

# Эффект оптического просветления среды нанокристаллическими слоями

А.С.Шалин

*Рассмотрены оптические свойства полубесконечной диэлектрической среды, содержащей однослойный квазикристалл из наночастиц. Показано, что внедрение единственного монослоя упорядоченно распределенных в пространстве нанобъектов при определенных условиях способно обеспечить близкое к 100 % пропускание среды в широком спектральном диапазоне.*

**Ключевые слова:** метаматериал, монослой наночастиц, рассеяние света малыми частицами, просветление.

## 1. Введение

В современной оптике все чаще возникает необходимость применения материалов и сред с близким к 100 % пропусканием света в широком спектральном диапазоне. Повышение пропускания света диэлектрической средой традиционно достигается путем использования тонкопленочных одно- или многослойных интерференционных покрытий. Данный подход применим в достаточно широком спектральном диапазоне, однако обладает рядом существенных ограничений, обусловленных необходимостью наносить большое количество пленок строго заданной толщины из различных веществ [1], а также оптическими характеристиками последних [2, 3]. Это не позволяет достигнуть пропускания выше 99.8 %–99.85 % [1]. Большая же часть распространенных в настоящее время просветляющих покрытий дает худший результат, а также обладает дихроизмом [4]. В инфракрасном и микроволновом диапазонах ферроэлектрики и полупроводники обладают достаточно высоким показателем преломления, что также затрудняет создание для них просветляющих покрытий. Таким образом, поиск альтернативных способов просветления, позволяющих добиться более высокого уровня пропускания в видимом диапазоне, является актуальным.

Существует ряд работ, посвященных просветлению сред за счет постепенного изменения показателя преломления вещества на границе раздела среда–вакуум путем создания искусственных неровностей [5, 6]. Однако практическое применение подобных структур во многих случаях становится невозможным именно ввиду наличия указанных шероховатостей. Вызывают интерес просветляющие покрытия из искусственных материалов с подстраиваемыми свойствами [7–9]. Так, в [7] предложено покрытие, полученное при помощи золь-гельной технологии и обладающее улучшенными оптическими свой-

ствами. В [8, 9] исследована возможность использования подобных пленок в приложениях, где применяется высокоинтенсивное лазерное излучение. Следует, однако, отметить, что большинство пленок, полученных по золь-гельной технологии, отличаются слабой устойчивостью к стиранию, хрупкостью, а также довольно высокой стоимостью. В работе [10] предлагается использовать в качестве просветляющего покрытия полимерную пленку с внедренными наночастицами оксидов металлов, показатель преломления которой может в широких пределах варьироваться за счет изменения концентрации последних. При этом спектр просветления имеет выраженный пиковый характер, как и в случае обычного однородного покрытия.

В последнее время, в связи с возникшей возможностью контролируемым образом выращивать и размещать на поверхности подложки объекты нанометрового размера, широкое развитие приобретают исследования, направленные на создание просветляющих покрытий, представляющих собой наноструктуру, нанесенную на поверхность подложки [11–16]. В работе [17] показано, что нанесение на поверхность кремния «ворса» из SiO<sub>2</sub>- и TiO<sub>2</sub>-нанотрубок способно уменьшить отражательную способность подложки до 0.05 % на некоторых длинах волн. Аналогичный эффект обнаружен также в массивах углеродных нанотрубок [18] и обусловлен «запутыванием» света в разреженной хаотической наноструктурной системе. Субволновые просветляющие структуры в последнее время были использованы для увеличения эффективности полупроводниковых оптоэлектронных приборов, таких как солнечные батареи, светоизлучатели, фотодетекторы, а также для увеличения яркости дисплеев [15, 19–22]. В работе [23] явление погашения отражения упорядоченным нанокристаллом было исследовано экспериментально на примере периодического слоя из полимерных наноконусов, расположенного на поверхности линзы. В работе [24] нами теоретически предсказана возможность достижения полного просветления подстилающей среды на заданной длине волны за счет нанесения на ее поверхность упорядоченного слоя из сферических нанокластеров. При этом, однако, указанный эффект удалось получить лишь для некоторых экзотических слабопреломляющих сред.

