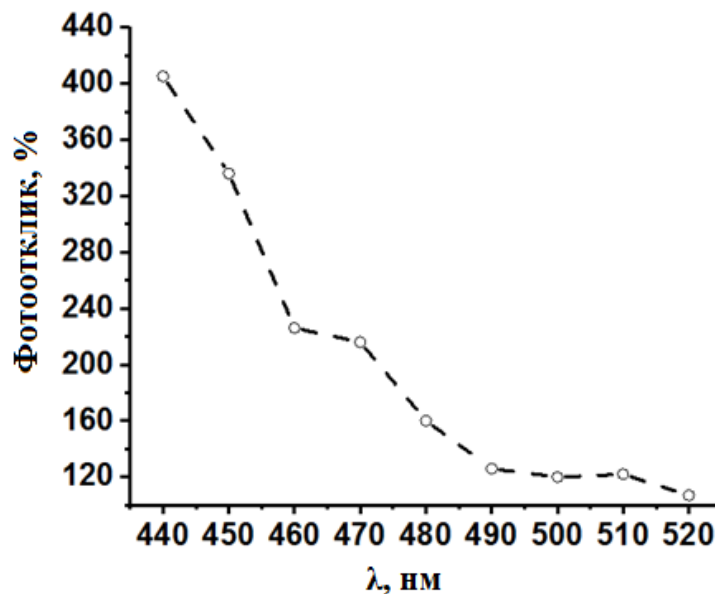


Рисунок 5.6 - Распределение фотоотклика тонких слоёв WO_3 в интервале длин волн от 440 до 520 нм.

Анализ значений скорости нарастания фотоиндуцированного тока на начальной стадии лазерного воздействия (см., например, рисунки 5.3-5.5) может быть использован для характеристики «хвоста Урбаха» осажденных слоев (в частности, энергии Урбаха). Энергия Урбаха является одной из ключевых характеристик

переноса заряда в полупроводниках с дефектами. Величина E_U напрямую связана с таким параметром зонной структуры, как так называемый параметр крутизны g (см., например, [262]), который определяет эффективность взаимодействия свободных и связанных зарядов с фононами. Рост параметра g обуславливает увеличение вероятности возникновения фононно-связанных зарядовых состояний и их локализации. Для анализа возможно использовать подход, подробно рассмотренный ранее [262]. В рамках этого подхода коэффициент поглощения полупроводниковой системы $\alpha(E_{pt})$ можно выразить следующим образом:

$$\alpha(E_{pt}) = \alpha_0 \exp\left(g \frac{E_{pt} - E_g}{kT}\right) \quad (5.1)$$

где E_{pt} – энергия фотона, E_g – энергия ширины запрещенной зоны, α_0 – коэффициент поглощения на краю фундаментальной полосы поглощения, g – параметр крутизны, определяющий фононно-экситонное взаимодействие. Параметр g определяет эффективность взаимодействия свободных зарядов с фононами и зависит от температуры, исходя из соотношения (5.2).

$$g = g_0 \left(\frac{2kT}{E_{pn}}\right) \tanh\left(\frac{E_{pn}}{2kT}\right) \quad (5.2)$$

где E_{pn} – энергия фонона. Энергия Урбаха может быть определена как:

$$E_U = \frac{kT}{g} \quad (5.3)$$

С другой стороны, коэффициент поглощения напрямую связан с нарастанием фотопроводимости на ранних этапах лазерного воздействия и может быть определен как:

$$\alpha(E_{pt}) \propto E_{pt} \cdot d\langle\sigma\rangle / dt \propto \exp\left[(E_{pt} - E_g) / E_U\right] \quad (5.4)$$

Это позволяет определить энергию Урбаха из скорости нарастания фотопроводимости в зависимости от значений разности ширины запрещенной зоны и энергии фотона.

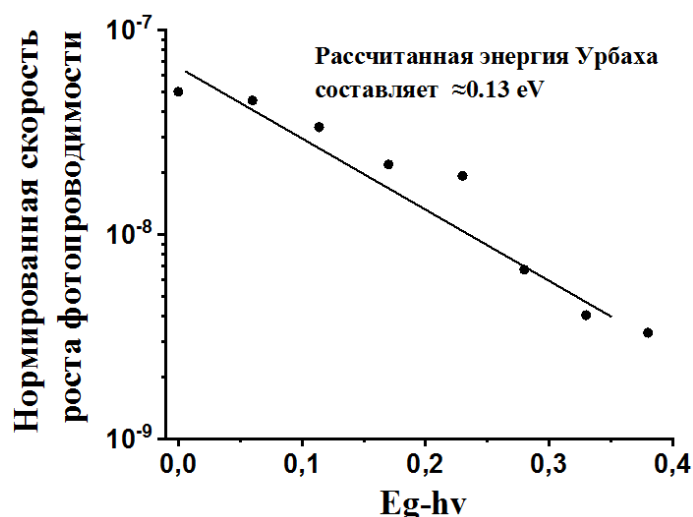


Рисунок 5.7 - Зависимость нормированной фотопроводимости от модуля разности значений ширины запрещенной зоны WO_3 и энергии фотонов.

На рисунке 5.7 представлены расчетные оценки энергии Урбаха, что для 308 К составляет 0,13 эВ. Полученное значение можно сравнить с ранее опубликованными работами [263], посвященной наносферам диоксида титана при температуре $T=308$ К и условиям проводимого эксперимента, близким к данной работе, а также с работой, посвященной фотопроводимости нанотрубок анатаза диоксида титана при комнатной температуре [264]. Оценки параметров электронной структуры в случае микрочастиц триоксида вольфрама, сферических наночастиц анатаза диоксида титана и нанотрубок анатаза TiO_2 приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Параметры электронной структуры различных наносистем.

WO_3 (порошок $d < 25$ мкм) $T=308$ К	TiO_2 (сферы $d < 25$ нм) $T=308$ К	TiO_2 (трубки $1 \mu\text{м} \times 108 \pm 3.4$ нм) $T=295$ К
Параметр крутизны g		
0,204	0,156	0,105
Энергия Урбаха (E_U)		
0.13 эВ	0.17 эВ	0.24 эВ

Из таблицы 5.1 наглядно видно, что энергия Урбаха в случае микрочастиц WO_3 имеет меньшие значения относительно наночастиц частиц диоксида титана анатаза. Прежде всего это обусловлено масштабными эффектами, связанными с

низкой удельной площадью поверхности, что, как следствие, приводит к менее выраженной дефектности частиц WO_3 . Параметр крутизны, рассчитанный для триоксида вольфрама имеет значения приблизительно в 2 раза выше, чем аналогичный параметр для нанотрубок анатаза. Это позволяет предположить более сильное влияние связь фононно-электронных взаимодействий, приводящих к подавлению подвижности фотогенерированных носителей и достаточно высокой вероятности возникновения локализованных состояний заряда.

5.2. Экспериментальные данные о низкочастотной фотоиндуцированной проводимости дисперсных наносистем на основе узкозонных полупроводниковых частиц. Обсуждение полученных результатов

Предложенная концепция регистрации данных о низкочастотной фотопроводимости микро и наночастиц, обсужденная в параграфе 5.1, может быть использована для узкозонных полупроводниковых частиц, проявляющих квазиметаллические свойства и обладающих малыми значениями ширины запрещенной зоны. Как следствие, для них основная полоса поглощения смещена в микронную область. К подобным материалам относятся силициды металлов, таких как $MoSi_2$, $CrSi_2$, WSi_2 и др. Однако возникает определенный интерес к анализу их оптических свойств в ближнем УФ и видимом диапазоне. Изоструктурная метастабильная фаза $MoSi_2$ принадлежит к пространственной группе D_6 гексагональной структуры с параметрами решетки a и c , равными 0.4642 и 0.6529. Максимум валентной зоны находится в точке L , а минимум зоны проводимости - в точке M зоны Бриллюэна. Энергия прямого межзонного перехода в точке L составляет 0,36 эВ, а энергия непрямого перехода сравнима с 0,07 эВ [265].

В данном разделе рассмотрена низкочастотная фотопроводимость слоев наночастиц дисилицида молибдена со средним диаметром <80 нм, осажденных на встречно-штыревые электродные системы на основе Cr , аналогичные описанным выше. Толщина слоев оценивалась по косвенным волюмометрическим данным и находилась в пределах от 300 до 450 нм.

Экспериментальное оборудование и условия проведения эксперимента аналогичны описанным выше. Температура образца устанавливалась равной $T=296$ К и $T=313$ К с погрешностью измерений ± 1 К. Значение приложенного напряжения устанавливалось равным 3 В. Плотность энергии во всех отдельных экспериментах оставалась постоянной и составляла в среднем 1.05 мДж/см². На рисунке 5.8 представлены измерения темнового тока в отсутствие лазерной накачки при различных температурах образца.

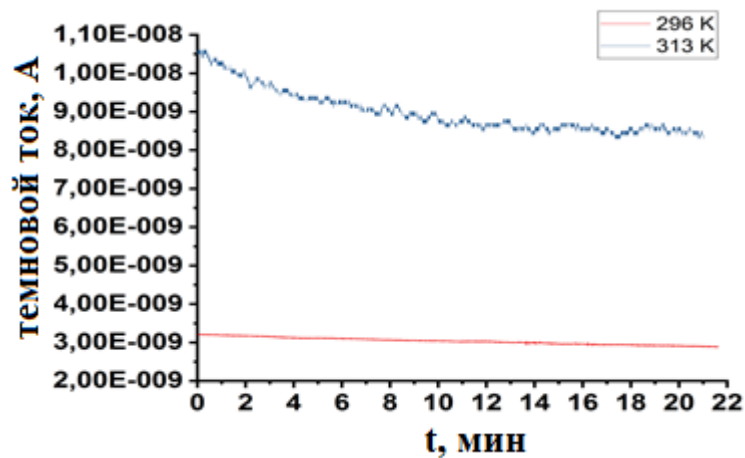


Рисунок 5.8 - Зависимости темнового тока от времени при различных температурах образца. Синей кривой показаны значения тока при температуре 313 К, красной кривой при температуре 296 К.

На рисунках 5.9 - 5.10 представлены результаты измерений фотоотклика системы, полученные из исходных экспериментальных данных о фототоке в диапазоне от 355 до 480 нм. Также представлены результаты интерполирования и аппроксимации степенной функцией вида $y=ax^b$ с целью установления ожидаемых значений фотоотклика внутри рабочего диапазона, так и при смещении в более длинноволновую область.

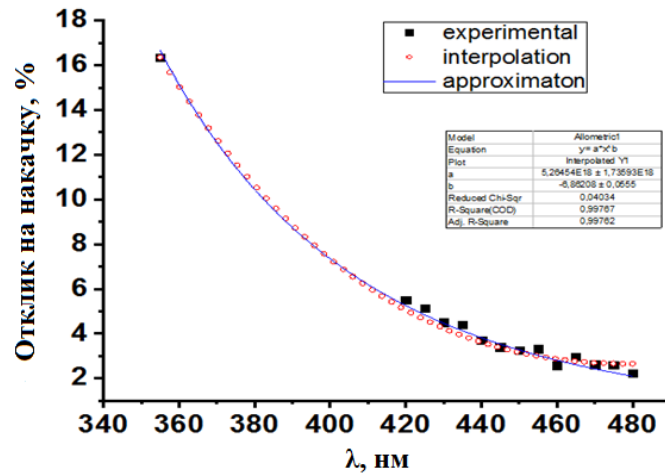


Рисунок 5.9 - Спектральное распределение фотоотклика системы в % в зависимости от длины волны зондирующего излучения. Данные получены при $T=296$ К. Черными маркерами показаны значения, полученные из экспериментальных данных. Красными маркерами показан результат сплайн интерполяции; синяя кривая – степенная апппроксимация.

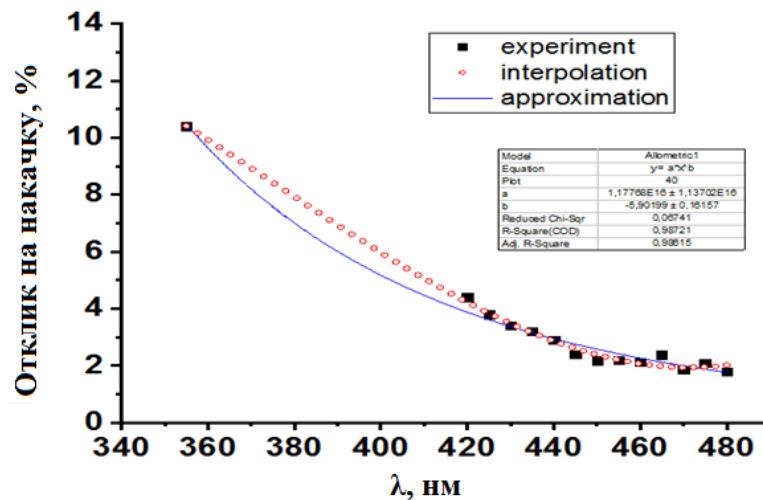


Рисунок 5.10 - Аналогично рисунку 5.8, при температуре образца $T=313$ К.

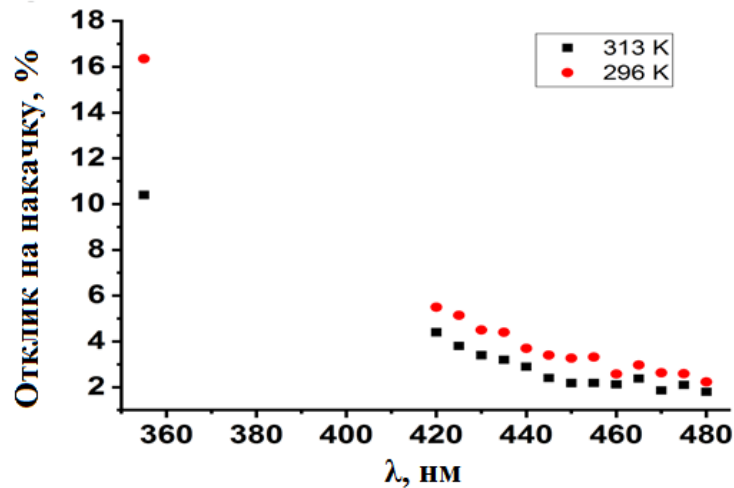


Рисунок 5.11 - Спектральный фотоотклик тонких слоёв MoSi_2 в оптическом диапазоне от 355-480 нм в зависимости от температуры. Красным маркером показано распределение при температуре 296 К, черным маркером – при $T=313$ К.

В представленных спектральных распределениях отображается слабая реакция на лазерное воздействие. Тем не менее, вероятность появления «горячих» электронов в зоне лазерного воздействия является значимой, в связи с механизмом переноса туннелирование «горячих» электронов через межчастичные энергетические барьеры может являться значимым.

В макроскопическом смысле MoSi_2 при импульсно-периодическом лазерном воздействии демонстрирует квазиметаллическое поведение, что обусловлено снижением фотоиндуцированной проводимости при росте температуры. Это наглядно представлено на рисунке 5.11, учитывая плотность падающей энергии идентичной в обоих случаях. Также стоит заметить, что подобное поведение не было замечено в результатах «темновых» измерений, где дисилицид молибдена характеризовался скорее «полупроводниковой» реакцией на температуру.

5.3. Краткие выводы по главе

Описанная в главе методология анализа фотоиндуцированной низкочастотной проводимости плотноупакованных слоев микро- и наночастиц объединяет рассмотрение макроскопических и микроскопических эффектов, возникающие при приложении разности потенциалов к тонким слоям микро- и наночастиц. Эта

методология основана на анализе взаимосвязи между лазерным воздействием и макроскопическим откликом исследуемого образца в зависимости от времени. Методика оценки энергии Урбаха из данных о скоростях нарастания фотоотклика для различных длин волн импульсно-периодической лазерной накачки представляется обоснованной и удобной для практического использования. Сопоставление полученных данных с ранее опубликованными результатами позволяет предположить достаточно сильную фонон-электронную связь в исследованных образцах частиц триоксида вольфрама.

Исследования низкочастотной фотопроводимости узкозонных полупроводниковых нанослоев на основе дисилицида молибдена демонстрирует неожиданные результаты. Однако достаточно слабая зависимость фотоотклика от светового воздействия не позволяет рекомендовать MoSi_2 для приложений в ближнем УФ и видимом диапазонах оптического спектра.

