

*На правах рукописи*



**Волчков Сергей Сергеевич**

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

1.3.6 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук

Саратов  
2021 г.

Работа выполнена на кафедре «Физика» СГТУ имени Гагарина Ю.А.

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор, **Зимняков Дмитрий Александрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерных и биотехнических систем ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» **Захаров Валерий Павлович**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории биофотоники федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» **Кириллин Михаил Юрьевич**

**Ведущая организация:** ФГБНУ Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (СФ ИРЭ РАН)

Защита состоится «18» октября 2021 г. в 14:00 часов в 10 корпусе СГУ, аудитория 511 по адресу ул. Астраханская, 83 на заседании диссертационного совета 24.2.392.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национально исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-06/kandidatskaya-dissertaciya-volchkova-sergeya>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Генина Э.А.

## **Актуальность темы исследований**

Нанофотоника является в последние три десятилетия одной из наиболее динамично развивающихся областей современной прикладной и фундаментальной науки. Исследования фундаментальных особенностей взаимодействия световых волн с различными средами на пространственных масштабах, меньших длины волны, привело к созданию и внедрению в практику новых материалов и объектов, обладающих уникальными оптическими свойствами, таких, как фотонные кристаллы, метаматериалы, плазмонно-резонансные устройства, микро- и нанолазеры и т.д. Перспективность данного научного направления подтверждается появлением в последнее десятилетие значительного количества новых журналов по фотонному направлению, входящих в первую четверть по Web of Science и имеющих импакт-фактор, существенно превышающий среднее значение для журналов физического направления (Nature Photonics, Photonics Research, ACS Photonics).

Уникальные особенности современных фотонных материалов достигаются вследствие контролируемого влияния их свойств на перенос оптического излучения в материале. Управление диэлектрической функцией наноструктурированного вещества, в том числе и на основе нелинейных и резонансных эффектов открывает широкие возможности в части создания новых функциональных фотонных материалов с возможностью оптического, электрического и термического управления. Характерным примером являются результаты работ по созданию наноплазмонных устройств на основе локализованных поверхностных плазмонных резонансов. Одной из современных тенденций в развитии данного направления является замещение благородных металлов как материальной платформы для наноплазмоники, другими материалами (полупроводниками и квазиметаллами).

Существенный вклад в развитие данного направления современной оптики внесен рядом зарубежных и российских исследователей, в том числе G. Naik, A. Boltasheva, A. Kildishev, V. Shalaev, S. Mayer, S. Kruk, Y. Kivshar, S.L. Westcott, N.J. Halas, Н.Г. Хлебцовым, Б.Н. Хлебцовым, Л.А. Дыкманом, С.Ю. Щеголевым, В.В. Климовым, Ю.А. Косевич, П.Н. Брунковым, Е.В. Хайдуковым, и др.

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 средах на их макроскопические оптические и диэлектрические свойства еще далеки от полного понимания и требуют дальнейших углубленных исследований. Подобные исследования будут способствовать как дальнейшему развитию фундаментальных основ оптики дисперсных систем, так и созданию, и применению новых функциональных фотонных материалов и устройств в различных областях современной прикладной науки.

**Целью** диссертационной работы явилось установление фундаментальных особенностей, локализованных резонансных и нелинейных взаимодействий световых волн 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 достижения поставленной цели решались следующие 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
- метод безпорной 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.

### **Положения и результаты, выносимые на защиту**

1. Импульсно-периодическое воздействие высокоинтенсивного лазерного излучения на наночастицы непрямозонных полупроводников в полосе фундаментального поглощения 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
- 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 квазиволноводного 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 длины когерентности флуоресцентного излучения накачиваемой среды.

5. Для оптически плотных случайно-неоднородных флуоресцирующих сред существует предельное значение интенсивности лазерной накачки, равное  $\approx 0.14$  от порога стохастической лазерной генерации среды. При накачке среды с интенсивностями ниже данного значения интенсивность индуцированной компоненты флуоресцентной эмиссии пренебрежимо мала и длина когерентности флуоресцентного отклика принимает минимальное значение, определяемое спектральными свойствами спонтанной флуоресцентной эмиссии.

### **Научная новизна**

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 диэлектрической проницаемости 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 безпорной 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 собранного излучения от конфокального блока к спектрометру через многомодовое оптическое волокно установлено, что эффект смешения мод 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 низкооборотных 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 фотонных материалов.