А.С.Шалин, Ульяновский государственный университет, Россия, 432700 Ульяновск, ул. Л.Толстого, 42; Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, 432011 Ульяновск, ул. Гончарова, 48; e-mail: shalin\_a@rambler.ru

Поступила в редакцию 2 апреля 2010 г., после доработки – 25 октября 2010 г.

В настоящей работе исследованы оптические свойства диэлектрической среды, в приповерхностную область которой внедрен однослойный плоский упорядоченный нанокристалл. На основе разработанного авторами теоретического подхода показано, что указанная система обладает повышенной (достигающей 100 %) прозрачностью, которая может быть реализована как селективно (на а priori заданной длине волны), так и в широком спектральном диапазоне без использования каких-либо покрытий или увеличения числа слоев в нанокристалле. При этом оптическая плотность среды не является ограничивающим фактором, а эффект просветления может быть получен как для слабо-, так и для сильнопреломляющих материалов.

## 2. Основные уравнения

Рассмотрим изображенный на рис.1 нанокристалл, представляющий собой квазикристаллический монослой наночастиц с постоянными решетками  $a_1$  и  $a_2$ , расположенный внутри некой диэлектрической среды, в поле внешней плоской волны  $E_{in} = E_{0in} \exp(ik_0r - i\omega t)$ , где  $k_0$  – волновой вектор. Протяженность слоя и среды в плоскости  $xy$  примем бесконечной, а начало координат поместим, для удобства, на поверхность среды-матрицы таким образом, чтобы центр одной из частиц имел радиус-вектор  $\Delta = (0, 0, -\Delta)$ . В общем случае отраженное и прошедшее через систему поля можно представить в виде векторной суммы внешнего поля  $E_{in}$ , поля, созданного атомами среды,  $E_P$ , а также рассеянных нанокластерами полей  $E_{ij\text{ sca}}$ , волновая структура которых, в свою очередь, определяется материалом, формой, размером частиц и падающим на них локальным полем:

$$E(r, t) = E_{in}(r, t) + E_P(r, t) + \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} E_{ij\text{ sca}}(r, t). \quad (1)$$

Индексы  $i$  и  $j$  определяют координату рассматриваемой частицы, выраженную в постоянных решетках слоя, при-

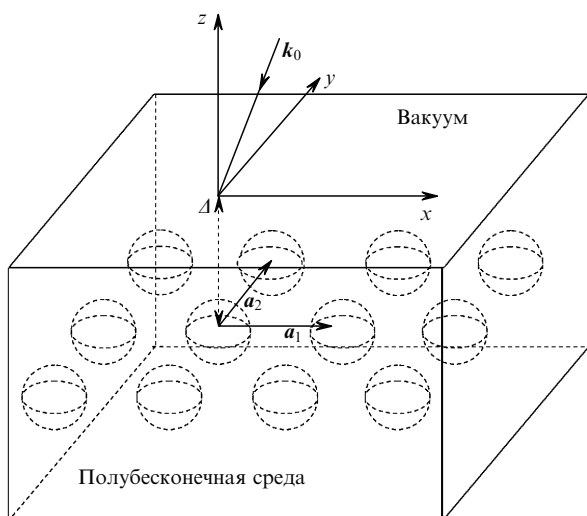


Рис.1. Геометрия системы. Внешняя волна с волновым вектором  $k_0$  падает из вакуума на поверхность полубесконечной среды, внутри которой параллельно границе раздела расположен упорядоченный слой наночастиц;  $\Delta$  – глубина залегания нанокристаллического слоя (расстояние от поверхности до плоскости, проходящей через центры наночастиц).