Полученные в данной главе результаты, были опубликованы в следующих работах:

1. Dybrovsky S.V. et al. Photo-conductance of MoSi_2 nanoparticle layers in the near ultraviolet and visible spectral ranges / Dybrovsky S.V., Tsy-pin D.V., Volchkov S.S., Zimnyakov D.A. // SPIE Proceedings, 2021. – V. 11846. – p. 118460D.
2. Volchkov S.S. et al. Photo-conductance of thin microstructured WO_3 films in the vicinity of the edge of fundamental absorption band / Volchkov S.S., Kochkurov L.A., Ushakova E.V., Zimnyakov D.A. // SPIE Proceedings, 2021. – V. 11846. – p. 118460F.
3. Volchkov S.S. et al. Photoconductance of quasi-2D random layers of anatase nanoparticles near the edge of the fundamental absorption band/ Volchkov S.S., Kochkurov L.A., Ushakova E.V., Zimnyakov D.A. //SPIE Proceedings, 2020. – V. 11458. – p. 1145812.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований взаимодействий лазерных и широкополосных источников излучения со случайно-неоднородными средами на основе дисперсных микро- и наночастиц были обнаружены и интерпретированы новые эффекты, к числу которых относятся:

1. Существование аффинного подобия между восстановленной эффективной комплексной диэлектрической функцией, зависящей от импульсно-периодической лазерной накачки в полосе фундаментального поглощения и диэлектрической функцией, зависящей от частоты, для наночастиц анатаза. Модуляция диэлектрической функции полупроводниковых материалов может с удовлетворительной точностью быть описана одноосцилляторной лоренцевой моделью при соответствующем подборе параметра затухания, плазменной и резонансной частоты. Существенные отрицательные значения действительной части диэлектрической функции могут быть условием для возникновения поверхностных плазмонных резонансов в подобных системах (при условии малости мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости).

2. Соотношение между индуцированной и спонтанной компонентами флуоресцентного излучения при лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред асимптотически стремится к предельному значению при возрастании интенсивности накачки и определяется насыщением флуоресцентной эмиссии в ансамбле стохастических низкодобротных микрорезонаторов в среде, ассоциируемых со структурой спекл-поля излучения накачки. Эффект уширения зоны флуоресцентного излучения обусловлен возрастанием вкладов актов самопоглощения флуоресцентных квантов средой с их последующим переизлучением в процесс переноса флуоресцентного излучения в среде и определяется транспортной длиной распространения излучения в среде.

3. Вклад от смещения мод в оптоволоконном патч-корде при передаче регистрируемого безопорным рефлектометром со спектральной селекцией

флуоресцентного излучения из конфокального блока в монохроматор является естественным ограничителем длины когерентности флуоресцентного излучения и может быть использован для настройки спектрального качества детектируемого сигнала (и, тем самым, соотношения между длиной когерентности детектируемого флуоресцентного отклика и характерной длиной распространения флуоресценции в зондируемом слое).

4. Предложенная методика анализа скорости нарастания фотопроводимости дисперсных слоев при импульсно-периодическом лазерном воздействии на различных длинах волн представляется достаточно эффективной в части экспресс-анализа ключевых характеристик «хвостов Урбаха» широкозонных дисперсных наноматериалов. Подобный экспресс-анализ позволяет выявить особенности взаимодействий свободных носителей заряда с решеткой, оказывающие существенное влияние на подвижность носителей.

Установленные и исследованные эффекты свидетельствуют о существенном влиянии локализованных резонансных и нелинейных взаимодействиях «свет-вещество» в изученных системах на их оптические и электрические свойства; подобное влияние проявляется в модуляции диэлектрической функции при исследованиях нелинейно-оптических свойств методом z-сканирования, пороге возникновения стохастической лазерной генерации в дисперсных наносистемах, допированных лазерными красителями, а также в модуляции фотоотклика в низкоразмерных микро- и нанослоях.

Разработанные в диссертации экспериментальные решения могут быть положены в основу новых эффективных оптических методов диагностики металлических, полупроводниковых, диэлектрических микро- и наночастиц и их ансамблей. Дальнейшие исследования будут направлены на расширение функциональных возможностей, разработанных в ходе выполнения работы теоретических и экспериментальных методов, в частности:

- Разработку и экспериментальную верификацию многопараметрического многоволнового метода z-сканирования с поляризационным анализом рассеянного и прошедшего через образец зондирующего излучения;

- модификацию алгоритма восстановления эффективной диэлектрической функции для дисперсных микрочастиц, характеризующихся режимом рассеяния Ми;
- разработку методологии синтеза и характеристики электрически и оптически управляемых низкоразмерных дисперсных систем микро- и наночастиц для приложений в фотонике и сенсорике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films //Physical review. – 1957. – V. 106. – №. 5. – p. 874.
2. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W. Surface plasmon subwavelength optics //nature. – 2003. – V. 424. – №. 6950. – pp. 824-830.
3. Maier S. A., Atwater H. A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures //Journal of applied physics. – 2005. – V. 98. – №. 1. – p. 10.
4. Maier S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. – Springer Science & Business Media, 2007. – 221 p.
5. Lal S., Link S., Halas N. J. Nano-optics from sensing to waveguiding //Nature photonics. – 2007. – V. 1. – №. 11. – pp. 641-648.
6. Veselago V. G. Electrodynamics of substances with simultaneously negative and //Usp. Fiz. Nauk. – 1967. – V. 92. – pp. 517.
7. Pendry J. B. Negative refraction makes a perfect lens //Physical review letters. – 2000. – V. 85. – №. 18. – p. 3966.
8. Maier S. A. et al. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides //Nature materials. – 2003. – V. 2. – №. 4. – pp. 229-232.
9. Bozhevolnyi S. I. et al. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators //Nature. – 2006. – V. 440. – №. 7083. – pp. 508-511.
10. Fromm D. P. et al. Gap-dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible //Nano letters. – 2004. – V. 4. – №. 5. – pp. 957-961.
11. Muehlschlegel P. et al. Resonant optical antennas //science. – 2005. – V. 308. – №. 5728. –pp. 1607-1609.
12. Sundaramurthy A. et al. Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles //Physical Review B. – 2005. – V. 72. – №. 16. – pp. 165409.

13. Sarychev A. K., Shvets G., Shalaev V. M. Magnetic plasmon resonance //Physical Review E. – 2006. – V. 73. – №. 3. – p. 036609.
14. Sundaramurthy A. et al. Toward nanometer-scale optical photolithography: utilizing the near-field of bowtie optical nanoantennas //Nano letters. – 2006. – V. 6. – №. 3. – pp. 355-360.
15. Muskens O. L. et al. Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas //Nano letters. – 2007. – V. 7. – №. 9. – pp. 2871-2875.
16. Bakker R. M. et al. Nanoantenna array-induced fluorescence enhancement and reduced lifetimes //New Journal of Physics. – 2008. – V. 10. – №. 12. – p. 125022.
17. Kawata S., Inouye Y., Verma P. Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing //Nature photonics. – 2009. – V. 3. – №. 7. – pp. 388-394.
18. Smolyaninov I. I., Hung Y. J., Davis C. C. Magnifying superlens in the visible frequency range //science. – 2007. – V. 315. – №. 5819. – pp. 1699-1701.
19. Fang N., Zhang X. Imaging properties of a metamaterial superlens //Proceedings of the 2nd IEEE Conference on Nanotechnology. – IEEE, 2002. –pp. 225-228.
20. Fang N. et al. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens //Science. – 2005. – V. 308. – №. 5721. – pp. 534-537.
21. Melville D. O. S., Blaikie R. J. Super-resolution imaging through a planar silver layer //Optics express. – 2005. – V. 13. – №. 6. – pp. 2127-2134.
22. Cai W., Genov D. A., Shalaev V. M. Superlens based on metal-dielectric composites //Physical review B. – 2005. – V. 72. – №. 19. – p. 193101.
23. Pendry J. B., Schurig D., Smith D. R. Controlling electromagnetic fields //science. – 2006. – V. 312. – №. 5781. – pp. 1780-1782.
24. Schurig D. et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies //Science. – 2006. – V. 314. – №. 5801. – pp. 977-980.
25. Leonhardt U. Optical conformal mapping //science. – 2006. – V. 312. – №. 5781. – pp. 1777-1780.
26. Cai W. et al. Optical cloaking with metamaterials //Nature photonics. – 2007. – V. 1. – №. 4. – pp. 224-227.

27. Alù A., Engheta N. Multifrequency optical invisibility cloak with layered plasmonic shells //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 11. – p. 113901.
28. Jacob Z., Alekseyev L. V., Narimanov E. Optical hyperlens: far-field imaging beyond the diffraction limit //Optics express. – 2006. – V. 14. – №. 18. – pp. 8247-8256.
29. Salandrino A., Engheta N. Far-field subdiffraction optical microscopy using metamaterial crystals: Theory and simulations //Physical Review B. – 2006. – V. 74. – №. 7. – p. 075103.
30. Liu Z. et al. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects //science. – 2007. – V. 315. – №. 5819. – pp. 1686-1686.
31. Memarzadeh B., Mosallaei H. Array of planar plasmonic scatterers functioning as light concentrator //Optics letters. – 2011. – V. 36. – №. 13. – pp. 2569-2571.
32. Schurig D., Pendry J. B., Smith D. R. Transformation-designed optical elements //Optics Express. – 2007. – V. 15. – №. 22. – pp. 14772-14782.
33. Liu Y. et al. Erratum: “Electromechanical stability of dielectric elastomer” //Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – №. 1. – p. 211901.
34. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals //Physical review B. – 1972. – V. 6. – №. 12. – p. 4370.
35. Marton J. P., Jordan B. D. Optical properties of aggregated metal systems: Interband transitions //Physical Review B. – 1977. – V. 15. – №. 4. – p. 1719.
36. Noginov M. A. Other types of solid-state random lasers //Solid-State Random Lasers. – 2005. – pp. 198-221.
37. Ghulinyan M., Pavesi L. (ed.). Light Localisation and Lasing: Random and Pseudo-random Photonic Structures. – Cambridge University Press, 2015. – p. 245.
38. Zimnyakov D. A. et al. Reference-free path length interferometry of random media with the intensity moments analysis //Optics express. – 2017. – V. 25. – №. 13. – pp. 13953-13972.
39. Zimnyakov D. et al. Band-Limited Reference-Free Speckle Spectroscopy: Probing the Fluorescent Media in the Vicinity of the Noise-Defined Threshold //Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – №. 5. – p. 1629.

40. Jonathan E., Enfield J., Leahy M. J. Correlation mapping method for generating microcirculation morphology from optical coherence tomography (OCT) intensity images //Journal of biophotonics. – 2011. – V. 4. – №. 9. – pp. 583-587.
41. Bashkatov A. N., Priezzhev A. V., Tuchin V. V. Laser technologies in biophotonics //Quantum Electronics. – 2012. – V. 42. – №. 5. – pp. 379.
42. Serafetinides A. A., Makropoulou M., Drakaki E. Biophotonics in diagnosis and modeling of tissue pathologies //15th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2008. – V. 7027. – p. 702715.
43. Tsia K. (ed.). Understanding Biophotonics: Fundamentals, Advances, and Applications. – CRC Press, 2016. – p. 733.
44. Wang R. K., Tuchin V. V. (ed.). Advanced biophotonics: tissue optical sectioning. – CRC Press, 2013. – p. 817.
45. Mogensen M. et al. OCT imaging of skin cancer and other dermatological diseases //Journal of biophotonics. – 2009. – V. 2. – №. 67. – pp. 442-451.
46. Kirillin M. Y., Agrba P. D., Kamensky V. A. In vivo study of the effect of mechanical compression on formation of OCT images of human skin //Journal of biophotonics. – 2010. – V. 3. – №. 12. – pp. 752-758.
47. Trottmann M. et al. Ex vivo investigations on the potential of optical coherence tomography (OCT) as a diagnostic tool for reproductive medicine in a bovine model //Journal of biophotonics. – 2016. – V. 9. – №. 1-2. – pp. 129-137.
48. Fujimoto J. G. et al. Optical Coherence Tomography (OCT) in ophthalmology: introduction //Optics express. – 2009. – V. 17. – №. 5. – pp. 3978-3979.
49. Jang I. K. (ed.). Cardiovascular OCT Imaging. – Springer, 2014.
50. Jonsson M. P. et al. Supported lipid bilayer formation and lipid-membrane-mediated biorecognition reactions studied with a new nanoplasmonic sensor template //Nano Letters. – 2007. – V. 7. – №. 11. – pp. 3462-3468.
51. Im H. et al. Template-stripped smooth Ag nanohole arrays with silica shells for surface plasmon resonance biosensing //ACS nano. – 2011. – V. 5. – №. 8. – pp. 6244-6253.

52. Brolo A. G. Plasmonics for future biosensors //Nature Photonics. – 2012. – V. 6. – №. 11. – pp. 709-713.
53. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications //Chemical reviews. – 2012. – V. 112. – №. 4. – pp. 2373-2433.
54. El-Toni A. M. et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures //Nanoscale. – 2016. – V. 8. – №. 5. – pp. 2510-2531.
55. Kusunoki F. et al. Propagation properties of guided waves in index-guided two-dimensional optical waveguides //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – №. 21. – p. 211101.
56. Fujii M., Leuthold J., Freude W. Dispersion relation and loss of subwavelength confined mode of metal-dielectric-gap optical waveguides //IEEE Photonics Technology Letters. – 2009. – V. 21. – №. 6. – pp. 362-364.
57. Dai D., Tang Y., Bowers J. E. Mode conversion in tapered submicron silicon ridge optical waveguides //Optics express. – 2012. – V. 20. – №. 12. – pp. 13425-13439.
58. Chu H. S. et al. Hybrid dielectric-loaded plasmonic waveguide-based power splitter and ring resonator: compact size and high optical performance for nanophotonic circuits //Plasmonics. – 2011. – V. 6. – №. 3. – pp. 591-597.
59. Chu H. S. et al. Submicrometer radius and highly confined plasmonic ring resonator filters based on hybrid metal-oxide-semiconductor waveguide //Optics letters. – 2012. – V. 37. – №. 21. – pp. 4564-4566.
60. Zhu S., Lo G. Q., Kwong D. L. Performance of ultracompact copper-capped silicon hybrid plasmonic waveguide-ring resonators at telecom wavelengths //Optics express. – 2012. – V. 20. – №. 14. – pp. 15232-15246.
61. Zhu S., Lo G. Q., Kwong D. L. Experimental demonstration of horizontal nanoplasmonic slot waveguide-ring resonators with submicrometer radius //IEEE Photonics Technology Letters. – 2011. – V. 23. – №. 24. – pp. 1896-1898.
62. Dong P. et al. GHz-bandwidth optical filters based on high-order silicon ring resonators //Optics express. – 2010. – V. 18. – №. 23. – pp. 23784-23789.

63. Alam M., Aitchison J. S., Mojahedi M. Compact hybrid TM-pass polarizer for silicon-on-insulator platform //Applied optics. – 2011. – V. 50. – №. 15. – pp. 2294-2298.
64. Guan X. et al. Ultra-compact broadband TM-pass polarizer using a silicon hybrid plasmonic waveguide grating //Asia Communications and Photonics Conference. – Optical Society of America, 2013.
65. Guan X. et al. Ultra-compact and ultra-broadband TE-pass polarizer with a silicon hybrid plasmonic waveguide //Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XVIII. – International Society for Optics and Photonics, 2014. – V. 8988. – p. 89880U.
66. Azzam S. I. et al. Hybrid silicon plasmonic-based TE-pass polarization filter for SOI platform //Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits V. – International Society for Optics and Photonics, 2016. – V. 9891. – p 989124.
67. Huang Y. et al. CMOS compatible horizontal nanoplasmonic slot waveguides TE-pass polarizer on silicon-on-insulator platform //Optics express. – 2013. – V 21. – №. 10. – pp. 12790-12796.
68. Sun X. et al. Experimental demonstration of a hybrid plasmonic transverse electric pass polarizer for a silicon-on-insulator platform //Optics letters. – 2012. – V. 37. – №. 23. – pp. 4814-4816.
69. Guan X. et al. Ultrasmall directional coupler and disk-resonator based on nano-scale silicon hybrid plasmonic waveguides //Asia Communications and Photonics Conference. – Optical Society of America, 2012.
70. Song Y. et al. Reducing crosstalk between nanowire-based hybrid plasmonic waveguides //Optics Communications. – 2011. – V. 284. – №. 1. – pp. 480-484.
71. Alam M. Z. et al. Compact low loss and broadband hybrid plasmonic directional coupler //Optics express. – 2013. – V. 21. – №. 13. – pp. 16029-16034.
72. Noghani M. T., Samiei M. H. V. Ultrashort hybrid metal–insulator plasmonic directional coupler //Applied optics. – 2013. – V. 52. – №. 31. – pp. 7498-7503.

73. Li Q. et al. Asymmetric plasmonic-dielectric coupler with short coupling length, high extinction ratio, and low insertion loss //Optics Letters. – 2010. – V. 35. – №. 19. – pp. 3153-3155.
74. Zhu S., Lo G. Q., Kwong D. L. Analysis of ultracompact silicon electro-optic modulator based on Cu-insulator-Si hybrid plasmonic donut resonator //2012 Photonics Global Conference (PGC). – IEEE, 2012. – pp. 1-5.
75. Ooi K. J. A. et al. Vanadium dioxide active plasmonics //2012 Photonics Global Conference (PGC). – IEEE, 2012. – pp. 1-4.
76. Sun X. et al. Miniature intensity modulator based on a silicon-polymer hybrid plasmonic waveguide //Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) 2011: Optoelectronic Devices and Integration. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – V. 8333. – p. 83330C.
77. Lou F. et al. Design and analysis of ultra-compact EO polymer modulators based on hybrid plasmonic microring resonators //Optics express. – 2013. – V. 21. – №. 17. – pp. 20041-20051.
78. Wu M., Han Z., Van V. Conductor-gap-silicon plasmonic waveguides and passive components at subwavelength scale //Optics Express. – 2010. – V. 18. – №. 11. – pp. 11728-11736.
79. Cao L., Brongersma M. L. Ultrafast developments //Nature Photonics. – 2009. – V. 3. – №. 1. – pp. 12-13.
80. Caspers J. N., Rotenberg N., van Driel H. M. Ultrafast silicon-based active plasmonics at telecom wavelengths //Optics express. – 2010. – V. 18. – №. 19. – pp. 19761-19769.
81. Liu K. et al. Review and perspective on ultrafast wavelength-size electro-optic modulators //Laser & Photonics Reviews. – 2015. – V. 9. – №. 2. – pp. 172-194.
82. Alam M. Z. et al. Super mode propagation in low index medium //Quantum Electronics and Laser Science Conference. – Optical Society of America, 2007.
83. Zhu S. et al. Silicon-based horizontal nanoplasmonic slot waveguides for on-chip integration //Optics Express. – 2011. – V. 19. – №. 9. – pp. 8888-8902.