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 № 19-32-90221.

Результаты работы 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 непосредственном участии при постановке и решении основных задач работы, в разработке методик теоретического анализа, моделировании и экспериментальной верификации, получении, обсуждении, обработке и интерпретации полученных результатов. Представленные результаты получены 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 верифицированных экспериментальных методов исследований; воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и их соответствием результатам теоретического анализа, полученных с использованием адекватных теоретических моделей. Также достоверность



подтверждается соответствием полученных результатов аналогичным результатам, полученным другими исследовательскими группами.

### **Апробация работы**

Представленные в работе результаты представлены на международных конференциях по направлению исследований: Saratov Fall Meeting-2017, -2018, -2019, -2020 (Саратов, Россия); International Conference on Laser Optics (ICLO-2018, Санкт-Петербург, Россия); Проблемы управления, обработки и передачи информации – УОПИ-2018 (Саратов, Россия); Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications – PCNSPA-2018 (Санкт-Петербург, Россия); Information Technology and Nanotechnology – ITNT-2020 (Самара, Россия); IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике-2021 (Москва, Россия).

### **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, четырех приложений и списка литературы, состоящего из 265 наименований. Материалы изложены на 185 страницах и содержат 61 рисунок и 3 таблицы.

### **Краткое содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность работы, определена цель и основные задачи исследования, представлены защищаемые положения и основные результаты, обоснована научная новизна и практическая значимость, приведено краткое изложение диссертационной работы.

**Глава 1** посвящена анализу современного состояния исследований в области нанофотоники. Представлены основные направления фундаментальных и прикладных исследований особенностей взаимодействия света с наноструктурированным веществом на основе диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц в условиях проявлений резонансных, нелинейно-оптических и кооперативных эффектов.

В **разделе 1.1** представлены наиболее яркие достижения в области фотовольтаики, сенсорики, наноэлектроники, биомедицинской оптики, полученные за последние три десятилетия в результате применения наноструктурированных функциональных материалов.

В **разделе 1.2** обсуждены результаты современных исследований, направленных на поиск и создание новых материальных платформ, альтернативных благородным металлам для приложений в оптике и наноплазмонике.

В **разделе 1.3** обсуждаются основные подходы к анализу оптических свойств дисперсных наноматериалов с применением широкополосного и квазимонохроматического излучения. Представлен эффективный метод анализа нелинейно-оптических свойств наноматериалов с использованием техники z-сканирования. Обсуждаются методы определения характеристик, зондируемых наноматериалов по измеренным спектрам их диффузного отражения и пропускания.

В **разделе 1.4** сформулированы краткие выводы по главе.

В **главе 2** представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований модуляции эффективной диэлектрической функции наночастиц непрямозонных полупроводниковых материалов (на примере анатаза) при их импульсно-периодической лазерной накачке в полосе фундаментального поглощения.

В **разделе 2.1** обсуждаются свойства диоксида титана в модификации анатаза и методы получения наночастиц анатаза.

В **разделе 2.2** рассматривается модифицированный метод z-сканирования с одновременной регистрацией релеевского рассеяния под углом 90 градусов к направлению зондирующего излучения, как основа для анализа нелинейно-оптических и диэлектрических свойств наночастиц. Представлены результаты экспериментальных исследований эффекта модуляции диэлектрической функции наночастиц анатаза при импульсно-периодической лазерной накачке на длине волны 532 нм.

В **разделе 2.3** обсуждается алгоритм восстановления действительной  $\tilde{\epsilon}'$  и мнимой  $\tilde{\epsilon}''$  частей диэлектрической функции в зависимости от интенсивности накачки  $I_p$  и числа лазерных импульсов  $N_p$ , воздействующих на образец. Для неупорядоченных ансамблей сферических наночастиц усредненные по ансамблю

значения сечений рассеяния  $\sigma_{sc}$  и поглощения  $\sigma_{abs}$ , определяемые из измеренных в эксперименте величин нелинейной экстинкции и интенсивности нелинейного релеевского рассеяния, равны:

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

где  $k$  - волновое число зондирующего излучения,  $\nu$  - средний объем наночастиц.