чем частица с радиус-вектором  $\Delta$  является нулевой. В рамках метода интегральных уравнений, который ранее успешно применялся нами для исследования различных наноструктурных агрегатов [24–27], величины  $E_P$  и  $E_{ij\text{ sca}}$  могут быть записаны в следующем виде:

$$E_P(r, t) = \int_V \text{rot rot} \frac{P(r', t - R/c)}{R} dV',$$

$$E_{ij\text{ sca}}(r, t) = \frac{3}{4\pi} \times \int_{V_j} \text{rot rot} \frac{\tilde{\epsilon}_{ij}(r'_{ij}) - \tilde{\epsilon}_m}{\epsilon_{ij}(r'_{ij}) + 2\tilde{\epsilon}_m} \frac{E_{ij\text{ eff}}(r'_{ij}, t - R_{ij}/c')}{R_{ij}} dV'_{ij}, \quad (2)$$

где  $r$  – точка наблюдения; среда-матрица характеризуется поляризацией  $P$ , диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}_m$  и показателем преломления  $\tilde{n}_m = \sqrt{\tilde{\epsilon}_m}$ ;  $R = |r - r'|$  – расстояние от точки интегрирования  $r'$ , расположенной внутри среды, до точки наблюдения;  $V$  – объем среды;  $c$  – скорость света в вакууме; аргумент  $(t - R/c)$  определяет запаздывание соответствующей величины. Наночастицы рассматриваемого ансамбля характеризуются комплексными диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_{ij}(r)$  и объемами  $V_{ij}$ , при этом  $R_{ij} = |r - r'_{ij}|$ ,  $r'_{ij}$  – точка интегрирования внутри наночастицы с координатами  $i$  и  $j$ . Эффективное поле  $E_{ij\text{ eff}}$ , фигурирующее в выражении (2), отлично от падающей плоской волны  $E_{in}$  и представляет собой волну, действующую на каждую точку внутри  $ij$ -й наночастицы с учетом переизлученных прочими элементами системы полей. При этом  $c' = c/\tilde{n}_m$  на участке распространения волны внутри среды и  $c' = c$  на участке от поверхности среды до точки наблюдения, если последняя расположена вне системы, в вакууме.

Отметим, что, если точка наблюдения находится внутри наночастицы, эффективное поле  $E_{ij\text{ eff}}$  разделяется на две составляющие: внешнюю  $E'_{ij\text{ eff}}$  (или действующую на рассматриваемое тело со стороны окружения) и внутреннюю  $E''_{ij\text{ eff}}$ , определяющую взаимодействие атомов и электронов проводимости, принадлежащих данному нанокластеру, и отвечающую за формирование его диэлектрической проницаемости. Учет внутреннего поля приводит к разделению выражения (2) на локальную и нелокальную части, что детально описано в [28]; при этом локальная часть сводится к известной формуле Лоренца – Лоренца (в случае проводящих нанокластеров – ее модификации [29]), определяющей взаимосвязь показателя преломления частицы с поляризуемостью и концентрацией составляющих ее атомов. Поставленная граничная задача сводится, таким образом, к решению нелокальных уравнений, содержащих  $E'_{ij\text{ eff}}$ .

В целях упрощения будем считать, что монослой состоит из одинаковых однородных сферических нанокластеров (радиусы наночастиц  $a_{ij} = a$ , диэлектрические проницаемости  $\tilde{\epsilon}_{ij}(r'_{ij}) = \tilde{\epsilon}$ ). В работах [24, 27] нами рассматривалось отражение света от монослоя наночастиц, расположенного на поверхности подстилающей среды, а также предлагался метод, позволяющий получить аналитическое решение системы интегральных уравнений (1), (2), обладающее высокой точностью относительно численного решения ab initio [25, 26]. В рамках данного подхода, располагая точку наблюдения в центре нулевой частицы ( $i, j = 0$ ), получим из (1), (2) следующее выражение для падающего на нее эффективного оптического поля:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{00\text{eff}}(\mathbf{A}, t) &= \alpha_p \hat{A}_p \mathbf{E}'_{00\text{eff}}(\mathbf{A}, t) + [\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) \\ &+ \hat{T}_{12} \mathbf{E}_{\text{in}}(0, t)]_{\frac{t-(k_0 \mathbf{A}) \tilde{n}_m}{k_0 c}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где первое слагаемое характеризует поле, созданное самим слоем, а второе, заключенное в квадратные скобки, – внешнее поле, падающее на слой. При этом