84. O'regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films //nature. – 1991. – V. 353. – №. 6346. – pp. 737-740.
85. Kuang D. et al. Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – №. 24. – pp. 7732-7733.
86. Butusov L. A. et al. Photovoltaic and Optical Properties of Composite Films of Tetraphenyl Porphyrin and Yttrium Vanadate Doped With Europium and Bismuth //International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2019. – V. 10. – №. 4. – pp. 1456-1463.
87. Priyadarshani N., Girisun T. C. S., Ravidhas C. Enhanced electrical behaviour of monoclinic p-CuNb₂O₆ //Materials Research Bulletin. – 2016. – V. 84. – pp. 39-45.
88. Cao H. Lasing in random media // Waves Random Media. - 2003. - V.13. - pp. 1-9.
89. Van Soest G., Tomita M., Lagendijk A. Amplifying volume in scattering media //Optics letters. – 1999. – V. 24. – №. 5. – pp. 306-308.
90. Zhuang H. et al. Structural and optical properties of ZnO nanowires doped with magnesium //Acta Phys. Pol. A. – 2011. – V. 119. – №. 6. – pp. 819-824.
91. Грузинцев А. Н. и др. Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 6. – С. 730-734.
92. El-Dardiry R. G. S., Mosk A. P., Lagendijk A. Spatial threshold in amplifying random media //Optics letters. – 2010. – V. 35. – №. 18. – pp. 3063-3065.
93. Polson R. C., Vardeny Z. V. Random lasing in human tissues //Applied physics letters. – 2004. – V. 85. – №. 7. – pp. 1289-1291.
94. Song Q. et al. Random lasing in bone tissue //Optics letters. – 2010. – V. 35. – №. 9. – pp. 1425-1427.
95. Wang Y. et al. Random lasing in human tissues embedded with organic dyes for cancer diagnosis //Scientific reports. – 2017. – V. 7. – №. 1. – pp. 1-7.
96. Lahoz F. et al. Random laser in biological tissues impregnated with a fluorescent anticancer drug //Laser Physics Letters. – 2015. – V. 12. – №. 4. – pp. 045805.

97. Cheng J., Jafar-Zanjani S., Mosallaei H. All-dielectric ultrathin conformal metasurfaces: lensing and cloaking applications at 532 nm wavelength //Scientific reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – pp. 1-10.
98. Ni X. et al. An ultrathin invisibility skin cloak for visible light //Science. – 2015. – V. 349. – №. 6254. – pp. 1310-1314.
99. Genevet P. et al. Recent advances in planar optics: from plasmonic to dielectric metasurfaces //Optica. – 2017. – V. 4. – №. 1. – pp. 139-152.
100. Arbabi A. et al. Dielectric metasurfaces for complete control of phase and polarization with subwavelength spatial resolution and high transmission //Nature nanotechnology. – 2015. – V. 10. – №. 11. – pp. 937-943.
101. Pors A. et al. Random-phase metasurfaces at optical wavelengths //Scientific reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – pp. 1-10.
102. Chong K. E. et al. Efficient polarization-insensitive complex wavefront control using Huygens' metasurfaces based on dielectric resonant meta-atoms //Acs Photonics. – 2016. – V. 3. – №. 4. – pp. 514-519.
103. Arbabi E. et al. Multiwavelength polarization-insensitive lenses based on dielectric metasurfaces with meta-molecules //Optica. – 2016. – V. 3. – №. 6. – pp. 628-633.
104. Bohn J. et al. Active tuning of spontaneous emission by Mie-resonant dielectric metasurfaces //Nano letters. – 2018. – V. 18. – №. 6. – pp. 3461-3465.
105. Rensberg J. et al. Active optical metasurfaces based on defect-engineered phase-transition materials //Nano letters. – 2016. – V. 16. – №. 2. – pp. 1050-1055.
106. Arbabi A. et al. Subwavelength-thick lenses with high numerical apertures and large efficiency based on high-contrast transmitarrays //Nature communications. – 2015. – V. 6. – №. 1. – pp. 1-6.
107. Khorasaninejad M. et al. Metalenses at visible wavelengths: Diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging //Science. – 2016. – V. 352. – №. 6290. – pp. 1190-1194.
108. Chen B. H. et al. GaN metalens for pixel-level full-color routing at visible light //Nano letters. – 2017. – V. 17. – №. 10. – pp. 6345-6352.

109. Rensberg J. et al. Active optical metasurfaces based on defect-engineered phase-transition materials //Nano letters. – 2016. – V. 16. – №. 2. – pp. 1050-1055.
110. Raeis-Hosseini N., Rho J. Metasurfaces based on phase-change material as a reconfigurable platform for multifunctional devices //Materials. – 2017. – V. 10. – №. 9. – pp. 1046.
111. Dupré M., Hsu L., Kanté B. On the design of random metasurface based devices //Scientific reports. – 2018. – V. 8. – №. 1. – pp. 1-9.
112. Sun S. et al. Electromagnetic metasurfaces: physics and applications //Advances in Optics and Photonics. – 2019. – V. 11. – №. 2. – pp. 380-479.
113. Yang J. et al. Cascaded metasurface for simultaneous control of transmission and reflection //Optics express. – 2019. – V. 27. – №. 6. – pp. 9061-9070.
114. Nasari H., Dupré M., Kanté B. Efficient design of random metasurfaces //Optics letters. – 2018. – V. 43. – №. 23. – pp. 5829-5832.
115. Forouzmand A. et al. A tunable multigate Indium-Tin-oxide-assisted all-dielectric metasurface //Advanced Optical Materials. – 2018. – V. 6. – №. 7. – pp. 1701275.
116. Sun S. et al. Electromagnetic metasurfaces: physics and applications //Advances in Optics and Photonics. – 2019. – V. 11. – №. 2. – pp. 380-479.
117. Guo W. L. et al. Multi-functional coding metasurface for dual-band independent electromagnetic wave control //Optics express. – 2019. – V. 27. – №. 14. – pp. 19196-19211.
118. Nasari H., Dupré M., Kanté B. Towards efficient random metasurfaces //arXiv preprint arXiv:1808.08265. – 2018.
119. Pestourie R. et al. Inverse design of large-area metasurfaces //Optics express. – 2018. – V. 26. – №. 26. – pp. 33732-33747.
120. Forouzmand A. et al. Tunable all-dielectric metasurface for phase modulation of the reflected and transmitted light via permittivity tuning of indium tin oxide //Nanophotonics. – 2019. – V. 8. – №. 3. – pp. 415-427.
121. Nizamoglu S., Gather M. C., Yun S. H. All-Biomaterial Laser Using Vitamin and Biopolymers //Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – №. 41. – pp. 5943-5947.

122. Lee W. K. et al. Stretchable superhydrophobicity from monolithic, three-dimensional hierarchical wrinkles //Nano letters. – 2016. – V. 16. – №. 6. – pp. 3774-3779.
123. Park G. et al. Immunologic and tissue biocompatibility of flexible/stretchable electronics and optoelectronics //Advanced healthcare materials. – 2014. – V. 3. – №. 4. – pp. 515-525.
124. Park S. I. et al. Soft, stretchable, fully implantable miniaturized optoelectronic systems for wireless optogenetics //Nature biotechnology. – 2015. – V. 33. – №. 12. – pp. 1280-1286.
125. Fan J. A. et al. Fractal design concepts for stretchable electronics //Nature communications. – 2014. – V. 5. – №. 1. – pp. 1-8.
126. Mates J. E. et al. Extremely stretchable and conductive water-repellent coatings for low-cost ultra-flexible electronics //Nature communications. – 2015. – V. 6. – №. 1. – pp. 1-8.
127. Lee W. K. et al. Multiscale, hierarchical patterning of graphene by conformal wrinkling //Nano letters. – 2016. – V. 16. – №. 11. – pp. 7121-7127.
128. Espid E., Taghipour F. UV-LED photo-activated chemical gas sensors: A review //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2017. – V. 42. – №. 5. – pp. 416-432.
129. Plecenik T. et al. Fast highly-sensitive room-temperature semiconductor gas sensor based on the nanoscale Pt–TiO₂–Pt sandwich //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – V. 207. – pp. 351-361.
130. Comini E. et al. Highly conductive titanium oxide nanotubes chemical sensors //Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 208. – pp. 165-170.
131. Guo W. et al. Systematic investigation on the gas-sensing performance of TiO₂ nanoplate sensors for enhanced detection on toxic gases //Materials Research Bulletin. – 2016. – V. 73. – pp. 302-307.
132. Moon J. et al. Hydrogen sensor of Pd-decorated tubular TiO₂ layer prepared by anodization with patterned electrodes on SiO₂/Si substrate //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 222. – pp. 190-197.

133. Comini E. et al. Highly conductive titanium oxide nanotubes chemical sensors //Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 208. – pp. 165-170.
134. Yesilkoy F. et al. Nanophotonic biosensors: from plasmonic to dielectric metasurfaces //Optical Sensors. – Optical Society of America. – 2019.
135. Dolgaleva K. et al. Prediction of an extremely large nonlinear refractive index for crystals at terahertz frequencies //Physical Review A. – 2015. – V. 92. – №. 2. – p. 023809.
136. Azarova E. S., Maksimova G. M., Burdov V. A. Massive Dirac fermions in one-dimensional inhomogeneous nanorings //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2019. – V. 106. – pp. 140-149.
137. Derbenyova N. V. et al. Electronic structure and absorption spectra of silicon nanocrystals with a halogen (Br, Cl) coating //JETP Letters. – 2017. – V. 106. – №. 4. – pp. 247-251.
138. Derbenyova N. V., Konakov A. A., Burdov V. A. Resonant tunneling of carriers in silicon nanocrystals //Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 120. – №. 13. – p. 134302.
139. Belyakov V. A., Burdov V. A. Relaxation and energy transfer in ensembles of Si nanocrystals //Quantum Matter. – 2015. – V. 4. – №. 2. – pp. 85-93.
140. Deng Y. et al. All-Silicon Broadband Ultraviolet Metasurfaces //Advanced Materials. – 2018. – V. 30. – №. 38. – p. 1802632.
141. Wang X. et al. A multifunctional micro-electro-opto-mechanical (MEOM) platform based on phase-transition materials //CLEO: Science and Innovations. – Optical Society of America, 2018.
142. Wang X. et al. Excitation and propagation of surface plasmon polaritons on a non-structured surface with a permittivity gradient //Light: Science & Applications. – 2016. – V. 5. – №. 12. – pp. e16179-e16179.
143. Zeng J. et al. Tailoring Nonlinear Interactions in Metamaterials //Nonlinear, Tunable and Active Metamaterials. – Springer, Cham, 2015. – pp. 217-235.
144. Dong K. et al. A Reprogrammable Photonic Meta-platform //2018 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). – IEEE, 2018. – pp. 1-2.

145. Wang Z. et al. MXenes for plasmonic and metamaterial devices //CLEO: QELS_Fundamental Science. – Optical Society of America, 2018.
146. Chaudhry A., Sangwan S., Roy J. N. Mobility models for unstrained and strained silicon MOSFETs: a review //Contemp. Eng. Sci. – 2011. – V. 4. – №. 5. – pp. 229-247.
147. Henning A. et al. Charge separation at mixed-dimensional single and multilayer MoS₂/silicon nanowire heterojunctions //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 19. – pp. 16760-16767.
148. Yin J. et al. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals //Nature communications. – 2018. – V. 9. – №. 1. – pp. 1-7.
149. Jiang T. et al. Probing Phonon Dynamics in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes //Nano letters. – 2018. – V. 18. – №. 4. – pp. 2590-2594.
150. Ji Z. et al. Robust stacking-independent ultrafast charge transfer in MoS₂/WS₂ bilayers //ACS nano. – 2017. – V. 11. – №. 12. – pp. 12020-12026.
151. Kruk S. et al. Nonlinear light generation in topological nanostructures //Nature nanotechnology. – 2019. – V. 14. – №. 2. – pp. 126-130.
152. Wang L. et al. Nonlinear Dielectric Metasurfaces for Wavefront Control //CLEO: Science and Innovations. – Optical Society of America, 2018.
153. Gai X. et al. Materials and structures for nonlinear photonics //All-Optical Signal Processing. – Springer, Cham, 2015. – pp. 1-33.
154. Leitis A. et al. All-dielectric Metasurfaces for Infrared Absorption Spectroscopy Applications //2019 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). – IEEE, 2019. – pp. 1-2.
155. Staude I., Pertsch T., Kivshar Y. S. All-dielectric resonant meta-optics lightens up //Acs Photonics. – 2019. – V. 6. – №. 4. – pp. 802-814.
156. Kruk S. et al. Nonlinear light generation in topological nanostructures //Nature nanotechnology. – 2019. – V. 14. – №. 2. – pp. 126-130.
157. Li S. V., Kivshar Y. S., Rybin M. V. Toward silicon-based metamaterials //ACS Photonics. – 2018. – V. 5. – №. 12. – pp. 4751-4757.

158. Wang K. et al. All-dielectric metasurfaces for measuring multi-photon quantum-polarization states (Conference Presentation) //Metamaterials, Metadevices, and Metasystems 2018. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – V. 10719. – p. 1071914.
159. Kivshar Y. All-dielectric meta-optics and non-linear nanophotonics //National Science Review. – 2018. – V. 5. – №. 2. – pp. 144-158.
160. Della Valle G. et al. Nonlinear anisotropic dielectric metasurfaces for ultrafast nanophotonics //ACS Photonics. – 2017. – V. 4. – №. 9. – pp. 2129-2136.
161. Quevedo-Teruel O. et al. Roadmap on metasurfaces //Journal of Optics. – 2019. – V. 21. – №. 7. – p. 073002.
162. Jiang H. et al. Modulating phase by metasurfaces with gated ultra-thin TiN films //Nanoscale. – 2019. – V. 11. – №. 23. – pp. 11167-11172.
163. Kildishev, Alexander V., et al. Metamaterial device and method of making the same: U.S. Patent Application No. 15/978,548. – 2018.
164. Choudhury S. M. et al. Material platforms for optical metasurfaces //Nanophotonics. – 2018. – V. 7. – №. 6. – pp. 959-987.
165. Britton W. A. et al. Indium silicon oxide thin films for infrared metaphotonics //Applied Physics Letters. – 2019. – V. 114. – №. 16. – pp. 161105.
166. Overvig A. C. et al. Dielectric metasurfaces for complete and independent control of the optical amplitude and phase //Light: Science & Applications. – 2019. – V. 8. – №. 1. – pp. 1-12.
167. Naik G. V., Shalaev V. M., Boltasseva A. Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver //Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – №. 24. – pp. 3264-3294.
168. Kim J. et al. Optical properties of gallium-doped zinc oxide—a low-loss plasmonic material: first-principles theory and experiment //Physical Review X. – 2013. – V. 3. – №. 4. – p. 041037.
169. Monemar B. III-V nitrides—important future electronic materials //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1999. – V. 10. – №. 4. – pp. 227-254.

170. Hangleiter A. III–V Nitrides: A New Age for Optoelectronics //MRS bulletin. – 2003. – V. 28. – №. 5. – pp. 350-353.
171. Ганеев Р. А., Усманов Т. Нелинейно-оптические характеристики различных сред// Квантовая электроника. 2007. – Т. 37. – №. 7. – С. 605-622.
172. Chapple P. B., Staromlynska J., McDuff R. G. Z-scan studies in the thin-and the thick-sample limits //JOSA B. – 1994. – V. 11. – №. 6. – pp. 975-982.
173. Van Stryland E. W., Sheik-Bahae M. Z-scan measurements of optical nonlinearities //Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials. – 1998. – V. 18. – №. 3. – pp. 655-692.
174. Wang J. et al. Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities //JOSA B. – 1994. – V. 11. – №. 6. – pp. 1009-1017.
175. Yin M. et al. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method //Applied Physics B. – 2000. – V. 70. – №. 4. – pp. 587-591.
176. Wei J., Xiao M. A Z-scan model for Optical nonlinear nanometric films //Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2008. – V. 10. – №. 11. – pp. 115102.
177. Sheik-Bahae M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam //IEEE journal of quantum electronics. – 1990. – V. 26. – №. 4. – pp. 760-769.
178. Tuchin V. V. Handbook of optical biomedical diagnostics. – SPIE- The International Society for Optical Engineering, 2002.
179. Tuchin V. V. (ed.). Handbook of coherent-domain optical methods: Biomedical diagnostics, environmental monitoring, and materials science. – Springer New York, 2013.
180. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. – New York: Academic Press, 1978. – V.2. – pp. 336-393.
181. Хохлов П. Е., Сеницкий А. С., Третьяков Ю. Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом //Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №. 1. – С. 48-50.

