

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»


Кафедра оптики и биофотоники

**«Резонансные и нелинейные оптические свойства наночастиц на основе
силицидов, нитридов и оксидов»**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 254 группы
03.04.02 «Физика» (Физика оптических и лазерных явлений)
Физического факультета
Волчкова Сергея Сергеевича

Научный руководитель
профессор, д.ф.-м.н.



Д.А. Зимняков

Заведующий кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.



В.В. Тучин

Саратов 2017 год

Введение

Актуальность работы:

В настоящее время одним из наиболее популярных направлений в оптике наночастиц является исследование и практическое применение эффектов, связанных с возбуждением локализованных поверхностных плазмонных резонансов в металлических наночастицах различной формы. Вместе с тем, резонансное возбуждение поверхностных мод низших порядков электромагнитным излучением ближнего ультрафиолетового и видимого диапазонов при определенных условиях возможно и в наночастицах на основе широкозонных полупроводников и узкозонных диэлектриков. Подобные особенности взаимодействия света с наносистемами на основе таких частиц исследованы не в полной мере, в то время как их использование открывает новые возможности в части создания дисперсных материалов с управляемыми оптическими параметрами, а также в части развития новых методов диагностики наноструктурированных дисперсных систем с использованием резонансных эффектов при рассеянии и поглощении света. Актуальность исследований в области наноплазмоники подтверждена высоким интересом зарубежных и российских групп к изучению и поиску материалов, пришедших на замену «классическим». К «классическим» материалам можно отнести всю группу благородных металлов.[1-5]

Цель работы:

Исследование резонансных и нелинейных оптических свойств наночастиц на основе силицидов, оксидов и нитридов переходных металлов. Разработка метода восстановления эффективной диэлектрической функции дисперсных наносистем при лазерной накачке на различных длинах волн.

Задачи работы:

- 1) Разработка, изготовление и отладка лабораторного образца диагностической системы для анализа эффективной диэлектрической функции наночастиц с использованием Z-сканирования и одновременного релеевского рассеяния.
- 2) Разработка метода решения обратной задачи восстановления эффективной диэлектрической функции из набора экспериментальных данных, получаемых при различных внешних параметрах (интенсивность, частота, время воздействия).
- 3) Подбор и анализ научно – технической информации по нелинейно – оптическим свойствам дисперсных наносистем на основе полупроводников, диэлектриков и квазиметаллов.
- 4) Проведение экспериментальных исследований эффективной диэлектрической функции наночастиц при лазерной накачке в полосе поглощения и вдали от неё для наночастиц на основе широкозонных полупроводников и гибридных наночастиц типа: «кристаллическое кремневое ядро – оксидная оболочка».

Научная новизна работы: разработан модифицированный метод z-сканирования с закрытой апертурой с одновременным измерением интенсивности рассеяния под углом 90° . Метод z-сканирования предполагает измерение оптического пропускания исследуемого образца, перемещаемого вдоль оси сфокусированного лазерного пучка, в зависимости от расстояния образца до перетяжки пучка.

Научная значимость работы обусловлена модификацией известного метода z-сканирования на основе одновременных измерений интенсивности релеевского рассеяния зондирующего излучения в зависимости от его плотности мощности в зоне взаимодействия. Представленные экспериментальные и теоретические результаты представляют определенный интерес как с точки зрения развития фундаментальных представлений об оптике наночастиц, так и с точки зрения развития прикладных методов в наноптонике и наноплазмонике.

Структура и объём ВКР.

Магистерская выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, заключения и списка литературы, состоящего из 45 наименований. Материалы работы изложены на 64 страницах, содержащих 22 рисунков.

Основная часть

В Главе 1 Восстановление действительной и мнимой части диэлектрической функции силицида молибдена, нитрида титана и диоксида титана. Модель Лоренца. Модель Друде представлены результаты восстановления комплексной диэлектрической функции наночастиц силицида молибдена и нитрида титана с применением одноосцилляторной модели Лоренца и модели Друде исходя из условий Фрёлиха. Приведены физические и химические свойства объемных материалов: силицида молибдена, нитрида титана и диоксида титана.