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \alpha_p \hat{C}_p^+(-\mathbf{A}) \mathbf{E}'_{00\text{eff}}(\mathbf{A}, t). \quad (4)$$

Это поле, созданное монослоем и падающее на границу раздела из среды. Поляризуемость наночастиц  $\alpha_p$  в выражениях (3), (4) рассчитывается по известной формуле для малой сферы с заданной локальной диэлектрической проницаемостью [30]:

$$\alpha_p = a^3 \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m}. \quad (5)$$

В выражениях (3), (4) учтено, что, поскольку кластеры слоя находятся в одинаковых условиях, амплитуды напряженностей  $|\mathbf{E}'_{00\text{eff}}| = |\mathbf{E}'_{ij\text{eff}}| = |\mathbf{E}'_{\text{eff}}|$ , а для описания взаимодействия поля сложной структуры, излученного слоем наночастиц, с границей раздела среда–вакуум использованы тензоры френелевских коэффициентов пропускания и отражения  $\hat{T}$  и  $\hat{R}$  [24, 27]; при этом порядок индексов показывает направление падения волны («12» – из вакуума в среду, «21» – из среды в вакуум). Аргумент  $t - (k_0 \mathbf{A}) \tilde{n}_m / (k_0 c)$  характеризует запаздывание на время прохождения волной расстояния от поверхности среды–матрицы до плоскости, проходящей через центры наночастиц. При этом в рамках данной работы будем считать, что переходный слой вблизи поверхности отсутствует, и падающая волна заменяется прошедшей, распространяющейся со скоростью  $c/\tilde{n}_m$ , на математической границе раздела, что соответствует теореме погашения [28].

Фазовый сдвиг поля, падающего на остальные (ненулевые, с  $i, j \neq 0$ ) частицы, может быть определен исходя из принципа параллельной трансляционной симметрии [24, 27]:

$$\mathbf{E}'_{ij\text{eff}} = \mathbf{E}'_{00\text{eff}} \exp(i\mathbf{q}r_{ij}), \quad (6)$$

где  $r_{ij}$  – радиус-вектор центра  $ij$ -й наночастицы,  $\mathbf{q} = (k_{0x}, k_{0y}, 0)$ .

Как неоднократно отмечалось ранее нами, а также рядом других авторов [25, 26, 31–33], введенные в (3), (4) решеточные суммы  $\hat{A}_p$ ,  $\hat{C}_p^\pm$  (характеризующие поля, излученные монослоем наночастиц в точку наблюдения, расположенную внутри и вне его соответственно, причем знак «+» показывает, что волна распространяется в положительном направлении оси  $z$ ) в реальном пространстве практически не сходятся, что обусловлено наличием слабозатухающих дипольных членов, пропорциональных  $1/R$ , в разложении рассеянного наночастицей поля. Тем не менее, расчет данных величин в фурье-пространстве не представляет затруднения и приведен, например, в [32, 33]. При этом конечные выражения, определяющие разложение рассеянного монослоем поля на плоскую (нулевую) и ряд затухающих гармоник, являются весьма громоздкими [24–27]. Отметим, что данный метод позволяет достигнуть хорошего согласия расчетных

спектров с результатами точных численных расчетов. В данной статье мы ограничимся соотношениями для нулевых, незатухающих членов разложения, поскольку они понадобятся нам для дальнейшего анализа:

$$\begin{aligned} \hat{C}_p^\pm(-\mathbf{A}) &= \sum_{i,j=-\infty}^{\infty} \exp(i\mathbf{q}r_{ij}) \text{rot rot} \left[ \frac{\exp(ik_0 \tilde{n}_m |\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right] \\ &\approx C_n \exp(\mp i k_0 r \tilde{n}_m), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} A_p^{x,y} &= \sum_{\substack{i,j=-\infty, \\ i,j \neq 0}}^{\infty} \exp(i\mathbf{q}r_{ij}) \text{rot rot} \left[ \frac{\exp(ik_0 \tilde{n}_m |\mathbf{r}_{ij}-\mathbf{A}|)}{|\mathbf{r}_{ij}-\mathbf{A}|} \right] \\ &\approx \frac{1}{3} \frac{2\sqrt{H}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^{3/2}} [\text{Im}\{B\}(3\pi + H) \\ &+ \frac{2(\pi - H) \exp(H/4\pi)}{\sqrt{H}} + i[H + \text{Re}\{B\}(3\pi - H)]], \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$C_n = \frac{E_{\text{in}}}{|E_{\text{in}}|} \frac{2\pi i k_0 \tilde{n}_m}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}; \quad H = (k_0 \tilde{n}_m)^2 |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|; \quad (9)$$