В разделе 2.4 представлены результаты восстановления эффективной комплексной диэлектрической функции в виде параметрических представлений в форме диаграмм Коула-Коула. На рис. 1, а представлены результаты восстановления  $\tilde{\varepsilon}'$  и  $\tilde{\varepsilon}''$  в зависимости от  $I_p$  и  $N_p$  из измеренных в эксперименте нелинейной экстинкции и нелинейному рассеянию лазерного излучения с длиной волны 355 нм в водных суспензиях наночастиц анатаза со средним размером 25 нм (Sigma Aldrich # 637254).  $I_p$  изменялась в пределах от  $1 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $1 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности импульса 10 нс,  $N_p$  изменялось от 1 до 16.

Полученные диаграммы Коула-Коула сопоставлены с параметрическими зависимостями  $\tilde{\varepsilon}'(\rho, \eta, \mu) = f \{ \tilde{\varepsilon}''(\rho, \eta, \mu) \}$  для одноосцилляторной лоренцевой модели диэлектрической функции (рис. 1, б):

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

где  $\eta, \rho, \mu$  - нормированные на резонансную частоту системы частота светового поля  $\omega$ , плазменная частота  $\omega_p$  и параметр демпфирования  $\gamma$ .

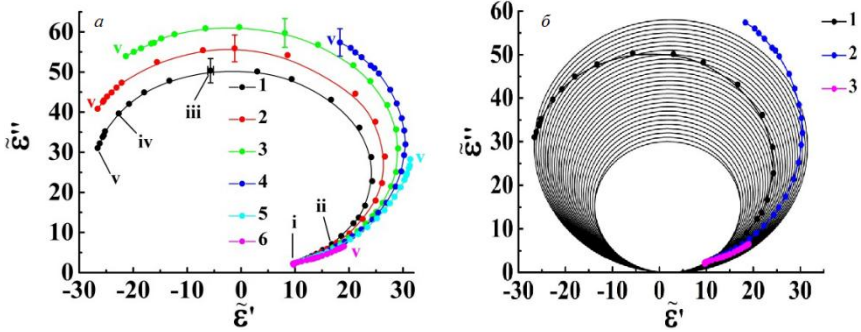


Рисунок 1 – *a* – полученные из экспериментальных данных диаграммы Коула-Коула для наночастиц анатаза при лазерной накачке на 355 нм в интервале  $I_p$  от  $1 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (i) до  $1 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> (v) и  $N_p$  от 1 (1) до 16 (6). *b* – сопоставление эмпирических диаграмм Коула-Коула с теоретическими диаграммами для одноосцилляторной модели Лоренца (параметр  $\rho^2 / \mu$  изменялся от 30 до 58).

Сопоставление эмпирических и модельных зависимостей  $\tilde{\epsilon}'' = f(\tilde{\epsilon}')$  при различных  $I_p, N_p$  и  $\rho^2 / \mu$  позволяет сделать вывод об их аффинном подобии, допускающем возможность взаимной трансформации  $\eta(\omega), \rho(\omega), \mu(\omega) \leftrightarrow \eta(I_p, N_p), \rho(I_p, N_p), \mu(I_p, N_p)$  путем растяжения/сжатия и сдвига отображающих линий. Из соответствия системы (2) соотношениям Крамерса-Кронига следует, что полученные из экспериментальных данных диэлектрические функции  $\tilde{\epsilon}'' = \tilde{\epsilon}''(I_p, N_p)$  также удовлетворяют этим соотношениям.

Поведение  $\tilde{\epsilon}'(I_p, N_p)$  и  $\tilde{\epsilon}''(I_p, N_p)$  в зависимости от  $I_p$  при  $0 \leq N_p \leq 10$  интерпретируется как результат возрастания плазменной частоты вследствие роста концентрации подвижных

носителей заряда.  $\tilde{\varepsilon}'(I_p, N_p)$  для накачиваемых наночастиц анатаза при  $I_p \geq 9.2 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> и  $N_p = 1$  принимает отрицательные значения. Это допускает резонансное возбуждение коллективных колебаний носителей заряда, однако значительная мнимая часть  $\tilde{\varepsilon}''(I_p, N_p)$  подавляет подобные возбуждения.

Разработка и интерпретация кинетической модели эволюции фотоиндуцированной проводимости для исследуемой системы при импульсно-периодической лазерной накачке обсуждена в **Приложении А**.