182. Del Ángel-Sanchez K. et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: effect of synthesis route //Materials chemistry and Physics. – 2013. – V. 139. – №. 2-3. – pp. 423-430.
183. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана: пат. 2408428 Рос. Федерация. No 2009127549/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. No 1. 8 с.
184. Коленько Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01/ Коленько Юрий Васильевич. – М., 2004. – 161 с.
185. Wang D. et al. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells //Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 113. – №. 2-3. – pp. 602-606.
186. Xue B. et al. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO₂ nanostructures from TiCl₃ //Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46. – №. 9. – pp. 1524-1529.
187. Yan X. M. et al. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity //Applied surface science. – 2013. – V. 265. – pp. 778-783.
188. Zhu Y. et al. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes //Chemical communications. – 2001. – №. 24. – pp. 2616-2617.
189. Shangguan 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. – №. 4. – pp. 433-441.
190. Murdoch M. et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles //Nature chemistry. – 2011. – V. 3. – №. 6. – pp. 489-492.
191. Sun D. F. et al. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂-CoFe₂O₄ Magnetic Composite Photocatalyst //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – V. 391. – pp. 1488-1492.

192. Pihosh Y. et al. Photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures fabricated by means of glancing angle deposition and anodization //Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – V. 156. – №. 9. – p. K160.
193. The surface science of titanium dioxide / Diebold U. // Surf. Sci. Rep. –2003. –V. 48. –№ 5. –pp. 53–229.
194. Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом / Зайнуллина В.М., Жуков В.П. // Физика твердого тела. – 2013. –Т. 55. –№ 3. – С. 534–541.
195. Lawandy N. M. et al. Laser action in strongly scattering media //Nature. – 1994. – V. 368. – №. 6470. – pp. 436-438.
196. Van der Molen K. L., Mosk A. P., Lagendijk A. Quantitative analysis of several random lasers //Optics communications. – 2007. – V. 278. – №. 1. – pp. 110-113.
197. Balachandran R. M., Pacheco D. P., Lawandy N. M. Laser action in polymeric gain media containing scattering particles //Applied optics. – 1996. – V. 35. – №. 4. – pp. 640-643.
198. van der Molen K. L., Mosk A. P., Lagendijk A. Relaxation oscillations in long-pulsed random lasers //Physical Review A. – 2009. – V. 80. – №. 5. – p. 055803.
199. Murai S. et al. Random lasing from localized modes in strongly scattering systems consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution //Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – №. 3. – p. 031118.
200. Leonetti M., Conti C., Lopez C. The mode-locking transition of random lasers //Nature Photonics. – 2011. – V. 5. – №. 10. – pp. 615-617.
201. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
202. URL: <http://matprop.ru/img/nk/Oxides/tio2b.gif>
203. Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics //The Journal of chemical physics. – 1941. – V. 9. – №. 4. – pp. 341-351.
204. Seoud A. E. H., Shibab M. Numerical calculation of the wave-vector dependent Cole-Cole diagram of copper //IJSR. – 2015. – V. 4. – №. 11. –pp. 424-426.

205. Bross H., Stohr H. Modified augmented plane wave method for the calculation of energy bands and electronic wave functions in metals //Physics Letters. – 1964. – V. 8. – №. 1. – pp. 25-26.
206. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. В 2-х т. М.: Мир, 1981. – 560 с.
207. Busch K., Soukoulis C. M., Economou E. N. Transport and scattering mean free paths of classical waves //Physical Review B. – 1994. – V. 50. – №. 1. – p. 93.
208. Zimnyakov D. A. et al. Random media characterization using the analysis of diffusing light data on the basis of an effective medium model //JOSA A. – 2007. – V. 24. – №. 3. – pp. 711-723.
209. Johnson P. M. et al. Time-resolved pulse propagation in a strongly scattering material //Physical Review E. – 2003. – V. 68. – №. 1. – p. 016604.
210. Kaplan P. D. et al. Geometric constraints for the design of diffusing-wave spectroscopy experiments //Applied Optics. – 1993. – V. 32. – №. 21. – pp. 3828-3836.
211. Markel V. A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial //JOSA A. – 2016. – V. 33. – №. 7. – pp. 1244-1256.
212. Lawandy N. M. et al. Laser action in strongly scattering media //Nature. – 1994. – V. 368. – №. 6470. – pp. 436-438.
213. Dicke R. H. Coherence in spontaneous radiation processes //Physical review. – 1954. – V. 93. – №. 1. – p. 99.
214. van Soest G., Lagendijk A. β factor in a random laser //Physical Review E. – 2002. – V. 65. – №. 4. – p. 047601.
215. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies //Confined Electrons and Photons. – Springer, Boston, MA, 1995. – pp. 839-839.
216. Gökbulut B., Inci M. N. Enhancement of the spontaneous emission rate of Rhodamine 6G molecules coupled into transverse Anderson localized modes in a wedge-type optical waveguide //Optics express. – 2019. – V. 27. – №. 11. – pp. 15996-16011.

217. Javadi A. et al. Statistical measurements of quantum emitters coupled to Anderson-localized modes in disordered photonic-crystal waveguides //Optics express. – 2014. – V. 22. – №. 25. – pp. 30992-31001.
218. Cao H. et al. Spatial confinement of laser light in active random media //Physical review letters. – 2000. – V. 84. – №. 24. – p. 5584.
219. Penzkofer A., Lu Y. Fluorescence quenching of rhodamine 6G in methanol at high concentration //Chemical physics. – 1986. – V. 103. – №. 2-3. – pp. 399-405.
220. García-Revilla S. et al. Ultrafast random laser emission in a dye-doped silica gel powder //Optics express. – 2008. – V. 16. – №. 16. – pp. 12251-12263.
221. Drexhage K. H. Structure and properties of laser dyes //Dye lasers. – 1973. – pp. 144-193.
222. Bechger L., Koenderink A. F., Vos W. L. Emission spectra and lifetimes of R6G dye on silica-coated titania powder //Langmuir. – 2002. – V. 18. – №. 6. – pp. 2444-2447.
223. Aull B., Janssen H. Vibronic interactions in Nd: YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1982. – V. 18. – №. 5. – pp. 925-930.
224. Furthner J., Penzkofer A. Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses //Optical and quantum electronics. – 1992. – V. 24. – №. 5. – pp. 591-601.
225. Noginov M. A. et al. Enhancement of spontaneous and stimulated emission of a rhodamine 6G dye by an Ag aggregate //Physical review B. – 2006. – V. 74. – №. 18. – p. 184203.
226. Kitur J. et al. Dependence of the random laser behavior on the concentrations of dye and scatterers //Journal of Optics. – 2010. – V. 12. – №. 2. – p. 024009.
227. Летохов В.С. Генерация ультракоротких импульсов света в лазере с нелинейным поглотителем //ЖЭТФ. – 1968 –Т. 53. – С. 1442.
228. Van Soest G. et al. Dynamics of a random laser above threshold //Physical review letters. – 2001. – V. 86. – №. 8. – p. 1522.

229. Maret G., Wolf P. E. Multiple light scattering from disordered media. The effect of Brownian motion of scatterers // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1987. – V. 65. – №. 4. – pp. 409-413.
230. Pine D. J. et al. Diffusing wave spectroscopy // *Physical review letters*. – 1988. – V. 60. – №. 12. – p. 1134.
231. Pine D. J. et al. Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit // *Journal de Physique*. – 1990. – V. 51. – №. 18. – pp. 2101-2127.
232. Yodh A. G., Kaplan P. D., Pine D. J. Pulsed diffusing-wave spectroscopy: Pathlength specific observation of speckle fluctuation spectra from dense colloids // *Ultrafast Phenomena VII*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. – pp. 169-171.
233. Morin F. et al. Static and dynamic properties of highly turbid media determined by spatially resolved diffusive-wave spectroscopy // *Applied optics*. – 2002. – V. 41. – №. 34. – pp. 7294-7299.
234. Scheffold F. et al. Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media // *Physical Review E*. – 2001. – V. 63. – №. 6. – p. 061404.
235. Wu X. L. et al. Diffusing-wave spectroscopy in a shear flow // *JOSA B*. – 1990. – V. 7. – №. 1. – pp. 15-20.
236. Bicout D., Maynard R. Diffusing wave spectroscopy in inhomogeneous flows // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1993. – V. 199. – №. 3-4. – pp. 387-411.
237. Heckmeier M. et al. Imaging of dynamic heterogeneities in multiple-scattering media // *JOSA A*. – 1997. – V. 14. – №. 1. – pp. 185-191.
238. Viasnoff V., Lequeux F., Pine D. J. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics // *Review of scientific instruments*. – 2002. – V. 73. – №. 6. – pp. 2336-2344.
239. Durian D. J., Weitz D. A., Pine D. J. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics // *Science*. – 1991. – V. 252. – №. 5006. – pp. 686-688.
240. Zakharov P., Scheffold F. Monitoring spatially heterogeneous dynamics in a drying colloidal thin film // *Soft Materials*. – 2010. – V. 8. – №. 2. – pp. 102-113.

241. Brunel L. et al. Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for the analysis of micro-structure dynamics, drying processes and coating formation //Optics express. – 2007. – V. 15. – №. 23. – pp. 15250-15259.
242. Romero G., Alanis E., Rabal H. J. Statistics of the dynamic speckle produced by a rotating diffuser and its application to the assessment of paint drying //Optical Engineering. – 2000. – V. 39. – №. 6. – pp. 1652-1658.
243. Brun A., Dihang H., Brunel L. Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy //Progress in Organic Coatings. – 2008. – V. 61. – №. 2-4. – pp. 181-191.
244. Bednov A. A. et al. Correlation properties of multiple scattered light: implication to coherent diagnostics of burned skin //Journal of biomedical optics. – 2004. – V. 9. – №. 2. – pp. 347-352.
245. Scheffold F. Particle sizing with diffusing wave spectroscopy //Journal of dispersion science and technology. – 2002. – V. 23. – №. 5. – pp. 591-599.
246. Rovati L. et al. In-vivo diffusing-wave-spectroscopy measurements of the ocular fundus //Optics express. – 2007. – V. 15. – №. 7. – pp. 4030-4038.
247. Lee J. Y. et al. Fast dynamics and relaxation of colloidal drops during the drying process using multispeckle diffusing wave spectroscopy //Langmuir. – 2013. – V. 29. – №. 3. – pp. 861-866.
248. Ishimaru A. Diffusion of light in turbid material //Applied optics. – 1989. – V. 28. – №. 12. – pp. 2210-2215.
249. Thompson C. A., Webb K. J., Weiner A. M. Diffusive media characterization with laser speckle //Applied optics. – 1997. – V. 36. – №. 16. – pp. 3726-3734.
250. McKinney J. D. et al. Characterization and imaging in optically scattering media by use of laser speckle and a variable-coherence source //Optics Letters. – 2000. – V. 25. – №. 1. – pp. 4-6.
251. Webster M. A. et al. Spectral and temporal speckle field measurements of a random medium //Optics letters. – 2004. – V. 29. – №. 13. – pp. 1491-1493.

252. Webster M. A., Webb K. J., Weiner A. M. Temporal response of a random medium from third-order laser speckle frequency correlations //Physical review letters. – 2002. – V. 88. – №. 3. – p. 033901.
253. Wang Z., Weiner A. M., Webb K. J. Interferometry from a scattering medium //Optics letters. – 2007. – V. 32. – №. 14. – pp. 2013-2015.
254. Zimnyakov D. A. et al. Laser speckle probes of relaxation dynamics in soft porous media saturated by near-critical fluids //Applied optics. – 2014. – V. 53. – №. 10. – pp. B12-B21.
255. Soukoulis C. M., Datta S., Economou E. N. Propagation of classical waves in random media //Physical Review B. – 1994. – V. 49. – №. 6. – p. 3800.
256. Zimnyakov D. A. et al. Effect of the “inversion” of a scattering medium in layers of close-packed titanium dioxide nanoparticles //JETP letters. – 2013. – V. 98. – №. 6. – pp. 326-330.
257. Zimnyakov D. A. et al. Random media characterization using the analysis of diffusing light data on the basis of an effective medium model //JOSA A. – 2007. – V. 24. – №. 3. – pp. 711-723.
258. Zimnyakov D. A. et al. Reference-free path length interferometry of random media with the intensity moments analysis //Optics express. – 2017. – V. 25. – №. 13. – pp. 13953-13972.
259. Patel K. J. et al. Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO_3) thin films //Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 114. – №. 1. – pp. 475-478.
260. Zheng H. et al. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications //Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21. – №. 12. – pp. 2175-2196.
261. Johansson M. B., Niklasson G. A., Österlund L. Structural and optical properties of visible active photocatalytic WO_3 thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering //Journal of Materials Research. – 2012. – V. 27. – №. 24. – pp. 3130-3140.
262. Song K. S., Williams R. T. Silicon Dioxide //Self-Trapped Excitons. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1993. – pp. 270-299.

263. Volchkov S. S. et al. Photoconductance of quasi-2D random layers of anatase nanoparticles near the edge of the fundamental absorption band //SPIE Proceedings, 2020. – V. 11458. – p. 1145812.
264. Zimnyakov D. A. et al. Light-Tuned DC Conductance of Anatase TiO₂ Nanotubular Arrays: Features of Long-Range Charge Transport //Nanomaterials. – 2018. – V. 8. – №. 11. – p. 915.
265. Borisenko V. E. Fundamental Electric Properties of Semiconducting Silicides //Silicides: Fundamentals And Applications. – 2000. – pp. 108-125.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Кинетическая модель эволюции концентрации носителей заряда в наночастицах TiO_2 анатаза при импульсно-периодической лазерной накачке

Рассмотрим кинетическую модель, описывающую фотоиндуцированные изменения плотности носителей заряда за счет лазерной накачки последовательностью световых импульсов. Обозначим населенность связанных носителей заряда в валентной зоне, готовых к фотоионизации, как $N_g^{(k)}$; верхний индекс « (k) » означает, что заселение происходит в начале k -го импульса накачки. Соответственно, $N_{oc}^{(k)}$ - это совокупность мобильных отрицательных и положительных носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне; индекс « oc » означает «оптическая проводимость». При одноимпульсном воздействии:

$$\begin{cases} N_{oc}^{(1)} = N_g^{(0)} \alpha (1 - \beta - \gamma) \\ N_g^{(1)} = N_g^{(0)} - N_g^{(0)} \alpha (1 - \beta) \end{cases} \quad (\text{П.А.1})$$

Здесь α - параметр, характеризующий вероятность фотоионизации за счет межзонных переходов при лазерной накачке; α зависит от условий зондирования (длительности импульса, интенсивности накачки и квантового выхода фотоионизации); β - параметр, характеризующий вероятность рекомбинации носителей и восстановления N_g во временном интервале между двумя последовательными импульсами. γ - вероятность удержания подвижных носителей на глубоких ловушках в течение того же интервала времени. Этот канал переноса заряда вызывает постепенное уменьшение N_{oc} (снижение оптической проводимости) и N_g (обеднение основного состояния). Набор уравнения для $N_g^{(k)}$, выводится как:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_g^{(2)} = N_g^{(1)} - N_g^{(1)}\alpha(1-\beta) = N_g^{(0)} \{1 - \alpha f(I)(1-\beta)\}; \\ N_g^{(3)} = N_g^{(2)} - N_g^{(2)}\alpha(1-\beta) = N_g^{(0)} \{1 - \alpha f(I)(1-\beta)\}^3; \\ \dots\dots\dots; \\ N_g^{(k)} = N_g^{(0)} \{1 - \alpha f(I)(1-\beta)\}^k. \end{array} \right. \quad (\text{П.А.2})$$

Аналогичная система рекуррентных уравнений для $N_{oc}^{(k)}$ имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{oc}^{(2)} = \{N_g^{(0)}\alpha(1-\beta-\gamma) + N_g^{(1)}\alpha\}(1-\beta-\gamma) = \\ = N_g^{(0)}\alpha \{(1-\gamma) + (1-\beta)(1-\alpha)\}(1-\beta-\gamma); \\ N_{oc}^{(3)} = (N_{oc}^{(2)} + N_g^{(2)}\alpha)(1-\beta-\gamma) = \\ = N_g^{(0)}\alpha \left[\{(1-\gamma)(1-\beta)(1-\alpha)\}(1-\beta-\gamma)^2 + \{1-\alpha(1-\beta)\}^2(1-\beta-\gamma) \right]; \\ N_{oc}^{(4)} = (N_{oc}^{(3)} + N_g^{(3)}\alpha)(1-\beta-\gamma) = N_g^{(0)}\alpha f(I) \times \\ \times \left[\{(1-\gamma)(1-\beta)(1-\alpha)\}(1-\beta-\gamma)^3 + \{1-\alpha(1-\beta)\}^2(1-\beta-\gamma)^2 + \right. \\ \left. \{1-\alpha(1-\beta)\}^3(1-\beta-\gamma) \right]; \\ \dots\dots\dots; \\ N_{oc}^{(k)} = N_g^{(0)}\alpha \left[\{(1-\gamma)(1-\beta)(1-\alpha)\}(1-\beta-\gamma)^{k-1} + \right. \\ \left. + \sum_{m=2}^{k-1} \{1-\alpha(1-\beta)\}^m (1-\beta-\gamma)^{k-m} \right]. \end{array} \right. \quad (\text{П.А.3})$$

Важно отметить, что представленная модель имеет более обобщенный вид по сравнению с другими кинетическими моделями, описывающими фотоиндуцированный перенос заряда в полупроводниках (см., например, [1]). В частности, фактор β учитывает все вклады различных механизмов излучательной и безызлучательной рекомбинации, приводящих к восстановлению популяции поглощающих центров, готовых к последующей фотоионизации во время действия следующего лазерного импульса. Подобными механизмами могут быть прямая излучательная рекомбинация, аннигиляция экситонов, оже-рекомбинация и др. [2-4]. Фактор γ имеет дело с носителями заряда (электронами, дырками,

поляронами е-типа и h-типа), которые безвозвратно переходят в заблокированное состояние. Несмотря на общий характер, рассматриваемая модель кажется полезной для установления связи между классическими и квантовыми параметрами исследуемой системы (например, через связь $N_{oc}^{(k)} \rightarrow \sigma_{oc} \rightarrow \varepsilon'' \rightarrow \omega_p, \omega_0$).