В разделе 1.1. описываются физические и химические свойства силицида молибдена, нитрида титана и диоксида титана.

Раздел 1.1.1 посвящен физическим и химическим свойствам силицида молибдена, его зонной структуре и параметров решетки.

Раздел 1.1.2 посвящен физическим и химическим свойствам нитрида титана. Приведены данные зонной структуры, параметры решетки и особенности химической связи в объемном материале.

Раздел 1.1.3 посвящен физическим и химическим свойствам диоксида титана. Приводятся данные о химических модификациях объемного материала, его рассеивающих свойствах и применимости совокупности характеристик в областях промышленности.

В разделе 1.2 приводится метод восстановления комплексной диэлектрической функции наночастиц силицида молибдена исходя из одноосцилляторной модели

Лоренца. Приведена экспериментальная установка определения спектров экстинкции.

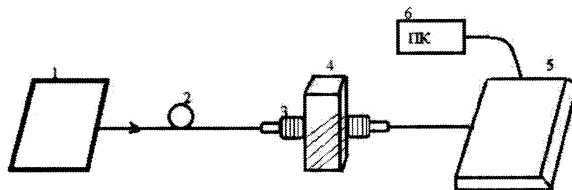


Рисунок 1 -Схема для измерения спектров экстинкции водных взвесей наночастиц.

1. Источник излучения ксеноновая лампа Ocean Optics PX-2
2. Оптоволоконный тракт (Ocean Optics P-100-2-UV-VIS)
3. Оптоволоконные коллиматоры (Ocean Optics UV)
4. Объект исследования в кварцевой кювете
5. Оптоволоконный спектрометр Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR
6. Персональный компьютер

Экспериментально получен спектр экстинкции водной взвеси наноструктур силицида молибдена.

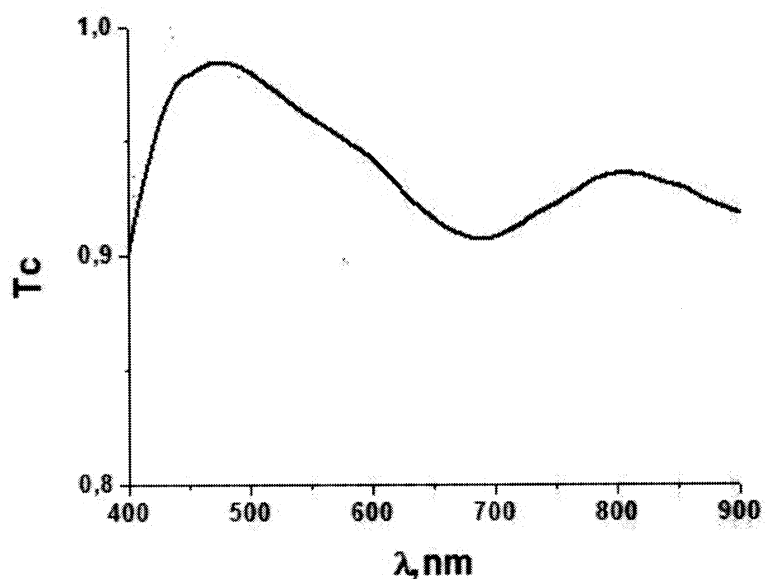


Рисунок 2 - Экспериментально полученный спектр экстинкции силицида молибдена.

Анализ экспериментальных данных об экстинкции исследуемых суспензий частиц проводился в рамках классической электромагнитной теории рассеяния и поглощения малыми частицами [6].

В рамках одноосцилляторной модели Лоренца для действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической функции частицы вблизи резонансной частоты ω_0 имеем следующие соотношения:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}; \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2},$$

С целью интерпретации полученных экспериментальных данных был проведен теоретический анализ частотных зависимостей действительной $\varepsilon'(\omega)$ и мнимой $\varepsilon''(\omega)$ частей диэлектрической функции объемного материала, используемого в качестве основы при приготовлении наночастиц – силицида молибдена.