$$B = \text{erfc} \left( \frac{i\sqrt{H}}{2\sqrt{\pi}} \right),$$

а  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  – вектора постоянных решетки слоя.

Решая систему уравнений (3), (4), получаем следующее выражение для поля:

$$\mathbf{E}'_{00\text{eff}}(\mathbf{A}, t) = \frac{\hat{T}_{12} \exp[i\tilde{n}_m(k_0 \mathbf{A})]}{1 - \alpha_p \hat{A}_p - \hat{R}_{21} \alpha_p \hat{C}_p^+(-2\mathbf{A})} \mathbf{E}_{\text{in}}(0, t), \quad (10)$$

где  $\hat{C}_p^+(-2\mathbf{A})$  учитывает запаздывание волны на пути от поверхности до плоскости, проходящей через центры наночастиц, и в обратном направлении.

Таким образом, выражение для амплитуды полной волны, отраженной от композитной среды, в точке наблюдения  $\mathbf{x}$  примет с учетом (4) следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{refl}}(\mathbf{x}, t) &= \left[ \hat{R}_{12} \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{x}) + \hat{T}_{21} \alpha_p \hat{C}_p^+(\mathbf{x} - \mathbf{A}) \right. \\ &\left. \times \frac{\hat{T}_{12} \exp[i\tilde{n}_m(k_0 \mathbf{A})]}{1 - \alpha_p \hat{A}_p - \hat{R}_{21} \alpha_p \hat{C}_p^+(-2\mathbf{A})} \right] \mathbf{E}_{\text{in}}(0, t), \end{aligned} \quad (11)$$

где первое слагаемое в скобках характеризует отражение от поверхности чистой среды, без внедренного слоя наночастиц, а второе – вклад данного слоя в полное отраженное поле.

### 3. Метод мнимой границы

Выражение (11) в ряде случаев может быть существенно упрощено. В работе [27] нами показано, что для рассматриваемой системы в оптическом диапазоне можно сохранить лишь первую незатухающую гармонику в решеточной сумме  $\hat{C}_p^+$  и, следовательно, пользоваться приближенными соотношениями (7)–(9) вместо полного разложения [24–27, 29]. Тогда, полагая падение внешней волны нормальным, запишем следующее выражение:

$$\hat{r} = \frac{E_{\text{refl}}(0, t)}{E_{\text{in}}(0, t)} = \frac{\hat{R}_{12} + \hat{R}_L \exp[2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\Delta)]}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_L \exp[2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\Delta)]}, \quad (12)$$

что в точности соответствует виду коэффициента отражения Эйри для пленки, расположенной на поверхности подстилающей среды, причём

$$\hat{R}_L = \frac{\alpha_p \mathbf{C}_n}{1 - \alpha_p \hat{A}_p} \quad (13)$$

– тензор нефренелевских коэффициентов отражения монослоя. Аналогично записывается коэффициент пропускания системы, описывающий полное поле, прошедшее в среду-матрицу:

$$\hat{t} = \frac{E_{\text{tran}}(\Delta, t)}{E_{\text{in}}(0, t)} = \frac{\hat{T}_{12}\hat{T}_L \exp[i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\Delta)]}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_L \exp[2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\Delta)]}, \quad (14)$$

где тензор нефренелевских коэффициентов пропускания монослоя

$$\hat{T}_L = 1 + \frac{\alpha_p \mathbf{C}_n}{1 - \alpha_p \hat{A}_p}. \quad (15)$$

Тензоры (13) и (15) имеют схожий вид, поскольку поле слоя наночастиц симметрично относительно плоскости, в которой он расположен (см. (7)).