Предварительное рассмотрение поведения $N_{oc}^{(k)}$ в зависимости от длительности последовательности импульсов при различных значениях параметров модели α , β , γ и сравнение полученных данных с экспериментальными результатами, полученными в параграфе 2.4 в позволяет предположить, что вклад рекомбинации в процессы эволюции эффективной диэлектрической функции наночастиц анатаза весьма незначительны ($\beta < \gamma \cdot \alpha$). Поэтому установим $\beta \approx 0$ и сосредоточимся на анализе конкуренции каналов фотоионизации и захвата - как основных факторов, контролирующих быстрый рост $N_{oc}^{(k)}$ с дальнейшим распадом. Данные моделирования представлены на рисунке А1, где показаны нормированные населенности $\tilde{N}_{oc}^{(k)}$ в зависимости от длительности последовательности импульсов N_p и α для различных значений γ (начальная заселенность основного состояния $N_g^{(0)}$ использовалась в качестве параметра нормализации).

Эффективность фотоионизации α существенно влияет на пиковое значение $\tilde{N}_{oc}^{(k)}$ и, в гораздо меньшей степени, на продолжительность процесса роста-затухания; который более чувствителен к изменению эффективности улавливания γ (рисунок А1). В качестве длительности импульсной последовательности введем значение $N_p^{0.5}$, которое соответствует двукратному убыванию $\tilde{N}_{oc}^{(k)}$ относительно его пикового значения. Рассмотрим значение $\langle N_p^{0.5} \rangle_\alpha$, усредненное по всем возможным значениям эффективности фотоионизации в диапазоне $0 < \alpha < 1$, как обобщенный параметр, устанавливающий связь между длительностью процесса роста-затухания для $\tilde{N}_{oc}^{(k)}$ и эффективностью захвата ловушками. Зависимость

$\langle N_p^{0.5} \rangle_\alpha = f(\gamma)$ представлена на рисунке A2; маркер в виде круга соответствует исследованным наночастицам анатаза, при $\gamma \approx 0.15$.

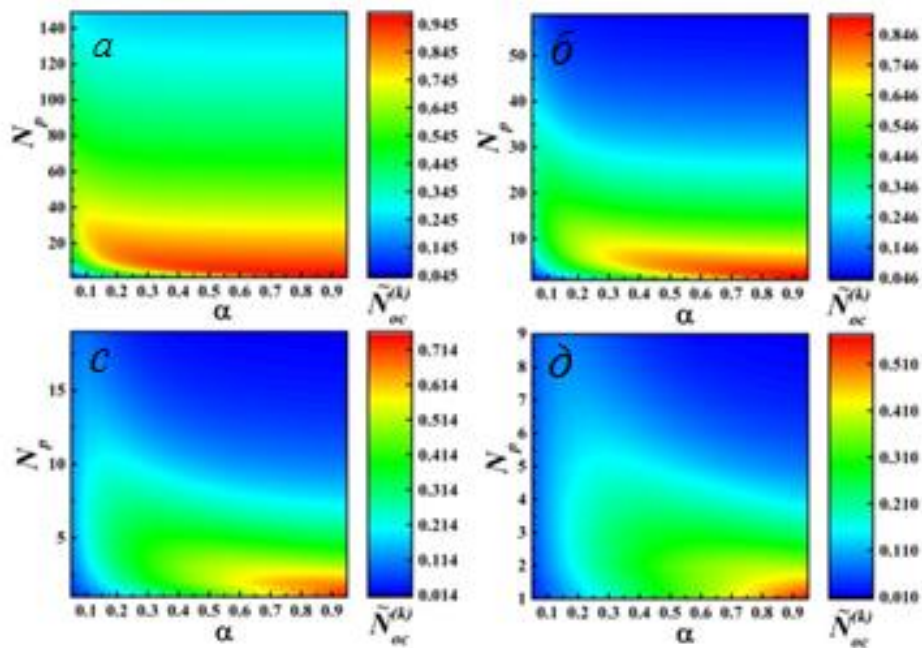


Рисунок A1 - 2D-графики зависимости $\tilde{N}_{oc}^{(k)}$ от α и N_p для различных значений γ . $a - \gamma = 0.01$; $b - \gamma = 0.05$; $c - \gamma = 0.2$; $d - \gamma = 0.4$.

На основании полученных экспериментальных и модельных данных, а также ранее опубликованных результатов фотоиндуцированной проводимости частиц анатаза (см., например, [5]), возможно постулировать медленное уменьшение концентрации генерируемых лазером избыточных мобильных носителей. Этот распад в основном контролируется задержкой носителей в глубоких ловушках с глубиной, значительно превышающей kT , и постепенным истощением валентной зоны. Данные, относящиеся к СВЧ-проводимости частиц анатаза, приведенные Шиндлером и Кунстом [5], ясно показывают степенной спад σ_{oc} при больших временных масштабах, значительно превышающих длительность импульса: $\sigma_{oc} \sim t^{-\delta}$ при $\delta \approx 0.1$. Такое поведение является косвенным подтверждением недостаточности роли механизмов рекомбинации; для этих механизмов обычно характерна значительно более сильная зависимость скорости распада от времени (см., например, [6]). Предполагая аналогичное степенное затухание N_{oc} между последовательными лазерными импульсами, можно ввести характерное время

затухания t_d , которое соответствует уменьшению N_{oc} во временном интервале между импульсами, которое оценивалось из экспериментальных данных (рисунок А2).

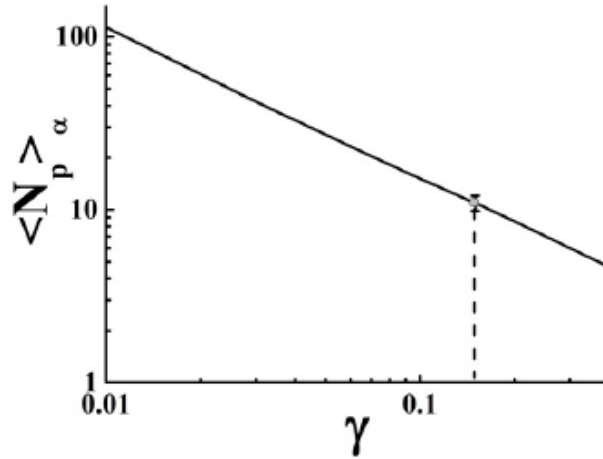


Рисунок А2 - Зависимость $\langle N_p^{0.5} \rangle_\alpha$ от фактора захвата ловушками γ . Маркер в виде круга соответствует исследуемой системе.

Это позволяет установить следующую связь между t_d и γ : $(T_d / t_d)^{-0.1} = 1 - \gamma = 0.85$ (T_d - временной интервал между лазерными импульсами) и оценить t_d как ≈ 13 мс. Это значение определяет характерное время пребывания фотоиндуцированного мобильного носителя в наночастице анатаза, прежде чем он будет захвачен в локализованное состояние глубокой ловушкой, во много раз превышающее обычно сообщаемые значения времени жизни свободных носителей в наночастице анатаза. Поэтому можно предположить преобладающую прыжковую проводимость с поляронами е-типа и h-типа в качестве носителей заряда с большими временами задержки этих носителей между последовательными прыжками. Действительно, анатаз в монокристаллической форме характеризуется большим параметром крутизны, что указывает на сильную связь между фононами и носителями заряда [7]. Переход от монокристалла к наноструктурированному анатазу должен вызвать дальнейшее увеличение параметра крутизны и энергии Урбаха [7], увеличивая вероятность возникновения фононно-связанных зарядовых состояний, приводящих к резкому снижению подвижности заряда.

Приложение Б. Моделирование переноса флуоресцентного излучения в многократно рассеивающих слоях случайно-неоднородных сред.

Эффективное сечение эмиссии

Теоретический анализ особенностей распространения флуоресценции в накачиваемых слоях проводился с использованием результатов Монте-Карло (МК) моделирования взаимодействия излучения накачки с исследуемыми слоями. Рассмотрена следующая МК-модель: фотон излучения накачки попадает в насыщенный флуорофором слой и, пройдя в нем некоторое случайное расстояние, поглощается молекулой флуорофора. Возбужденная молекула испускает квант флуоресценции, претерпевающий случайные блуждания вплоть до выхода из слоя через верхнюю (со стороны источника накачки) или нижнюю границу. В процессе моделирования определяется число квантов флуоресценции $\Delta N_f / \Delta S_{ub}$, выходящих из слоя через единичную площадку на верхней границе, в зависимости от расстояния от центра области накачки при попадании в эту область $N_{ph} = 10^7$ фотонов накачки, а также выборочная функция плотности вероятности $\rho(s)$ распределения покинувших слой флуоресцентных квантов по длинам распространения s в слое. Распределение точек входа в слой фотонов накачки по поверхности области накачки полагается равномерным, а полное число индуцированных квантов флуоресцентного поля – пропорциональным числу фотонов накачки ($N_f \propto N_{ph}$), что соответствует полученным экспериментальным данным о линейном флуоресцентном отклике исследуемых образцов в достаточно широком интервале интенсивностей излучения накачки. Эффект увеличения размера зоны флуоресцентного отклика r_f на поверхности слоя при возрастании интенсивности I_p иллюстрируется рисунком Б1.

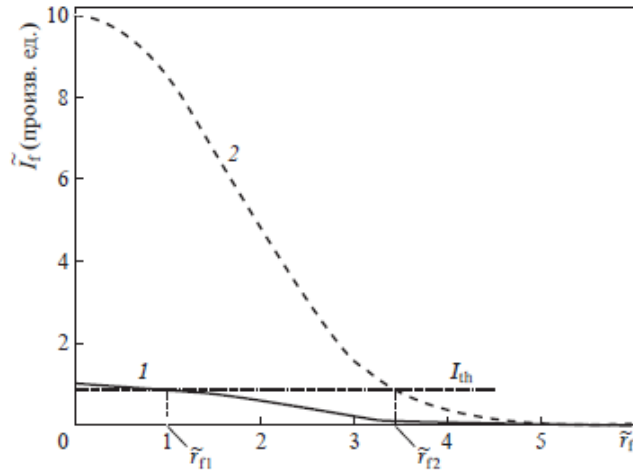


Рисунок Б1 - Методика восстановления нормированной модельной зависимости радиуса зоны флуоресцентного отклика от интенсивности излучения накачки; $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$ - радиальные распределения интенсивности флуоресцентного отклика по зоне для интенсивности излучения накачки $I_{p1} = I_0$, при которой радиус зоны отклика равен радиусу области накачки (1), и интенсивности $I_{p2} = 10I_0$ (2); I_{th} - пороговое значение интенсивности для определения радиуса зоны отклика.

При моделировании переноса флуоресцентных фотонов в слоях показатель поглощения слоев принимался равным нулю, а характер рассеяния фотонов полагался изотропным, исходя из малых значений параметра g для исследуемых образцов. Полученные модельные данные о влиянии I_p на r_f для непоглощающих слоев сопоставлялись с представленными на рисунке 3.2 в экспериментальными результатами для анализа возможного проявления во флуоресцентном отклике отрицательного поглощения в слоях в зависимости от I_p и l^* . Предположение о нулевом поглощении образцов, $\mu_a = 0$ (без учета возможного отрицательного поглощения), оправданно, поскольку вблизи максимума спектрального отклика флуоресценции показатели поглощения как матриц SiO_2 и TiO_2 (μ_{am}), так и флуорофора (μ_{ad}) удовлетворяют условию $l^* \ll \mu_{am}^{-1}, \mu_{ad}^{-1}$. При наличии отрицательного поглощения флуоресценции в слоях вследствие усиления спонтанного или вынужденного излучения функция

плотности вероятности $\rho(s)$, полученная при нулевом поглощении, должна быть перенормирована с учетом бугеровского множителя:

$$\tilde{\rho}(s) = \frac{\rho(s)\exp(\mu_a s)}{\int_0^{\infty} \rho(s)\exp(\mu_a s) ds}. \quad (\text{П.Б.1})$$

В процессе моделирования учитывались возможные переотражения флуоресцентных фотонов от границ в глубь слоев вследствие различия показателей преломления слоя и свободного пространства над ним. При моделировании распределений элементарных источников флуоресцентных фотонов, индуцированных излучением накачки, использовались модельные параметры, установленные на основе представленных выше экспериментальных данных.

На рисунке Б2 приведены промежуточные результаты МК- моделирования: радиальные распределения элементарных источников флуоресцентных квантов в безразмерных координатах z/L , r/L для образцов SiO_2 и TiO_2 (z – расстояние от поверхности слоя, r – расстояние от оси пучка накачки) и нормированные функции импульсного отклика $\Psi(r/L) = [\Delta N_f(r/L) / \Delta S_{ub}] / [\Delta N_f(0) / \Delta S_{ub}]$ для поверхностных распределений интенсивности флуоресценции при возбуждении пакетом фотонов накачки, вводимых в точке с координатами $z=0$, $r=0$. Модельные радиальные распределения интенсивности флуоресцентного отклика, используемые для восстановления зависимостей $r_f = f(I_p)$ (рисунок Б1), могут быть получены путем численного интегрирования функций $\Psi(r/L)$ по объему накачиваемой области или непосредственно в ходе МК- моделирования, как в нашем случае. В слоях SiO_2 пространственные распределения источников флуоресценции существенно более делокализованы, чем в слоях TiO_2 , вследствие значительно большей величины l^* (рисунок Б2 а). Средняя плотность энергии накачки в области воздействия лазерного излучения в первом случае меньше соответствующей величины для слоев TiO_2 более чем на порядок. Делокализация

источника флуоресценции в слоях SiO_2 приводит к дополнительному уширению функции импульсного отклика $\Psi(r/L)$ (рисунок Б2 б) и к существенно большему размытию пространственных распределений интенсивности флуоресценции $I_f(r)$ (рисунок Б2 а, б).

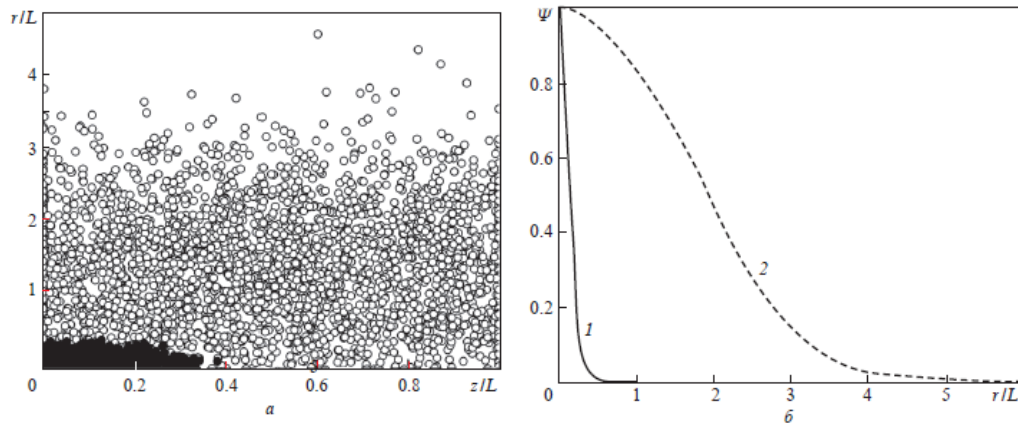


Рисунок Б2 - Модельные радиальные распределения элементарных источников флуоресценции в слоях SiO_2 (\circ) и TiO_2 (\bullet) (а) и нормированные модельные функции импульсного отклика $\Psi(r/L)$ для поверхностных распределений интенсивности флуоресценции в слоях TiO_2 (1) и SiO_2 (2) (б).