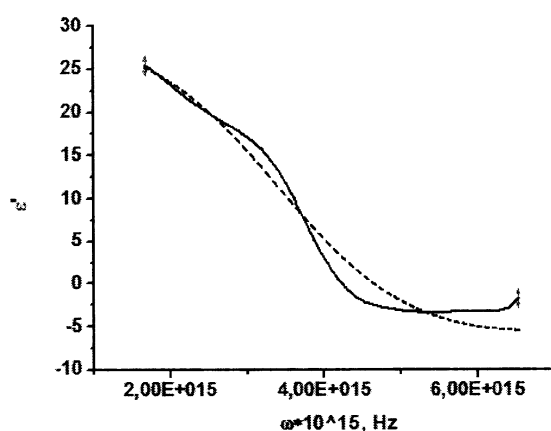


Рисунок. 3 – Сплошной линией показана действительная часть диэлектрической функции восстановленная из оптических констант n, k . Пунктирной линией показана частотная зависимость ε' полученная из одноосцилляторной модели Лоренца.

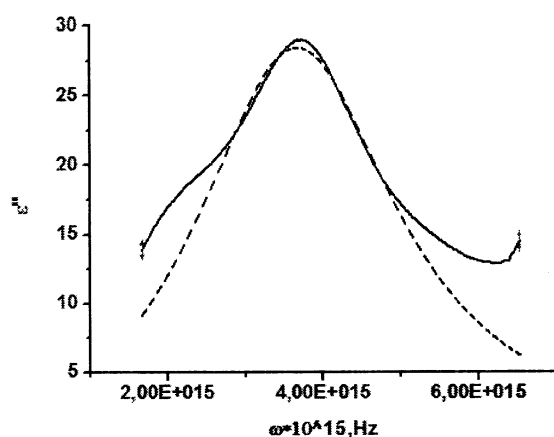


Рисунок 4 - Сплошной линией показана мнимая часть диэлектрической функции восстановленная из оптических констант n, k . Пунктирной линией показана частотная зависимость ε'' полученная из одноосцилляторной модели Лоренца.

Получены параметры одноосцилляторной модели Лоренца: $\omega_0 = 4,5 \cdot 10^{15}$ Гц; $\omega_p = 2,3486 \cdot 10^{16}$ Гц; $\gamma = 5,776 \cdot 10^{15}$ Гц. Где ω_0 – резонансная частота, ω_p – плазменная частота, γ – параметр затухания. Приведены краткие выводы по параграфу.

В разделе 1.3 описывается восстановление комплексной диэлектрической функции наноструктур нитрида титана. Для измерения спектров экстинкции нитрида титана была использована так же экспериментальная установка, что и для определения спектров экстинкции силицида молибдена (см. рис. 1).

Полученные спектры экстинкции приведены на рисунке 5.

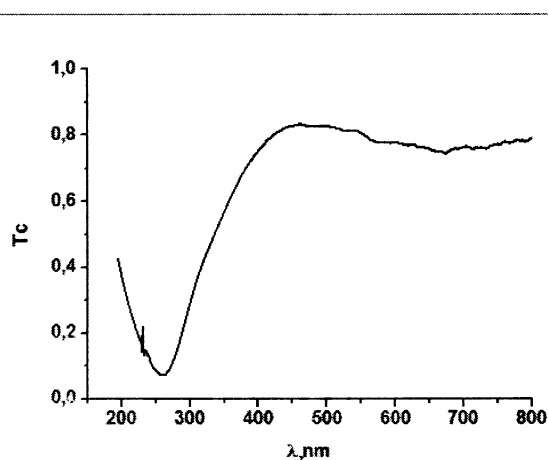


Рисунок 5 - Экспериментально полученный спектр экстинкции нитрида титана.