Модель описывается системой рекуррентных уравнений:

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

где  $N_{oc}^{(k)}$  - текущая концентрация подвижных носителей заряда,  $N_g^{(k)}$  - текущая концентрация поглощающих центров,  $\alpha$  - вероятность фотоионизации поглощающих центров за время воздействия единичного лазерного импульса,  $\beta$  - вероятность рекомбинации подвижных носителей,  $\gamma$  - вероятность захвата носителей ловушками. Результаты моделирования для различных значений параметров представлены на рис. 2. В результате сопоставления модельных и эмпирических данных получены

оценки вероятностей процессов фотоионизации и захвата носителей ловушками для исследуемых наночастиц анатаза.

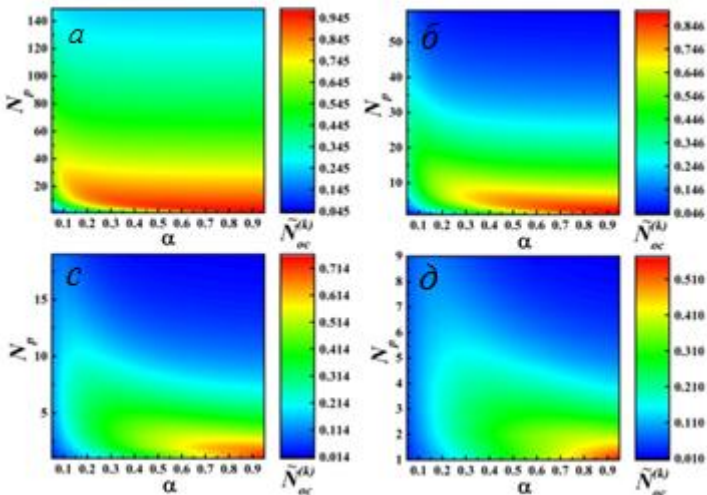


Рисунок 2 – 2D-распределения концентрации подвижных носителей заряда в наночастицах анатаза в зависимости от  $\alpha$  и  $N_p$  (числа импульсов накачки) при различных  $\gamma$ . а -  $\gamma = 0.01$ ; б -  $\gamma = 0.05$ ; в -  $\gamma = 0.20$ ; д -  $\gamma = 0.40$ .

В разделе 2.5 приводятся краткие выводы по главе.

В главе 3 представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований нелинейных и резонансных эффектов при импульсно-периодическом лазерном возбуждении флуоресценции в многократно рассеивающих случайно-неоднородных средах (на примере насыщенных раствором родамина 6Ж слоев плотноупакованных наночастиц).

В разделе 3.1 исследуется эффект аномального уширения зоны флуоресцентного отклика при возрастании интенсивности накачки на 532 нм флуоресцирующих слоев плотноупакованных наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Данные системы существенно различаются по значениям транспортной длины распространения излучения накачки и флуоресцентного излучения ( $l_{570}^* \approx 550$  мкм для  $\text{SiO}_2$  и  $l_{570}^* \approx 4.0$  мкм для  $\text{TiO}_2$ , 570 нм соответствует максимуму флуоресценции). Различия в  $l^*$  приводят к кардинальным различиям распределений элементарных источников

флуоресценции в слоях (рис. 3, а). Соответственно, резкое сужение спектра флуоресценции, интерпретируемое как переход к стохастической лазерной генерации, происходит для слоев  $\text{TiO}_2$  частиц при существенно меньших интенсивностях накачки (рис. 3, б). 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.

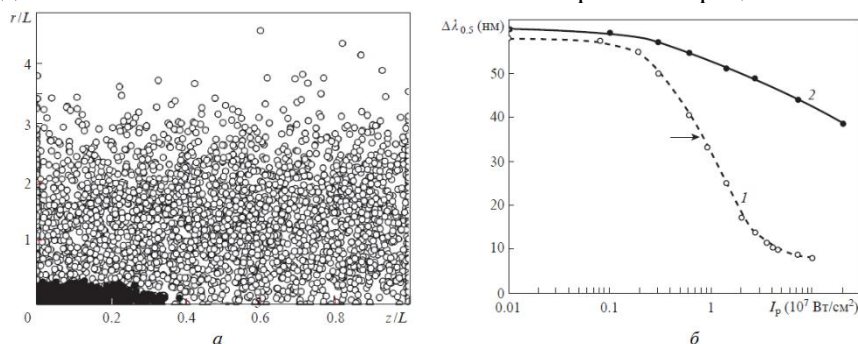


Рисунок 3 – *а* - радиальные распределения элементарных источников флуоресценции в слоях  $\text{SiO}_2$  ( $\circ$ ) и  $\text{TiO}_2$  ( $\bullet$ ) при лазерной накачке (результаты Монте-Карло моделирования, приложение Б). *б* - Зависимости полуширины спектров флуоресценции для слоев  $\text{TiO}_2$  (1) и  $\text{SiO}_2$  (2) от интенсивности накачки. Стрелка - порог стохастической лазерной генерации.