Таким образом, рассматриваемый двумерный нанокристалл представляет собой некую мнимую, бесконечно тонкую (несмотря на то, что частицы имеют конечный размер) границу раздела двух сред, проходящую через центры кластеров и обладающую сложными коэффициентами отражения и пропускания.

На рис.2 представлены расчетные зависимости коэффициентов отражения системы  $\mathfrak{R} = |\hat{r}|^2 \times 100\%$  для двух

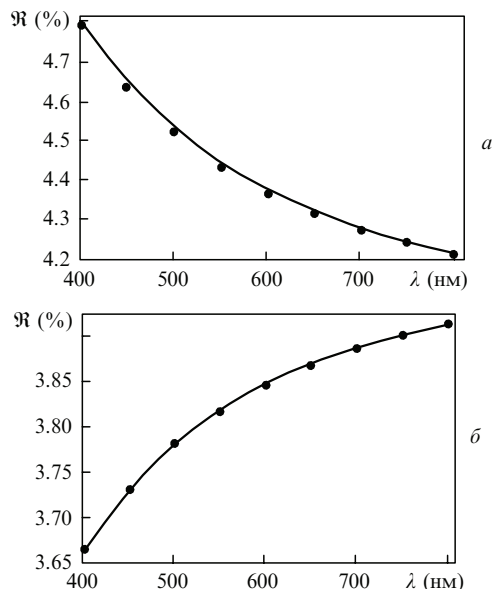


Рис.2. Спектральная зависимость коэффициента отражения стекла ( $\tilde{n}_m = 1.5$ ), содержащего слой наночастиц. Сплошная линия – расчет в рамках рассматриваемой теории, точками представлены результаты точных электродинамических вычислений методом конечных элементов. Геометрические параметры структуры: решетка слоя во всех случаях квадратная,  $|a_{1,2}| = 4a$ , глубина залегания слоя  $\Delta = 10$  нм, радиус частиц  $a = 10$  нм, внешнее поле здесь и далее поляризовано вдоль оси  $y$  и падает на систему нормально. Показатель преломления наночастиц:  $n = 2.5$  (а) и  $n = 1$  (б).

случаев:  $\tilde{n} > \tilde{n}_m$  и  $\tilde{n} < \tilde{n}_m$ ; отражательная способность чистой среды составляет 4%. При этом расстояние  $\Delta$  от поверхности до плоскости, проходящей через центры наночастиц, одинаково и равно радиусу последних. Для сравнения на данных рисунках также приведены результаты точных численных расчетов ab initio, проведенных для рассмотренных структур методом конечных элементов [34, 35]. Очевидно, что численная и аналитическая (полученная на основе (12)) зависимости находятся в хорошем согласии, а расхождение в обоих случаях не превышает 1%.

Отметим, что в рассматриваемой системе может иметь место как конструктивный (рис.2,а), так и деструктивный (рис.2,б) характер интерференции волн, отраженных от реальной и мнимой границ раздела, что позволяет в широких пределах варьировать результирующее пропускание структуры. Это следует из общефизических соображений: внедрение слоя из наночастиц с большей реальной частью показателя преломления, нежели реальная часть показателя преломления среды-матрицы, делает данный участок среды более оптически плотным, в связи с чем отражение от мнимой границы происходит со сдвигом фазы на  $\pi$  [28] (как и отражение от реальной границы), и, как видно из (12), отраженные волны усиливают друг друга. В противном случае сдвига фазы не происходит и амплитуда волны, отраженной от монослоя наночастиц, является величиной положительной. При этом необходимо также учитывать глубину залегания слоя наночастиц, поскольку она определяет фазовый сдвиг  $2\tilde{n}_m \times (\mathbf{k}_0\Delta)$ , который в рассмотренных случаях много меньше единицы.