В рамках модели Друде для действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической функции имеем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \\ \epsilon'' &= \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)}, \end{aligned} \tag{2}$$

В соответствии с моделью Друде:

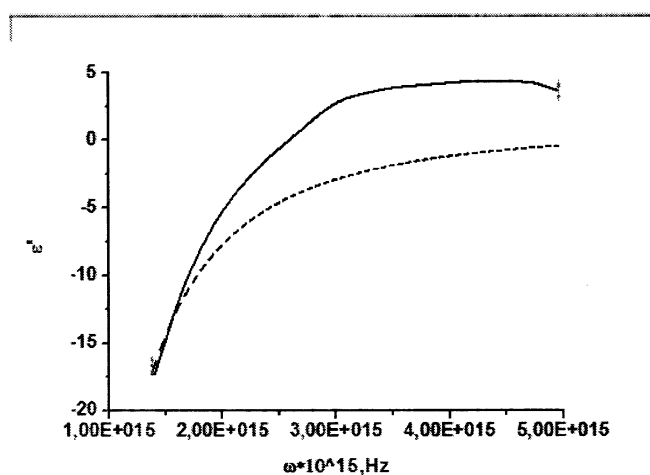


Рисунок 6 - Сплошная линия – действительная часть диэлектрической функции восстановленная из оптических констант n , k . Пунктирная линия – восстановленная действительная часть диэлектрической функции в соответствии с моделью Друде.

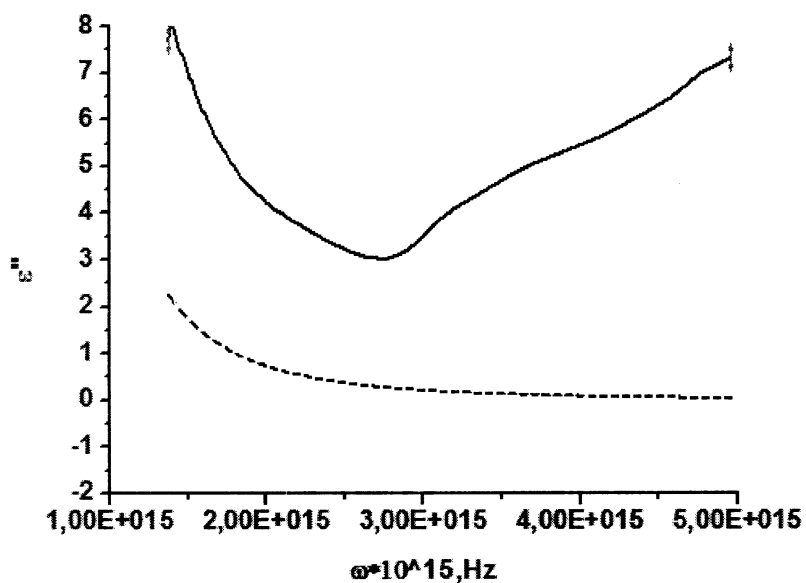


Рисунок 7 -Сплошная линия – мнимая часть диэлектрической функции восстановленная из оптических констант n , k . Пунктирная линия – восстановленная мнимая часть диэлектрической функции в соответствии с моделью Друде.

Получены параметры модели Друде: $\omega_p = 5,93 \cdot 10^{15}$ Гц; $\gamma = 1,776 \cdot 10^{14}$ Гц.

Где ω_p – плазменная частота, γ – параметр затухания. Приведены краткие выводы по параграфу.

В Главе 2 Эффективная диэлектрическая функция наночастиц TiO_2 при лазерной накачке в полосе фундаментального поглощения: аффинное подобие лоренцевской диэлектрической функции исследовались суспензии наночастиц TiO_2 со средним диаметром 40 нм в воде, методом z – сканирования с закрытой апертурой с одновременным измерением релеевского рассеяния в зависимости от плотности мощности в фундаментальной полосе поглощения. 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. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 6.