**Раздел 3.2** посвящен исследованиям эффективности возбуждения вынужденной составляющей флуоресценции при лазерной накачке многократно рассеивающих флуоресцирующих слоев. На рис. 4, а представлены полученные из экспериментальных данных отношения  $\bar{\Psi}$  вынужденной составляющей флуоресцентного отклика к спонтанной в зависимости от интенсивности лазерной накачки для двух насыщенных раствором родамина 6 Ж систем на

основе наночастиц анатаза с существенно различными значениями транспортной длины.

Исходя из типичных значений фактора Парселла и спектрального качества флуоресцентного отклика для подобных систем при высоких интенсивностях накачки, можно сделать вывод, что флуоресценция имеет локализованный характер и происходит в случайно распределенных локальных объемах, ассоциируемых с пространственно-неоднородным накачивающим лазерным полем. В рамках данной концепции разработана кинетическая модель, описывающая эволюцию флуоресцентного отклика среды при воздействии лазерного импульса с учетом эффекта обеднения основного состояния флуорофора и существенного влияния радиационных потерь на флуоресцентный отклик локальных эмиттеров, ассоциируемых с лазерными спеклами. На рис. 4, б полученная в результате моделирования 2D-зависимость  $\bar{\Psi}$  от усредненных по накачиваемому объему интенсивности накачки и сечения радиационных потерь  $\langle \sigma_{rad} \rangle$  локальных эмиттеров сопоставлена со значениями отношения  $\bar{\Psi}_{exp}$ , восстановленными из эмпирических данных для исследованных образцов.

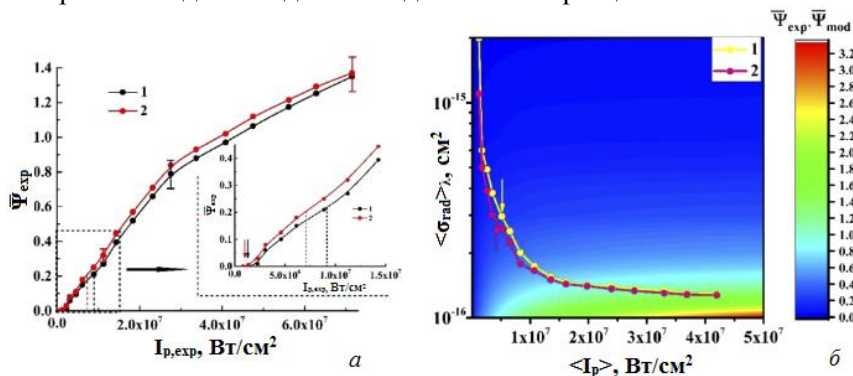


Рисунок 4 – а – зависимости отношения  $\bar{\Psi}$  для исследованных флуоресцирующих систем на основе плотноупакованных наночастиц  $TiO_2$  с существенно различающимися значениями транспортной длины  $l^*$ ; 1 - наночастицы анатаза Sigma Aldrich #637254, объемная доля  $0.22 \pm 0.02$ ,  $l_{570}^* \approx 2.85 \pm 0.02$  мкм; 2 - наночастицы анатаза Fisher Scientific UK Ltd #10122392, объемная доля  $0.28 \pm 0.02$ ,  $l_{570}^* \approx 0.97 \pm 0.08$  мкм; пунктирными линиями



отмечены пороги стохастической лазерной генерации. Концентрация водного раствора родамина 6 Ж –  $3.4 \cdot 10^{-3}$  моль.  $\bar{\Psi}$  – сопоставление модельных и полученных из эксперимента значений  $\bar{\Psi}$ ; стрелками отмечены пороги стохастической лазерной генерации для систем 1, 2.