По полученным спектрам флуоресценции $I_f(\lambda)$ для исследуемых образцов и раствора родамина 6Ж (рисунок 3.3) может быть определено эффективное сечение эмиссии флуоресценции [8, 9]:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{\tau_{it}} \frac{I_f(\lambda) \lambda^5}{8\pi c n^2 \int I_f(\lambda) \lambda d\lambda}, \quad (\text{П.Б.2})$$

где τ_{it} – время жизни возбужденного флуоресцентного состояния; n – показатель преломления среды; c – скорость света. В соответствии с [10], для родамина 6Ж в отсутствие нелинейных и концентрационных эффектов значение τ_{it} можно принять равным $\sim 4 \times 10^{-9}$ с, а показатель преломления водного раствора красителя при умеренных концентрациях – равным ~ 1.34 [11]. На рисунке Б3 представлены рассчитанные с использованием формулы (П.Б.2) спектры эффективного сечения эмиссии $\sigma_e(\lambda)$ для водных растворов родамина 6Ж в широком диапазоне энергий накачки для двух значений концентрации красителя

– исходной, используемой при изготовлении образцов, и 65 % от исходной. Отметим почти одинаковые формы и максимумы полученных кривых, несмотря на существенные различия в энергиях накачки и концентрациях красителя.

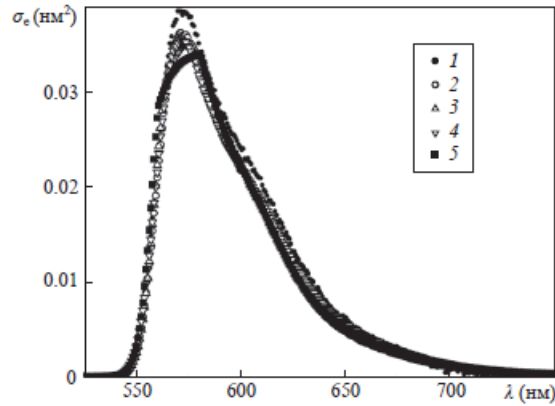


Рисунок Б3 - Спектры эффективного сечения эмиссии флуоресценции растворов родамина 6Ж с различными концентрациями при различных интенсивностях излучения накачки: 100 %, 7.84×10^5 Вт/см² (1); 100 %, 2.45×10^6 Вт/см² (2); 100 %, 1.08×10^7 Вт/см² (3); 65 %, 2.45×10^6 Вт/см² (4) и 65 %, 3.14×10^7 Вт/см² (5).

Можно предположить, что отрицательный показатель поглощения пропорционален $\sigma_e(\lambda)$ и концентрации n_d молекул красителя: $\mu_a(\lambda) = -\sigma_e(\lambda)n_d$. При распространении излучения в случайно-неоднородной среде усиление спонтанного излучения приводит к существенному увеличению вкладов парциальных составляющих флуоресцентного поля с длинами распространения $s > \mu_a^{-1}(\lambda)$ в регистрируемый сигнал. Этот эффект проявляется, в частности, в рассмотренном ранее [12, 13] подавлении стохастической интерференционной составляющей флуоресцентного отклика для длин волн вблизи длины волны, на которой достигается его максимальное значение, при беспорядной низкокогерентной интерферометрии флуоресцирующих случайно-неоднородных слоев. Например, при $\sigma_{e\max}(\lambda) \approx 0.04$ нм² (рисунок Б3) и $n_d \approx 1.5 \times 10^{-4}$ нм⁻³ (что соответствует концентрации красителя 2.5×10^{-4} моль/л [13]) характерная длина усиления эмиссии $(\sigma_{e\max}n_d)^{-1} \approx 170$ мкм даже при малых интенсивностях непрерывного излучения накачки (порядка нескольких Вт/см²), что сопоставимо с

характерными длинами распространения парциальных составляющих светового поля в рассеивающих слоях с толщинами порядка нескольких сотен микрометров.

Нахождение флуорофора в структурно неупорядоченных матрицах из плотноупакованных наночастиц приводит к изменениям спектров эффективного сечения эмиссии по сравнению с таковыми в случае накачки вне матрицы, равно как и к зависимости $\sigma_e(\lambda)$ при различных интенсивностях накачки (рисунок Б3). Поскольку время жизни τ_{ii} в подобных пространственно ограниченных системах существенно зависит от интенсивности излучения накачки и структурных свойств матрицы, а в экспериментах измерения кинетики затухания флуоресценции не проводились, при анализе данных рассматривались только значения спектрального фактора $\Omega(\lambda) = I_f(\lambda)\lambda^5 / \int I_f(\lambda)\lambda d\lambda$, входящего в выражение (П.Б.2). Зависимости $\Omega(\lambda)$ для слоев SiO₂ и TiO₂ при различных I_p приведены на рисунке Б3. Важно отметить несколько меньшие значения $\Omega(\lambda)$ для слоев TiO₂ при $I_p = 6 \times 10^6$ Вт/см² по сравнению со слоями SiO₂ и растворами родамина 6Ж вне матриц (рисунок Б2). При этом время жизни возбужденных флуоресцентных состояний в пространственно ограниченных системах с малыми значениями характерного рассеивающего объема ($\sim l^{*3}$) существенно меньше аналогичного параметра во флуорофоре вне матрицы [14].

Представляет интерес сопоставление полученных результатов по возбуждению стохастической лазерной генерации в слоях TiO₂ с условием достижения критического размера накачиваемой случайно-неоднородной среды [16]. При накачке усиливающего случайно-неоднородного слоя его критическая толщина определяется как $L_{cr} = \pi\sqrt{l^*l_g/3}$, где l_g – длина распространения парциальной составляющей, соответствующая возрастанию ее интенсивности в e раз. Пусть $l_g \approx [\sigma_e(\lambda)n_d]^{-1}$, тогда, в соответствии с рисунком Б3 б, при максимальной эффективности флуоресценции в слоях TiO₂ вблизи порога генерации $\Omega_{\max} \approx 1.4 \times 10^9$ нм³. Принимая, как и ранее, время жизни возбужденных состояний

молекул красителя ниже и вблизи порога генерации равным $\sim 4 \times 10^{-9}$ с, получаем $l_g \approx 830$ мкм для используемой концентрации молекул красителя ($n_d \approx 6.0 \times 10^{-5}$ нм⁻³). Указанное значение может быть сопоставлено с $l_g = 3L_{cr}^2 / (\pi^2 l^*)$. При этом следует учитывать, что в слоях TiO₂ возбуждение флуоресценции происходит не по всей толщине слоя, а в тонкой приповерхностной области (рисунок Б1), толщина которой существенно меньше d_p .

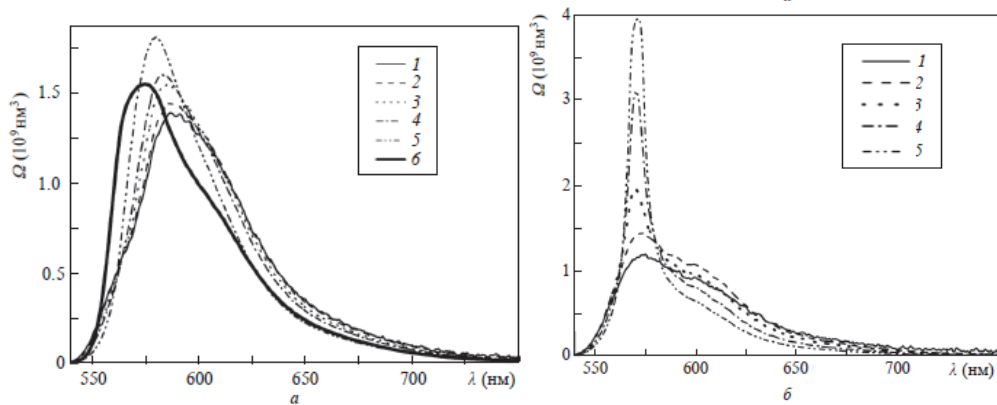


Рисунок Б4 - Спектральные распределения $\Omega(\lambda)$ для слоев SiO₂ при $I_p = 2.94 \times 10^6$ (1), 5.88×10^6 (2), 1.37×10^7 (3), 2.65×10^7 (4) и 1.96×10^8 Вт/см² (5) и для используемого раствора родамина 6Ж при $I_p = 1.08 \times 10^7$ Вт/см² (6, для сравнения) (а), а также для слоев TiO₂ при $I_p = 9.8 \times 10^5$ (1), 5.88×10^6 (2), 1.37×10^7 (3), 2.65×10^7 (4) и 3.92×10^7 Вт/см² (5) (б).

На врезке на рисунке Б5 приведено найденное путем МК- моделирования нормированное распределение плотности элементарных источников флуоресценции по глубине накачиваемого слоя TiO₂. Считая, что эффективная толщина активной области $\Delta z_f \approx L_{cr} \approx 0.148L$ мкм и $l_{570}^* \approx 4$ мкм, получаем $l_g \approx 990$ мкм, что с учетом сделанных допущений достаточно близко к приведенной выше оценке, выполненной с использованием значений Ω_{max} и n_d . Для слоев SiO₂ в соответствии с приближенными оценками критическая толщина при малых интенсивностях излучения накачки составляет 1.5 – 2 мм. Экстраполируя зависимость $\Delta\lambda_{0.5} = f(I_p)$ (рисунок 3.4), можно предположить,

что порог генерации для данной системы достигается при $I_p > (4-5) \times 10^8$ Вт/см². При этом значение l_g для слоев SiO₂ должно уменьшаться до ~350 мкм, однако при столь высоких интенсивностях излучения накачки начинается разрушение образцов.

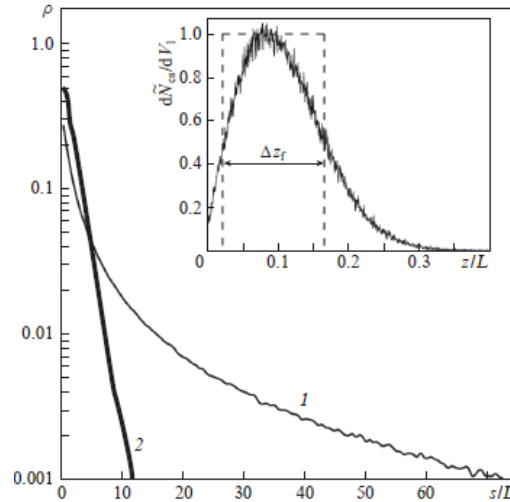


Рисунок Б5 - Модельные функции плотности вероятности длин распространения парциальных составляющих в слоях SiO₂ (1) и TiO₂ (2) при нулевом поглощении. На вставке – нормированное модельное распределение плотности элементарных источников флуоресценции $d\tilde{N}_{es} / dV_1$ по глубине слоя TiO₂ (dV_1 – элементарный объем в слое); эффективная толщина активной зоны

$$\Delta z_f = \int_0^1 \left(d\tilde{N}_{es} / dV_1 \right) d(z/L) \approx 0.148L.$$

Важно отметить, что оценки $l_g \approx -\mu_a^{-1}$, получаемые для исследуемых образцов исходя из максимальных значений спектрального фактора Ω_{\max} при низких интенсивностях излучения накачки ($I_p < (1-5) \times 10^5$ Вт/см²), соответствующих усилению спонтанного излучения, составляют ~600 – 800 мкм для слоев SiO₂ и ~900 – 1200 мкм для слоев TiO₂. Увеличение I_p в случае образцов TiO₂ приводит к резкому увеличению $\Omega(\lambda)$ в узкой спектральной полосе ($565 \leq \lambda \leq 577$ нм), связанному с возрастающим вкладом индуцированной флуоресценции. Следует также учитывать эффект значительного уменьшения τ_{lt} при увеличении

интенсивности излучения накачки в подобных системах [14], который описывается изменениями фактора Парселла при возрастании I_p . Этот фактор, характеризующий кинетику затухания флуоресценции для элементарного источника, который находится в локальном объеме, играющем роль оптического резонатора, определяется выражением

$$F_p = \frac{3\lambda_c (\lambda_c / n)^3}{\Delta\lambda_c 4\pi^2 V}, \quad (\text{П.Б.3})$$

где λ_c – резонансная длина волны; $\Delta\lambda_c$ – ширина спектра излучения; V – эффективный объем эмитируемой моды. Не вдаваясь в детали определения объема V , отметим, что, в соответствии с [14], нахождение молекул флуорофора (родамина 6Ж) в пространственно ограниченной сильно рассеивающей системе (волноводе с нерегулярной структурой) приводит к значительному увеличению фактора Парселла и, следовательно, к уменьшению в два-шесть раз среднего времени жизни возбужденных состояний по сравнению с флуорофором в свободном объеме. С ростом I_p выше пороговой интенсивности генерации в

слоях TiO_2 отношение $\frac{\lambda_c}{\Delta\lambda_c}$ увеличивается в семь-восемь раз (рисунок 3.4). С

учетом возрастания Ω_{\max} по сравнению с подпороговым значением, можно предположить, что при больших интенсивностях излучения накачки l_g заметно уменьшается.

Отметим, что подобный эффект в значительно менее выраженной форме наблюдается и для слоев SiO_2 при интенсивностях излучения накачки свыше $(3-4) \times 10^6$ Вт/см² (при $\tilde{I}_p > (6-7)$, рисунок 3.5). На рисунке Б5 приведены модельные функции плотности вероятности нормированных длин распространения парциальных составляющих флуоресценции $\rho(s/L)$ для слоев SiO_2 и TiO_2 в отсутствие усиления ($\mu_a = 0, l_g = \infty$). Очевидно, что для слоев TiO_2 вклад парциальных составляющих с длинами $s \gg L$ во флуоресцентный отклик

будет существенно возрастать даже при небольшом уменьшении l_g . Подобное поведение может быть интерпретировано как проявление квазиволноводного эффекта [16] в накачиваемых флуоресцирующих слоях (менее выраженного в случае слоев SiO_2). Диффузные составляющие флуоресценции, прежде чем покинуть слой, распространяются вдоль него на значительные расстояния вследствие множественных диффузных переотражений от границ в глубь слоя и отрицательного поглощения в слое. Однако увеличение r_f будет в то же время приводить и к снижению средней плотности энергии флуоресценции в слое, уменьшая тем самым крутизну зависимости $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$. Совместное влияние этих факторов обуславливает близкую к степенной эмпирическую зависимость $\tilde{r}_f \propto (\tilde{I}_p^\alpha)$ для слоев TiO_2 (рисунок 3.5) с относительно малым показателем степени ($\alpha \approx 0.3$).

Приложение В. Эффект радиационных потерь в локальных эмиттерах флуоресценции, ассоциируемых с объемными спеклами в лазерном поле накачки

Предельное значение сечения радиационных потерь для изолированного локального эмиттера флуоресцентного излучения в накачиваемой флуоресцирующей случайно-неоднородной среде определяется выражением: $\sigma_{rad}^{max} \approx 3 / d_{em} n_0$. Приведенное значение является оценкой сверху для сечения радиационных потерь, поскольку в рассматриваемом стохастическом ансамбле локальных эмиттеров радиационный отток квантов флуоресцентного излучения в единицу времени из данного эмиттера частично компенсируется притоком квантов из других локальных областей эмиссии (рисунок В2). Таким образом, усредненное по ансамблю локальных эмиттеров флуоресценции сечение радиационных потерь может быть представлено как $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle = \langle \sigma_{rad}^{max}(I_p) \{1 - K(I_p)\} \rangle$, где безразмерный параметр $K(I_p)$ учитывает

обратный поток флуоресцентного излучения в эмиттеры из окружающего пространства.

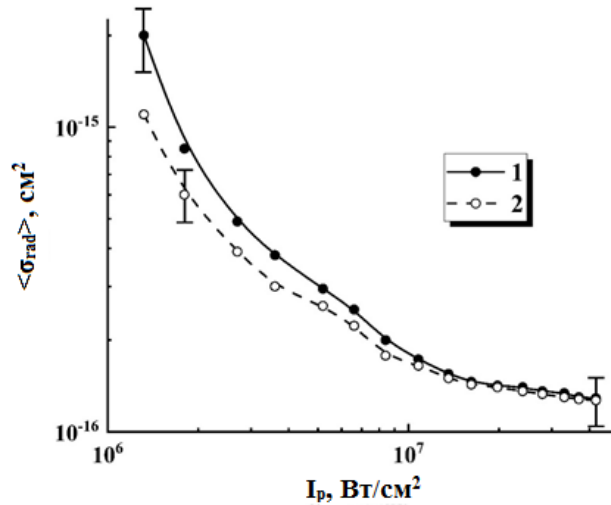


Рисунок В1 - Зависимости эффективного сечения радиационных потерь локальных эмиттеров флуоресцентного излучения от интенсивности накачки для насыщенных родамином 6Ж слоев плотноупакованных наночастиц анатаза. Зависимости получены в результате анализа экспериментальных данных и результатов моделирования, представленных в [17].

Для оценки параметра $K(I_p)$ вычислим усредненный по ансамблю эмиттеров средний поток флуоресцентных квантов из ансамбля локальных эмиттеров в произвольно выбранный локальный эмиттер сферической формы с диаметром $\langle d_{em} \rangle$ (рисунок В2 б).