#### 4. Условие просветления среды внедренным нанокристаллическим слоем

Выражение (12) позволяет в явном, известном из классической теории просветляющих покрытий, виде определить условия, при которых внедренный квазикристаллический слой полностью гасит отраженную от системы волну, делая ее абсолютно прозрачной. Полагая в (12)  $\hat{r} = 0$ , запишем

$$\hat{R}_{12} = -\hat{R}_L \exp[2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\Delta)], \quad (16)$$

где левая часть соотношения характеризует среду-носитель, а правая – нанокристалл. Отметим, что ранее нами исследовалось явление полного оптического просветления подстилающей среды за счет нанесения на ее поверхность монослоя наночастиц [24]. При этом данный эффект оказалось возможным реализовать лишь для узкого диапазона близких к единице значений показателя преломления подложки, что обусловлено слабой отражательной способностью монослоя в вакууме [27], а также малостью  $2a$  (разность хода волн, отраженных от монослоя и подложки в случае, когда частицы лежат на ее поверхности) по сравнению с  $\lambda/2$  ( $\lambda$  – длина волны падающего излучения). В случае, когда монослой с аналогичными материальными и геометрическими параметрами внедрен в среду, его отражательная способность убывает, поскольку уменьшается поляризуемость наночастиц  $\alpha_p$  (5) (очевидно, что отражательная способность тем ниже, чем меньше разность показателей преломления среды и частиц), однако возможность варьирования глубины залегания слоя позволяет в точности

удовлетворить условию интерференционного минимума, налагаемому на разность хода волн, отраженных от реальной и мнимой границ раздела. Нефренелевский коэффициент отражения  $\hat{R}_L$  является комплексным даже в случае диэлектрических наночастиц (см. (7)–(9)), и соотношение (16) можно условно разделить на две составляющие:

$$|\hat{R}_{12}| = |\hat{R}_L|, \quad (17a)$$

$$\exp[2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\mathbf{A}) + i(\rho_L - \rho_{12}) + i\pi] = -1, \quad (17b)$$

где  $\rho_{12}$ ,  $\rho_L$  – аргументы  $\hat{R}_{12}$  и  $\hat{R}_L$  соответственно. Поскольку просветляемая среда является диэлектриком с показателем преломления  $\tilde{n}_m > 1$ , очевидно, что  $\rho_{12} = \pi$ . Таким образом, деструктивный характер интерференции имеет место в двух случаях (с точностью до  $2\pi N$ , где  $N$  – целое число):

$$\tilde{n} > \tilde{n}_m, \quad \frac{\pi}{2} \leq 2\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\mathbf{A}) + \rho_L \leq \frac{3\pi}{2}; \quad (18a)$$

$$\tilde{n} < \tilde{n}_m, \quad -\frac{\pi}{2} \leq 2\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\mathbf{A}) + \rho_L \leq \frac{\pi}{2}. \quad (18b)$$

Отметим, что использование металлических наночастиц, реальная часть показателя преломления которых меньше единицы, позволило бы существенно увеличить  $|\hat{R}_L|$  и, соответственно, просветлять более оптически плотные среды, однако поглощение излучения подобным квазикристаллом может достигать единиц процентов, что в большинстве случаев делает его применение нецелесообразным.

Использование диэлектрических (либо слабопроводящих) наночастиц с показателем преломления, превышающим показатель преломления просветляемой среды (18a), позволяет в ряде случаев достигнуть больших значений отражательной способности монослоя. Это обусловлено тем, что в прозрачных диэлектрических средах (таких как стекло, оптические полимеры и пр.) поляризуемость частиц с  $\tilde{n} > \tilde{n}_m$  может в несколько раз превышать поляризуемость частиц того же размера, но с  $\tilde{n} < \tilde{n}_m$ . Как уже отмечалось ранее, поляризуемость  $\alpha_p$  пропорциональна разности  $\tilde{n}^2 - \tilde{n}_m^2$  (5) и наибольшие по модулю значения она принимает при  $\tilde{n} = 1$  (что соответствует слою из нанополостей и является минимальным показателем преломления неметаллических нановключений) и  $\tilde{n} = \tilde{n}_{\max}$ , соответствующем максимально достижимому для существующих неметаллов показателю преломления. При этом, поскольку  $|\tilde{\epsilon}_{\max} - \tilde{\epsilon}_m| \gg |1 - \tilde{\epsilon}_m|$ , очевидно, что

$$\frac{|\alpha_p(\tilde{\epsilon}_{\max})|}{|\alpha_p(1)|} \gg 1. \quad (19)$$

К примеру, для нанополости и кремниевой наночастицы того же размера, внедренных в стекло ( $\tilde{n}_m = 1.5$ ), отношение (19) приближенно равно трем во всем видимом диапазоне.