Анализ полученных экспериментальных и модельных данных позволяет утверждать, что спекл-модуляция поля лазерной накачки является фактором, существенно ограничивающим преобразование излучения накачки в вынужденную составляющую флуоресцентного отклика вследствие обеднения основного состояния молекул флуорофора и радиационных потерь в локальных эмиттерах флуоресценции.

В **приложении В** рассмотрена феноменологическая модель для оценки среднего сечения радиационных потерь локальных эмиттеров, основанная на предположении о баллистическом характере распространения квантов флуоресценции на масштабах, меньших  $l^*$  и существенном вкладе потока флуоресцентных квантов из других локальных эмиттеров в объемную плотность энергии флуоресцентного поля в данный эмиттер. На основе модели с использованием экспериментальных данных для систем 1, 2 восстановлены зависимости среднего размера эмиттеров  $\langle d_{em}(I_p) \rangle$  и параметра  $K(I_p)$ , определяющего обратный поток флуоресценции в данный эмиттер из других эмиттеров, от интенсивности накачки (рис. 5).

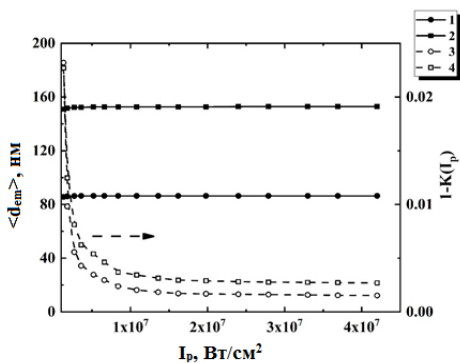


Рисунок 5 - Зависимости  $\langle d_{em}(I_p) \rangle$  (1, 2) и  $1 - K(I_p)$  (3, 4) от  $I_p$  для исследованных систем. 1, 3 – система 1, 2, 4 – система 2.

В разделе 3.3 приводятся краткие выводы по главе.

В **главе 4** представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований особенностей переноса флуоресценции при непрерывной лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред с использованием безопорной низкокогерентной рефлектометрии (БНКР). Метод БНКР основан на анализе статистических моментов пространственных флуктуаций интенсивности спектрально-селектируемого флуоресцентного отклика зондируемой среды. Отличительной особенностью модификации метода, используемой в диссертационной работе, является доставка регистрируемого флуоресцентного отклика от конфокального блока рефлектометра к монохроматору с использованием многомодового волоконно-оптического патчкорда. Подобная конструкция БНК рефлектометра позволяет существенно упростить его конструкцию и отказаться от использования сложных дорогостоящих оптических систем.

В **приложении Г** обсуждаются теоретические принципы и экспериментальная реализация БНКР метода, получены основные соотношения, описывающие связь между нормированными статистическими моментами пространственных флуктуаций интенсивности флуоресцентного отклика, регистрируемыми при поперечном сканировании флуоресцирующего образца, модулем функции когерентности  $g(\Delta s)$  спектрально-селектируемого отклика и функцией плотности вероятности разностей путей  $\rho(\Delta s)$  распространяющихся в среде парциальных составляющих флуоресцентного поля, где  $\Delta s = s_i - s_j$  - разность путей распространения  $i$  и  $j$  парциальных волн.

В **разделе 4.1** рассмотрены теоретические основы и алгоритм коррекции шумовой составляющей регистрируемого флуоресцентного отклика сред, зондируемых с использованием БНКР метода с учетом соотношения между характерным размером области когерентности регистрируемого излучения и апертурой детектора. Обсуждено влияние эффекта смещения мод, возникающих при передаче оптического сигнала от конфокального блока к монохроматору рефлектометра, на стадии детектирования. Показано, что данный эффект эквивалентен уширению щели монохроматора при спектральной селекции и приводит к

существенному подавлению пространственных флуктуаций многократно рассеянного излучения.