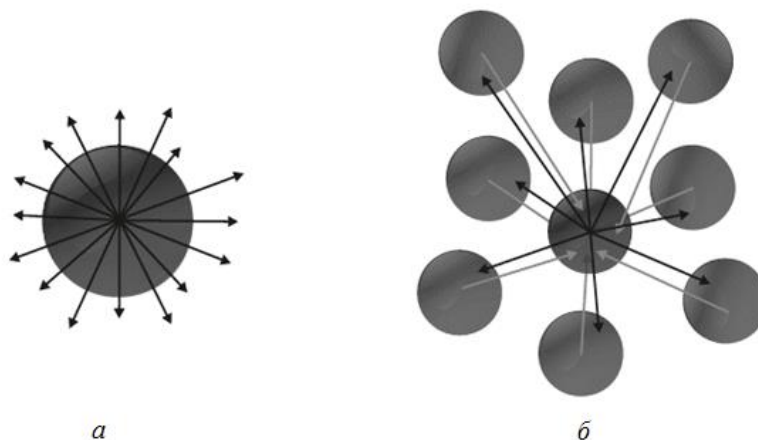


Рисунок В2 - Модели локальных эмиттеров флуоресцентного излучения в накачиваемой случайно-неоднородной среде; а – изолированный эмиттер,

характеризуемый предельным значением сечения радиационных потерь; \bar{b} – ансамбль эмиттеров с локальным переносом флуоресцентного излучения между ними.

При вычислении используем следующие допущения:

- 1) распределение локальных эмиттеров по объему накачиваемой среды является однородным и изотропным и характеризуется значением плотности ρ , определяемым числом лазерных спеклов в единице объема среды; соответственно, плотность эмиттеров может быть выражена как $\rho \approx (\Xi \langle d_{sp} \rangle)^{-3}$, где $\langle d_{sp} \rangle$ - характерный размер лазерных спеклов в объеме среды, Ξ - фактор, определяемый структурными характеристиками спекл-модулированного поля лазерной накачки в среде;
- 2) вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения извне в рассматриваемый локальный эмиттер определяется как расстоянием от него до точки эмиссии кванта, излучаемого другим локальным эмиттером, так и вероятностью рассеяния кванта на трассе между двумя локальными эмиттерами; соответственно, на малых пространственных масштабах доминирует баллистический характер распространения квантов флуоресценции, а с увеличением длины распространения существенное влияние оказывают рассеивающие свойства среды;
- 3) эмиссия флуоресцентных квантов в локальных эмиттерах имеет изотропный характер (все направления распространения квантов после актов излучения равновероятны);
- 4) анализ соответствует установившемуся стационарному режиму флуоресцентного излучения при постоянном значении интенсивности накачки; данное допущение является оправданным, если длительность перехода ансамбля локальных эмиттеров в стационарное состояние существенно меньше длительности импульса накачки.

С учетом сделанных допущений, для параметра $K(I_p)$ может быть получено следующее выражение:

$$K(I_p) \approx 4\pi\rho \int_A^\infty \phi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\} \exp\left(-\frac{r}{l}\right) r^2 dr, \quad (\text{П.В.1})$$

где $0 \leq \phi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\} < 1$ - функция, определяющая вероятность «баллистического» попадания кванта флуоресценции, излученного на расстоянии r от начала координат, в рассматриваемый локальный эмиттер (без учета затухания направленного потока излучения за счет многократного рассеяния). Нижний предел интегрирования A в (П.В.1) определяется структурными характеристиками спекл-поля в среде и превышает характерный размер локального эмиттера $\langle d_{em} \rangle$. Влияние рассеяния на убывание вероятности притока квантов в рассматриваемый локальный эмиттер из других эмиттеров описывается экспоненциальным множителем $\exp(-r/l)$, где l - длина рассеяния [17] флуоресцентного излучения в накачиваемой среде. Таким образом, функцию $\phi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\}$ можно интерпретировать как «геометрический» фактор в убывании вероятности попадания квантов флуоресценции извне в данный локальный эмиттер, а функцию $\exp(-r/l)$ - как «диффузионный» фактор. Отметим, что в рамках рассматриваемой модели не учитывается приток многократно рассеянных составляющих флуоресцентного излучения с длинами распространения от акта эмиссии до попадания в объем эмиттера, многократно превышающими l . Данное предположение обусловлено малой вероятностью подобных событий.

Можно показать, что для двух локальных эмиттеров сферической формы с диаметрами, равными $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и расстоянием между центрами, равным r , вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения из одного эмиттера в другой может быть приближенно представлена как:

$$\phi\{\zeta\} \approx \frac{3}{4^{-1}} \int_0^1 dy \int_0^{\sqrt{1-y^2}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{(\zeta-y)^2 + x^2 - 1}{(\zeta-y)^2 + x^2}} \right\} x dx, \quad \zeta > 2, \quad (\text{П.В.2})$$

где $\zeta = r / \langle d_{em}(I_p) \rangle$. На рисунке В3 в логарифмических координатах представлен график модельной функции $\phi\{\zeta\}$; анализ полученных результатов позволяет с приемлемой точностью предположить в качестве аппроксимирующей зависимости обратную квадратичную функцию:

$$\phi\left(\frac{r}{\langle d_{em}(I_p) \rangle}\right) \approx 0.268 \left(\frac{r}{\langle d_{em}(I_p) \rangle}\right)^{-2} \quad (\text{П.В.3})$$

Анализ структурных характеристик различных изображений спекл-структур, формируемых при многократном рассеянии, позволил установить приближенное эмпирическое значение среднего расстояния между спеклами в среде как $\approx 2.3 \langle d_{sp} \rangle$. Соответственно, минимальное значение аргумента ζ в выражении (П.В.2) принято равным ≈ 2.3 .

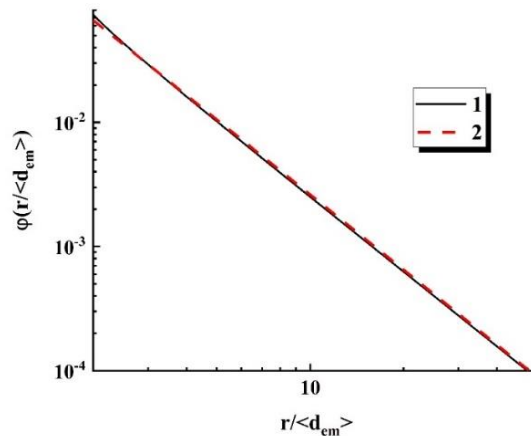


Рисунок В3 - Модельная функция, характеризующая вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения в локальный эмиттер из другого эмиттера (1), и аппроксимирующая степенная зависимость (2).

Таким образом, для $K(I_p)$ может быть получено следующее приближенное выражение:

$$K(I_p) \approx \frac{1.07 \langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15 \langle d_{em}(I_p) \rangle}{l}\right) \quad (\text{П.В.4})$$

и, соответственно, усредненное по ансамблю локальных эмиттеров флуоресценции сечение радиационных потерь может быть представлено как:

$$\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle \approx \frac{3}{2n_0 \langle d_{em}(I_p) \rangle} \cdot \left\{ 1 - \frac{1.07\pi \langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15 \langle d_{em}(I_p) \rangle}{l}\right) \right\} \quad (\text{П.В.5})$$

Необходимым условием сходимости решений для представленной кинетической модели (3.14 и 3.15) (в частности, стационарности флуоресцентного отклика локальных эмиттеров при больших длительностях накачки) является:

$$1 - \frac{1.07\pi \langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l}\right) > 0 \quad (\text{П.В.6})$$

Характерные особенности в поведении восстановленных из экспериментальных данных эффективных значений сечения радиационных потерь для исследованных систем «нанопорошки TiO₂ – родамин 6Ж» в зависимости от интенсивности накачки (рисунок В1) могут быть адекватно интерпретированы в рамках рассмотренной феноменологической модели. В частности, представляет интерес анализ влияния интенсивности накачки и свойств накачиваемой среды на значения параметров $1 - K(I_p)$ и $\langle d_{em}(I_p) \rangle$. Измерения диффузного пропускания в интервале длин волн от 500 нм до 750 нм позволили с использованием предположений о близком к изотропному характере рассеяния света и несущественном поглощении флуоресценции в образцах оценить значения длины рассеяния l для образцов №№ 1, 2 для длины волны, соответствующей спектральному максимуму флуоресцентного излучения (570 нм). Эти значения равны $l_1 \approx (2.46 \pm 0.2)$ мкм и $l_2 \approx (0.9 \pm 0.08)$ мкм. Ожидаемый характерный размер спеклов в поле лазерной накачки для исследованных многократно рассеивающих образцов должен быть существенно меньше длины

волны накачки [17, 18]. Это обусловлено значительной шириной угловых распределений волновых векторов, многократно рассеянных парциальных составляющих светового поля в произвольно выбранных точках внутри подобных сред. В частности, в работе [18] предложено оценочное выражение для характерного масштаба флуктуаций многократно рассеянного когерентного светового поля в случайно-неоднородной среде $L \sim \lambda / \pi D$, где D - безразмерный параметр, определяемый шириной углового спектра вектора плотности потока энергии излучения в среде. Для дальнейшего оценочного анализа примем, что $\langle d_{sp} \rangle \approx \lambda_p / \pi \approx 170$ нм.

Для принятых значений l и $\langle d_{sp} \rangle$ с использованием модельной зависимости (6) и эмпирических зависимостей $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle$ (рисунок В1) восстановлены значения $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ для различных интенсивностей накачки (рисунок В4). Отметим, что полученные в рамках рассмотренной феноменологической модели характерные размеры локальных эмиттеров флуоресценции практически не зависят от интенсивности накачки, однако существенно различаются для систем с различными значениями длины рассеяния.

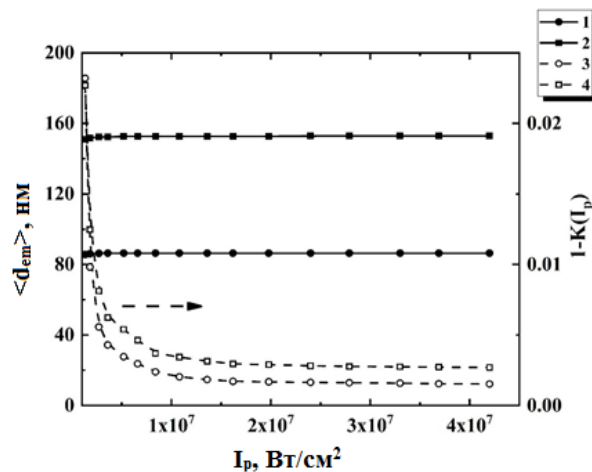


Рисунок В4 - Зависимости $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ (1, 2) и $1 - K(I_p)$ (3, 4) от интенсивности накачки для насыщенных родамином бЖ слоев плотноупакованных наночастиц анатаза. 1, 3 – образец №1; 2, 4 – образец №2.

В то же время значения параметра $1 - K(I_p)$ близки к 0 и уменьшаются с ростом интенсивности накачки с тенденцией к насыщению, что соответствует близкому к равновесному характеру обмена флуоресцентным излучением между локальными эмиттерами в стационарном режиме эмиссии. Существенное влияние длины рассеяния на значения $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ при одинаковых значениях интенсивности накачки может быть интерпретировано как проявление своего рода «экранирующего» эффекта, когда малые значения l существенно ограничивают число соседних локальных эмиттеров, участвующих в обмене квантами флуоресцентного излучения с данным эмиттером. Отметим, что с уменьшением длины рассеяния l восстановленные значения характерного размера локальных эмиттеров стремятся к $\langle d_{sp} \rangle$ (см. набор данных (2) на рисунке В4), в то время как с увеличением длины рассеяния значения $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ уменьшаются. Следует также отметить, что изменения предполагаемого характерного размера спеклов поля накачки в большую или меньшую сторону не приводят к качественным изменениям в поведении зависимостей $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ от интенсивности накачки, иллюстрируемом на рисунке В4. Малые значения параметра $1 - K(I_p)$ даже в случае малых значений интенсивности накачки и малых длин рассеяния указывают на то, что локальный перенос излучения из окружения в данный локальный эмиттер является ключевым фактором, контролирующим его флуоресцентный отклик.

Отметим, что в рамках рассмотренной феноменологической модели при выводе выражения (П.В.5) для среднего сечения радиационных потерь не учитывалось влияние обратного рассеяния квантов флуоресцентного излучения, испускаемых локальным эмиттером, назад в эмиттер. Возникает вопрос о правомерности подобного допущения; вклад обратного потока излучения должен приводить к уменьшению первого единичного слагаемого в правой части

выражения (П.В.5). Соответственно, это должно приводить к убыванию $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle$ в дополнение к потоку излучения из других эмиттеров. Выражение (П.В.5) с учетом вклада обратного рассеяния квантов флуоресцентного излучения в эмиттер должно быть преобразовано к следующему виду:

$$\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle \approx \frac{3}{2n_0 \langle d_{em}(I_p) \rangle} \cdot \left\{ \left[1 - P_{bs} \right] - \frac{1.07\pi \langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15 \langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \right) \right\} \quad (\text{П.В.7})$$

где P_{bs} - вероятность рассеяния квантов флуоресценции, испускаемых эмиттером, обратно в эмиттер. Для P_{bs} с использованием подхода, аналогичного рассмотренному выше, может быть получено следующее выражение:

$$P_{bs} \approx \frac{\int_{0.5}^{n_{cutoff}} \frac{1}{16\eta^2} \left(1 - \frac{1}{4\eta^2} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta \right) \right\} d\eta}{\int_{0.5}^{n_{cutoff}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta \right) \right\} d\eta}, \quad (\text{П.В.8})$$

где η - безразмерный параметр, равный отношению расстояния от центра эмиттера до места рассеяния кванта к $\langle d_{em}(I_p) \rangle$; безразмерное расстояние отсечки $n_{cutoff} \gg 1$ введено, чтобы исключить вычисление несобственных интегралов в выражении (П.В.8), поскольку, строго говоря, верхние пределы в интегралах должны быть равны ∞ . В формуле (П.В.8) член $\left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta \right) \right\}$ определяет вероятность рассеяния излученного из объема эмиттера кванта в точке, определяемой безразмерным параметром η , а член $\left(1/16\eta^2 \right) \left\{ 1 - (1/4\eta^2) \right\}$ характеризует вероятность обратного рассеяния кванта в излучающий объем.

На рисунке В5 приведена зависимость P_{bs} от отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$; область ожидаемых значений этого параметра для исследуемых систем выделена серым цветом. Таким образом, для рассматриваемых систем влиянием обратного рассеяния излучения в излучающий объем можно пренебречь. Это обусловлено малыми значениями отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$ и близким к изотропному характером рассеяния для исследуемых плотноупакованных слоев наночастиц.

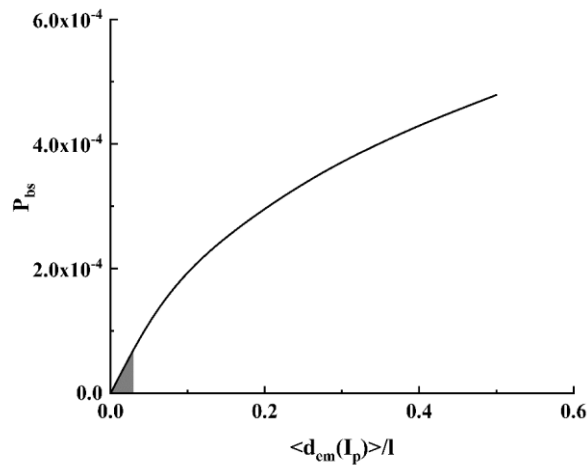


Рисунок В5 - Вероятность обратного рассеяния кванта флуоресцентного излучения в локальный эмиттер в зависимости от отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$ (результаты моделирования).

Также следует отметить, что проявление поляризационной чувствительности флуоресцентного отклика, должно подавляться вследствие многократного рассеяния как излучения накачки, так и флуоресцентного отклика в среде. Следует ожидать, что характерная длина деполаризации рассеянного излучения [19] в зондируемых образцах сопоставима с длиной рассеяния как излучения накачки, так и флуоресцентного излучения в накачиваемых образцах. Соответственно, их флуоресцентный отклик является практически полностью деполаризованным и не зависящим от состояния поляризации накачивающего лазерного пучка. Эта особенность наблюдалась в проводимых в главе экспериментах по лазерной накачке исследуемых систем.

Приложение Г. Основные принципы безопорной низкокогерентной рефлектометрии флуоресцирующих случайно-неоднородных сред с использованием непрерывной лазерной накачки

Методика безопорной рефлектометрии со спектральной селекцией детектируемого сигнала иллюстрируется рисунком Г1. Флуоресцирующая случайно-неоднородная среда с геометрией плоского слоя освещается непрерывным лазерным излучением, проникающим в среду до определенной глубины и индуцирующим флуоресценцию. В свою очередь, флуоресцентное излучение, диффузно распространяющееся в плоском слое, частично улавливается блоком сбора рассеянного излучения с небольшой площади поверхности слоя. Собранный флуоресцентный свет проходит через узкополосный фильтр и детектируется блоком фотодетектора. В реальной системе функции фильтрации и детектирования могут быть объединены, а спектрометр с линейным фотодатчиком может быть использован в качестве узкополосного фотоприемника. Кроме того, в системе сбора излучения необходим полосно-заграждающий оптический фильтр, блокирующий излучение лазерной накачки. В процессе определения характеристик среды поверхность образца сканируется системой регистрации рассеянного излучения, и регистрируемый флуоресцентный отклик слоя отбирается из различных зон поверхности. Из-за узкополосной фильтрации детектируемого оптического сигнала световые волны, излучаемые центрами флуоресценции в слое и распространяющиеся по различным путям в среде, могут интерферировать, если выполняется следующее условие: $\Delta s_{i,j} < l_c$ ($\Delta s_{i,j}$ - разница в длинах путей распространяющихся волн – парциальных составляющих). Стохастическая интерференция в детектированном сигнале должна вызывать его случайные изменения во время переходов от одного положения сканирования к другому из-за изменений в ансамбле $\Delta s_{i,j}$. Эти случайные изменения могут быть охарактеризованы зависящими от длины волны нормализованными статистическими моментами флуктуаций интенсивности второго и третьего порядка в детектированном сигнале $\langle I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ и $\langle I^3 \rangle / \langle I \rangle^3$

(угловые скобки означают усреднение по всем положениям блока регистрации при сканировании).