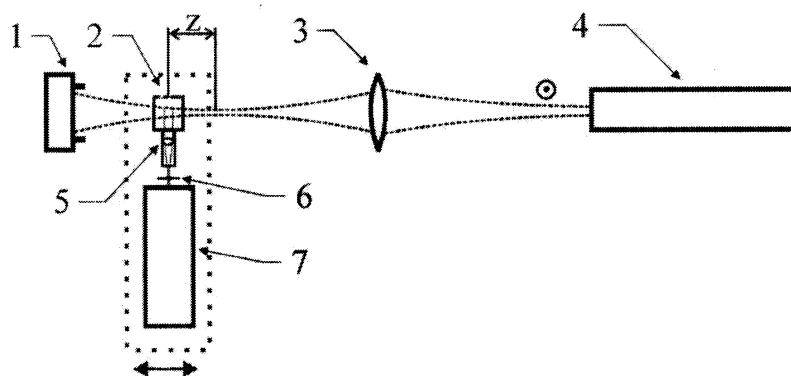


Рисунок 6. Схема экспериментальной установки. 1 – измеритель Gentec Maestro Q12MF1; 2 – кювета с образцом; 3 – кварцевая линза; 4 – лазер; 5 – линзовый блок для фокусировки рассеянного излучения на щель спектрометра; 6 – входная щель спектрометра; 7 – спектрометр Ocean Optics QE65000. Элементы 2, 5, 6-7 расположены на платформе позиционера. Z – расстояние от центра кюветы до перетяжки пучка; символ \odot показывает направление поляризации пучка.

Представлены нормированные усредненные значения интенсивности прошедшего $\tilde{I}_{tr}(I_p)$ и рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p)$; нормировка осуществлялась на значения интенсивности при положении кюветы вдали от перетяжки пучка.

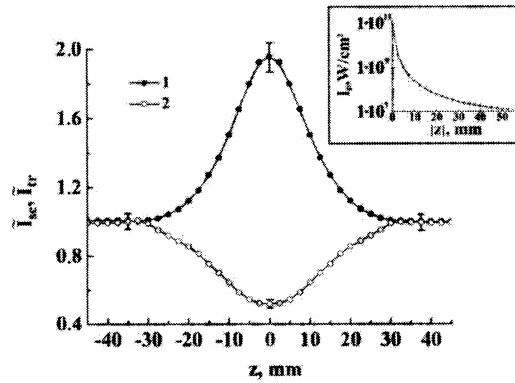


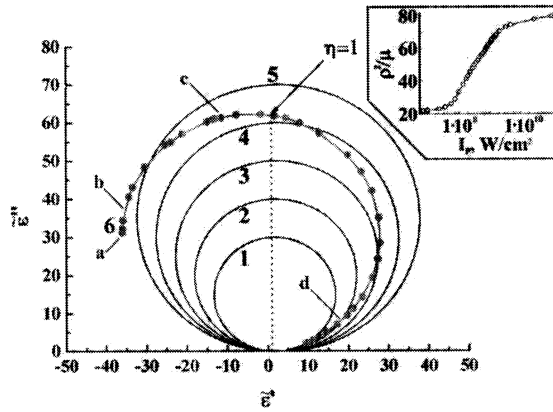
Рисунок 7 Зависимости нормированных значений интенсивности рассеянного (1) и прошедшего через образец излучения (2) от интенсивности накачки.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической функции системы с резонансным поглощением в простейшем случае описывается одноосцилляторной моделью Лоренца, удовлетворяющей соотношениям Крамерса-Кронига [6]:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}' &= 1 + \frac{\rho^2(1-\eta^2)}{(1-\eta^2)^2 + \mu^2\eta^2}; \\ \tilde{\varepsilon}'' &= \frac{\rho^2\mu\eta}{(1-\eta^2)^2 + \mu^2\eta^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

где η, ρ, μ - нормированные на резонансную частоту ω_0 значения частоты электромагнитной волны ω , плазменной частоты ω_p и параметра затухания γ . Под резонансной частотой ω_0 понимается резонансная частота колебаний модельных гармонических осцилляторов, взаимодействующих с электромагнитной волной.

Полученное распределение восстановленных значений эффективной диэлектрической функции $\tilde{\varepsilon}'' = f_{ef}(\tilde{\varepsilon}')$ на плоскости $(\tilde{\varepsilon}', \tilde{\varepsilon}'')$ для используемого интервала интенсивностей накачки представлено на рисунке 8.