В разделе 4.2 представлены результаты экспериментальных исследований особенностей переноса флуоресцентного излучения в насыщенных родамином бЖ слоях плотноупакованных  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  наночастиц с использованием модификации БНКР метода со смешением мод. Возбуждение флуоресценции производилось непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм. На рис. 6 представлены зависимости нормированного статистического момента 3 порядка ( $M_3$ ) пространственных флуктуаций интенсивности спектрально-селектируемого флуоресцентного отклика от длины волны, соответствующей центру спектрального окна шириной 1 нм. Существенное уменьшение  $M_3$  в спектральной области, соответствующей максимуму флуоресцентного отклика, свидетельствует об эффекте усиления спонтанной флуоресценции вследствие высокой вероятности поглощения флуорофором квантов флуоресценции с последующим переизлучением. Это приводит к существенному возрастанию характерной длины распространения флуоресценции в слое. Данный эффект в большей степени проявляется для  $\text{SiO}_2$  слоев вследствие больших значений транспортной длины  $l^*$ .

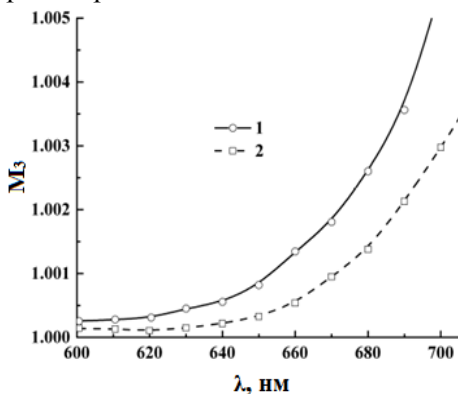


Рисунок 6 – Зависимости  $M_3$  от положения спектрального окна для флуоресцирующих систем на основе  $\text{TiO}_2$  (1) и наночастиц  $\text{SiO}_2$  (2).

Принудительное уменьшение длины когерентности детектируемого излучения за счет модового смешения при передаче оптического сигнала от конфокального блока БНКР системы к монохроматору может применяться при диагностике наноструктурированных композитных сред с малыми характерными длинами распространения зондирующего излучения.

В разделе 4.3 представлены краткие выводы по главе.

В главе 5 обсуждается методология исследования низкочастотной фотоиндуцированной проводимости низкоразмерных дисперсных систем полупроводниковых частиц в условиях импульсно-периодической лазерной накачки и представлены полученные экспериментальные данные для широкозонных (триоксид вольфрама) и узкозонных (дисилицид молибдена) систем.

В разделе 5.1 обсуждаются микро- и макроскопические эффекты, влияющие на низкочастотную фотопроводимость микрочастиц триоксида вольфрама. Представлена методика оценки энергии Урбаха по скорости нарастания фотопроводимости при импульсно-периодическом лазерном воздействии вблизи края полосы фундаментального поглощения материала (рис.7).

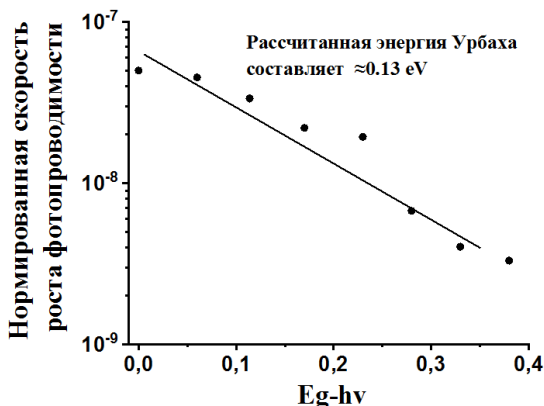


Рисунок 7 – Нормированная скорость нарастания фотопроводимости в зависимости от отстройки энергии кванта зондирующего излучения от ширины запрещенной зоны.

В разделе 5.2 представлены экспериментальные и модельные исследования фотоотклика наночастиц дисилицида молибдена на лазерную накачку в УФ и видимом диапазоне.

В разделе 5.3 представлены краткие выводы по главе.

В заключении представлены основные выводы по работе и даны рекомендации по практическому применению результатов.

#### Список опубликованных работ по теме диссертации:

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. Dybrowsky S.V. et al. Photo-conductance of MoSi<sub>2</sub> nanoparticle layers in the near ultraviolet and visible spectral ranges / Dybrowsky S.V., Tsylin D.V., **Volchkov S.S.**, Zimnyakov D.A. // SPIE Proceedings, 2021. – V. 11846. – p. 118460D.

4. 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.

5. **Volchkov S.S.** et al. Photo-conductance of thin microstructured WO<sub>3</sub> 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.

6. 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.

7. 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.

8. **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.

9. **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.

10. 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.

11. 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.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.
16. 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.
17. 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.