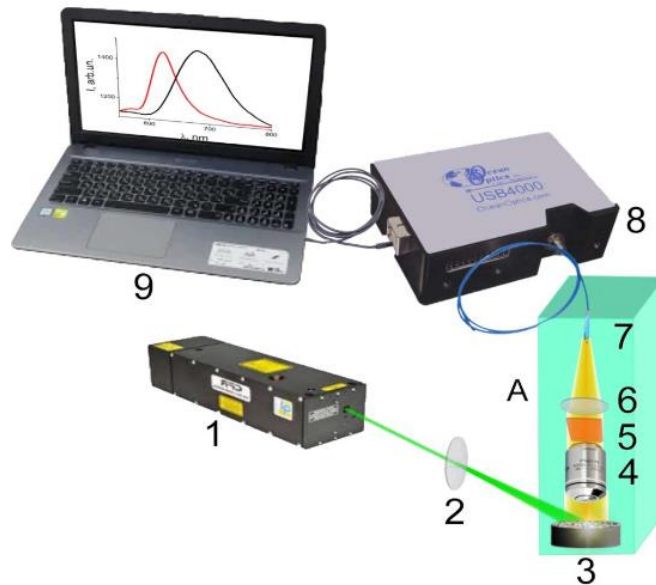


Рисунок Г1 - Экспериментальная схема безпорной рефлектометрии со спектральной селекцией детектируемого излучения: 1 – непрерывный лазер; 2 – расширитель пучка; 3 - исследуемый образец (допированный флуоресцентным красителем слой, состоящий из наночастиц TiO_2 или SiO_2); 4 - микрообъектив; 5- фильтр, блокирующий лазерную накачку; 6 - коллекторная линза; 7 - входной наконечник оптоволоконного патч-корда; 8 - спектрометр; 9 - ПК. «А» - блок сбора флуоресцентного отклика (см. рисунок Г2).

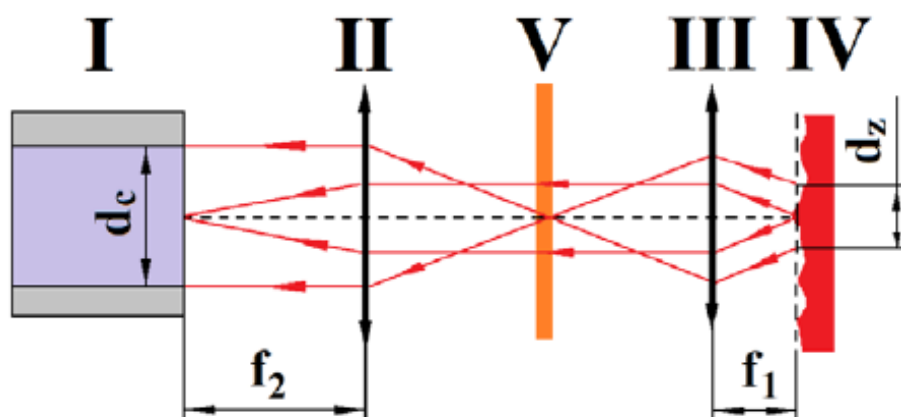


Рисунок Г2 - Оптическая схема, демонстрирующая принцип работы блок сбора флуоресцентного отклика («А» на рисунке Г1); I - входной наконечник оптоволоконного патч-корда; II- коллекторная линза; III - микрообъектив; IV - исследуемый образец; V- блокирующий фильтр.

В случайных многократно рассеивающих средах, рассмотрение интерференционных взаимодействий между парциальными вкладами в частично когерентном световом поле приводит к следующим выражениям для нормализованных статистических моментов второго и третьего порядка пространственных флуктуаций интенсивности рассеянного света (подробный вывод этих соотношений см. [20]):

В случае суперпозиции N частично когерентных волн, испускаемых источником непрерывных волн, результирующая усредненная по времени интенсивность в произвольно выбранной точке детектирования может быть выражена как

$$\overline{I(t)} = \overline{E(t)E^*(t)} = \overline{|E(t)|^2} = \overline{\left| \sum_i^N E_i(t) \exp\{j\phi_i(t)\} \right|^2}, \quad (\text{П.Г.1})$$

где усреднение по времени, обозначенное верхним подчеркиванием, выполняется за временной интервал $T \gg 2\pi / \Delta\omega$, $E(t)$ является зависящим от времени результирующим электрическим полем в плоскости наблюдения, $E_i(t)$, ϕ_i - зависящие от времени амплитуда и фаза i -й парциальной волны. Фазовый член ϕ_i можно записать в следующем виде:

$\phi_i(t) = \omega t - ks_i + \phi(t - ks_i / \omega)$, где $\phi(t)$ - случайная флуктуирующая часть фазы, вызванная конечной шириной излучаемого излучения; слагаемые ks_i и ks_i / ω соответствуют фазовой и временной задержке, обусловленной распространением парциальной волны между источником и детектором, k - волновое число распространяющегося света в среде, s_i - длина пути распространения для i -й парциальной волны. Заметим, что случайная часть фазы $\phi(t - ks_i / \omega)$ является общим членом для всех N вкладов, можно рассмотреть их как излучаемые одним и тем же источником непрерывных волн. В то же время временная задержка ks_i / ω вызывает декорреляцию между значениями электрического поля волн, распространяющихся вдоль различных путей в среде. Выражение (П.Г.1) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \overline{I(t)} &= \overline{\sum_i^N \sum_j^N E_i(t) E_j(t) \exp[p\{\phi_i(t) - \phi_j(t)\}]} = \\ &= \sum_i^N \sum_j^N \overline{E_i(t) E_j(t) \exp[j\{\phi_i(t) - \phi_j(t)\}]} \end{aligned} \quad (\text{П.Г.2})$$

Используем предположение о статистической независимости $E_i(t)$ и $E_j(t)$ при распространении по разным случайным путям в среде. Более того, $\overline{E_i(t)}$ и $\overline{E_j(t)}$ можно рассматривать как не зависящие от времени случайные величины при заданных условиях (непрерывное излучение, $T \gg 2\pi / \Delta\omega$). При дальнейшем рассмотрении будем использовать обозначения $\overline{E_i(t)} = E_{0i}$ и $\overline{E_j(t)} = E_{0j}$. Кроме того, постоянное значение, не зависящее от времени $\overline{I(t)}$, обозначим как I .

Момент второго порядка пространственных флуктуаций интенсивности можно записать в виде:

$$\langle I^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_i^N |E_{0i}|^2 + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N |E_{0i}| |E_{0j}| \cos\{k(s_i - s_j)\} |g(s_i - s_j)| \right)^2 \right\rangle, \quad (\text{П.Г.3})$$

Аналогично, третий момент интенсивности может быть выражен как:

$$\langle I^3 \rangle = \left\langle \left(\sum_i^N |E_{0i}|^2 + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N |E_{0i}| |E_{0j}| \cos\{k(s_i - s_j)\} |g(s_i - s_j)| \right)^3 \right\rangle, \quad (\text{П.Г.4})$$

Принимая единичные амплитуды $|E_{0i}| = |E_{0j}| = 1$ интерферирующих статистически независимых парциальных волн и вводя обозначения $\Delta s = s_i - s_j$, можем переписать уравнения П.Г.3 и П.Г.4:

$$\langle I^2 \rangle = \left\langle \left(N + 2 \sum_m^{N(N-1)/2} \cos(k\Delta s_m) |g(\Delta s)| \right)^2 \right\rangle, \quad (\text{П.Г.5})$$

$$\langle I^3 \rangle = \left\langle \left(N + 2 \sum_m^{N(N-1)/2} \cos(k\Delta s_m) |g(\Delta s)| \right)^3 \right\rangle, \quad (\text{П.Г.6})$$

где индекс m связан с разницей $i - j$ и изменяется от 1 до $N(N-1)/2$.

Получим следующие выражения для нормированных моментов второго и третьего порядка в случае стохастической интерференции поляризованных парциальных волн:

$$M_2 = \frac{\langle I_s^2 \rangle}{\langle I_s \rangle^2} = 1 + \frac{(N-1)}{N} \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) \approx 1 + \left\{ \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right\};$$

$$M_3 = \frac{\langle I_s^3 \rangle}{\langle I_s \rangle^3} = 1 + 3 \frac{(N-1)}{N} \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) + 2 \frac{(N-1)^2}{N^2} \left(\int_0^\infty |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2 \approx$$

$$\approx 1 + \left\{ 3 \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) + 2 \left(\int_0^\infty |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2 \right\}.$$

(П.Г.7)

Выражения (П.Г.7) соответствуют случаю стохастической интерференции линейно поляризованных парциальных вкладов; это условие может быть достигнуто, например, применением дополнительного поляризатора в блоке сбора излучения. В случае регистрации неполяризованного света выражения для нормированных моментов второго и третьего порядков преобразуются к следующему виду [20]:

$$M_2 = \frac{\langle I_s^2 \rangle}{\langle I_s \rangle^2} \approx 1 + \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right\};$$

$$M_3 = \frac{\langle I_s^3 \rangle}{\langle I_s \rangle^3} \approx 1 + \left\{ \frac{3}{2} \int_0^\infty |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s) + \frac{1}{2} \left(\int_0^\infty |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2 \right\}.$$

(П.Г.8)

Здесь $g(\Delta s)$ - модуль функции когерентности детектированного спектрально селектуемого света, который определяется в пространственной области. Распределение плотности вероятности $\rho(\Delta s)$ разности путей зависит от условий освещения и детектирования, а также от наличия или отсутствия поляризационной дискриминации в канале детектирования.

Уравнения (П.Г.7) и (П.Г.8) получены на основе дискретной модели рассеяния с последующим переходом к непрерывному распределению длины путей $\rho(s)$ зондирующего излучения в среде [20]. Это распределение характеризует ансамбль путей распространения парциальных световых волн в среде при облучении коротким световым импульсом. В свою очередь, распределение плотности вероятности разности путей $\rho(\Delta s)$ можно получить из плотности вероятности

длины путей $\rho(s)$ с помощью процедуры свертки: $\rho(\Delta s) = K \int_0^{\infty} \rho(s)\rho(s + \Delta s) ds$ с

условием нормировки $\int_0^{\infty} \rho(\Delta s) d(\Delta s) = 1$ (K - нормировочная постоянная). Это

следует из статистической независимости пары путей распространения s_i, s_j , определяющих заданную разность длин путей $\Delta s_{i,j} = s_i - s_j$. Модуль функции когерентности $|g(\Delta s)|$ приближается к 1 в случае $\Delta s \ll l_c$ и постепенно падает до 0 с увеличением разности длин пробега в области $\Delta s \gg l_c$.

Следовательно, значения M_2 и M_3 определяются соотношением между длиной когерентности спектрально селективируемого флуоресцентного излучения l_c и средней разностью длин путей $\langle \Delta s \rangle$. В случае большой длины когерентности и узкого распределения длин путей ($\langle \Delta s \rangle / l_c \ll 1$) флуктуационная составляющая обнаруженного света максимальна, а статистические моменты приближаются к своим предельным значениям ($M_2 \approx 2$ и $M_3 \approx 6$ в случае поляризационной дискриминации обнаруженного света, или $M_2 \approx 1.5$ и $M_3 \approx 3$ при детектировании неполяризованного света). Более низкие значения M_2 и M_3 в случае обнаружения неполяризованного света вызваны частичным подавлением флуктуаций интенсивности из-за наложения случайно поляризованных световых волн. Наоборот, если ($\langle \Delta s \rangle / l_c \ll 1$), интегралы в правых частях уравнений (П.Г.7) и (П.Г.8) убывают до нуля, флуктуации интенсивностей подавлены, и $M_2 \approx M_3 \approx 1$.

Средняя разность длин распространения $\langle \Delta s \rangle$ для рассматриваемых условий освещения и регистрации (рисунок Г1) определяется транспортной длиной l^* распространения излучения в исследуемой среде ($\langle \Delta s \rangle \sim l^*$, [20]). Транспортная длина соответствует средней длине распространения излучения, при которой направленная составляющая излучения полностью трансформируется в диффузную составляющую.

Было установлено, что для широкого класса унимодальных распределений вероятностей $\rho(\Delta s)$ подынтегральные выражения $J_1 = \int_0^{\infty} |g(\Delta s)|^2 \rho(\Delta s) d(\Delta s)$ и

$J_2 = \left(\int_0^{\infty} |g(\Delta s)| \rho(\Delta s) d(\Delta s) \right)^2$ в правых частях уравнений (П.Г.7) и (П.Г.8) связаны

друг с другом с приемлемой точностью через универсальную степенную функцию [20]:

$$J_2(l_c, \langle \Delta s \rangle) \approx \{J_2(l_c, \langle \Delta s \rangle)\}^{2,26}. \quad (\text{П.Г.9})$$

1. Soci C. et al. Charge-carrier relaxation dynamics in highly ordered poly (p-phenylene vinylene): Effects of carrier bimolecular recombination and trapping //Physical Review B. – 2005. – V. 72. – №. 24. – p. 245204.
2. Schneider J. et al. Understanding TiO2 photocatalysis: mechanisms and materials //Chemical reviews. – 2014. – V. 114. – №. 19. – pp. 9919-9986.
3. Colombo Jr D. P. et al. Femtosecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in TiO₂ nanoclusters //Chemical physics letters. – 1995. – V. 232. – №. 3. – pp. 207-214.
4. Matsuzaki H. et al. Photocarrier dynamics in anatase TiO2 investigated by pump-probe absorption spectroscopy //Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – №. 5. – p. 053514.
5. Schindler K. M., Kunst M. Charge-carrier dynamics in titania powders //Journal of Physical Chemistry. – 1990. – V. 94. – №. 21. – pp. 8222-8226.

6. Shuttle C. G. et al. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – №. 9. – p. 80.
7. Tang H. et al. Urbach tail of anatase TiO₂ //Physical Review B. – 1995. – V. 52. – №. 11. – p. 7771.
8. Aull B., Jenssen H. Vibronic interactions in Nd: YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1982. – V. 18. – №. 5. – pp. 925-930.
9. Zhu G., Small C. E., Noginov M. A. Control of gain and amplification in random lasers //JOSA B. – 2007. – V. 24. – №. 9. – pp. 2129-2135.
10. Noginov M. A. et al. Enhancement of spontaneous and stimulated emission of a rhodamine 6G dye by an Ag aggregate //Physical review B. – 2006. – V. 74. – №. 18. – p. 184203.
11. Leupacher W., Penzkofer A. Refractive-index measurement of absorbing condensed media //Applied optics. – 1984. – V. 23. – №. 10. – pp. 1554-1558.
12. Zimnyakov D. A. et al. Reference-free path length interferometry of random media with the intensity moments analysis //Optics express. – 2017. – V. 25. – №. 13. – pp. 13953-13972.
13. Zimnyakov D. et al. Band-Limited Reference-Free Speckle Spectroscopy: Probing the Fluorescent Media in the Vicinity of the Noise-Defined Threshold //Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – №. 5. – pp. 1629.
14. Gökbulut B., Inci M. N. Enhancement of the spontaneous emission rate of Rhodamine 6G molecules coupled into transverse Anderson localized modes in a wedge-type optical waveguide //Optics express. – 2019. – V. 27. – №. 11. – pp. 15996-16011.
15. Wiersma D. S., Lagendijk A. Light diffusion with gain and random lasers //Physical Review E. – 1996. – V. 54. – №. 4. – pp. 4256.
16. Зимняков Д. А. и др. Низкокогерентная интерферометрия как метод оценки транспортных параметров случайно-неоднородных сред //Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – №. 1. – С. 59-64.

17. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. В 2-х т. М.: Мир, 1981. – 560 с.
18. Иванов А. П., Кацев И. Л. О спекл-структуре светового поля в дисперсной среде, освещенной лазерным пучком //Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35. – №. 7. – С. 670-674.
19. Zimnyakov D. A. et al. Residual polarization of non-coherently backscattered linearly polarized light: the influence of the anisotropy parameter of the scattering medium //Waves in Random Media. – 2001. – V. 11. – №. 4. – pp. 395-412.
20. Zimnyakov D. A. et al. Reference-free path length interferometry of random media with the intensity moments analysis //Optics express. – 2017. – V. 25. – №. 13. – pp. 13953-13972.