Рисунке 8 Сопоставление функций $\varepsilon'' = f_{\text{mod}}(\varepsilon')$ (1 – 5) и функции $\varepsilon'' = f_{\text{ef}}(\varepsilon')$ (6) при различных значениях параметра ρ^2/μ ; 1 - $\rho^2/\mu = 30$; 2 - $\rho^2/\mu = 40$; 3 - $\rho^2/\mu = 50$; 4 - $\rho^2/\mu = 60$; 5 - $\rho^2/\mu = 70$. Пунктирная линия соответствует значению $\varepsilon' = 1$. Маркеры а – d соответствуют значениям I_p : а – $1.08 \cdot 10^{11}$ Вт/см²; б – $1.0 \cdot 10^{10}$ Вт/см²; в – $1.0 \cdot 10^9$ Вт/см²; д – $1.0 \cdot 10^8$ Вт/см². На врезке - зависимость параметра ρ^2/μ от интенсивности накачки.

Поведение зависимостей $\tilde{\varepsilon}'' = f_{\text{ef}}(\tilde{\varepsilon}')$ и $\tilde{\varepsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\varepsilon}')$ приводит к выводу о существовании их аффинного подобия, допускающего возможность их взаимного преобразования $\eta(\omega), \rho(\omega), \mu(\omega) \leftrightarrow \eta(I_p), \rho(I_p), \mu(I_p)$, сводящегося к растяжению/сжатию и сдвигу отображающих линий. Любая пара значений $\tilde{\varepsilon}', \tilde{\varepsilon}''$ на графике $\tilde{\varepsilon}'' = f_{\text{ef}}(\tilde{\varepsilon}')$ рисунке 8 может быть однозначно представлена определенной точкой параметрической зависимости $\tilde{\varepsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\varepsilon}')$.

Заключение

В работе представлено исследование резонансных и нелинейных оптических свойств наночастиц на основе силицидов, нитридов и оксидов.

Разработан и модифицирован метод восстановления эффективной диэлектрической функции дисперсных наносистем при лазерной накачке на различных длинах волн.

Применение одноосцилляторной модели Лоренца для наночастиц силицида молибдена удовлетворительно описывает поведение комплексной

диэлектрической функции. Данные для диэлектрической функции из восстановленных оптических констант предполагаются корректными и подтвержденные экспериментально полученным спектром экстинкции. Путем аппроксимирующей зависимости удалось получить такие параметры одноосцилляторной модели, как плазменная частота и коэффициент затухания. Для силицида молибдена значение плазменной частоты и коэффициента затухания: $\omega_p = 2,3486 \cdot 10^{16}$ Гц; $\gamma = 5,776 \cdot 10^{15}$ Гц.

Модель Друде применимая для наночастиц нитрида титана вполне удовлетворительно описывает поведение действительной части комплексной диэлектрической функции. Однако для полноценного описания поведения диэлектрической функции необходим комбинированный подход с использованием как модели Друде, так и осцилляторной модели Лоренца.

Для наночастиц нитрида титана полученные параметры модели Друде: $\omega_p = 5,93 \cdot 10^{15}$ Гц; $\gamma = 1,776 \cdot 10^{14}$ Гц.

В рамках классических представлений о взаимодействии электромагнитных полей оптического диапазона с веществом установлены особенности поведения полученной из экспериментальных данных эффективной диэлектрической функции наночастиц TiO_2 . Анализ полученных данных позволяет предположить существование сдвига максимума поглощения исследуемой системы в длинноволновую область при возрастании интенсивности накачки.

Практическая ценность выпускной квалификационной работы состоит в решении прикладных задач, возникающих в экологии, биомедицине, микроэлектронике и в различных областях промышленности.

Данная выпускная квалификационная работа может быть полезна студентам технических специальностей.

Список литературы

1. Naik, Shalaeв, Boltasseva Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver (Adv. Mater. 24/2013)
2. PR West, S Ishii, GV Naik, NK Emani, VM Shalaeв Searching for better plasmonic materials- Laser & Photonics Reviews, 2010
3. GV Naik, J Kim, A Boltasseva Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range - Optical Materials Express, 2011
4. GV Naik, JL Schroeder, X Ni, AV Kildishev, TD Sands Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths - Optical Materials Express, 2012
5. U Guler, G Naik, A Boltasseva, V Shalaeв, A Kildishev Nitrides as alternative materials for localized surface plasmon applications - Frontiers in Optics, 2012
6. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. - М.: Мир, 1986. - 664 с.