На рис.3 представлена зависимость коэффициента отражения  $\mathfrak{R}$  стеклянной матрицы с внедренным квазикристаллическим слоем кремниевых наночастиц. Дисперсионную зависимость комплексного показателя преломления частиц  $\tilde{n}(\lambda)$  примем соответствующей массивному веществу [36], пренебрегая размерным эффектом.

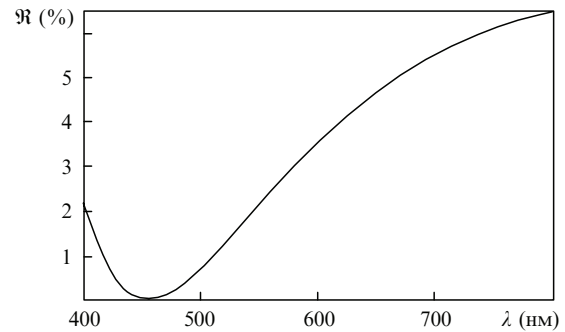


Рис.3. Коэффициент отражения стекла ( $\tilde{n}_m = 1.5$ ) с внедренным слоем кремниевых наночастиц радиусом  $a = 17$  нм. Постоянные решетки одинаковы и равны  $3a$ , глубина залегания слоя  $\Delta = 110$  нм; экспериментальные данные по показателю преломления кремния взяты из монографии [36].

Под пропусканием здесь и далее будем понимать процентную долю энергии световой волны, прошедшую в среду, за вычетом энергии, поглощенной слоем. При этом в рассматриваемом случае коэффициент пропускания  $\mathfrak{T} = 100\% - \mathfrak{R}$ , т.к. поглощение весьма мало (поскольку малы толщина слоя и мнимая часть показателя преломления кремния) и не превышает  $10^{-5}\%$ , что позволяет пренебречь им.

Коэффициент отражения  $\mathfrak{R}$  в минимуме, наблюдаемом на длине волны 457 нм (показатель преломления кремния  $\tilde{n}_{Si} = 4.6 + i0.1$ ), составляет 0.02%, а, соответственно, коэффициент пропускания  $\mathfrak{T} = 99.98\%$  с точностью до  $10^{-3}$ . При этом спектр системы имеет в видимом диапазоне ярко выраженный пиковый характер, а отражение за пределами минимума значительно превышает отражательную способность чистой среды. Данный факт очевиден, если учесть, что внедренный в матрицу квазикристаллический слой наночастиц с  $\tilde{n} > \tilde{n}_m$  увеличивает оптическую плотность системы. Более того, в рассматриваемой спектральной области при определенных условиях (например, при больших размерах наночастиц) может присутствовать интерференционный максимум отражения, что также не позволяет добиться широкополосного просветления среды-матрицы. Таким образом, использование наночастиц с показателем преломления, превышающим показатель преломления среды-носителя, оправдано в случае, когда необходимо достигнуть высокого пропускания излучения на заданной длине волны, что может быть использовано, например, для создания светофильтров либо в оптических приборах монохроматического излучения.

Из соотношений (17) определим условия, при которых реализуется широкополосное просветление среды. Отметим, что в случае пленочного интерференционного просветляющего покрытия одновременное выполнение условий (17a) и (17b) может быть только на заданной длине волны. Это обусловлено тем, что сохранение фазового множителя постоянным (17b) и удовлетворяющим условию интерференционного минимума отражения в интервале длин волн возможно лишь за счет дисперсии показателя преломления просветляющей пленки либо просветляемой среды, что, в свою очередь, нарушает в рассматриваемом спектральном диапазоне равенство (17a). В связи с этим, для широкополосного просветления используются многослойные покрытия.

Если же в качестве просветляющего агента выступает

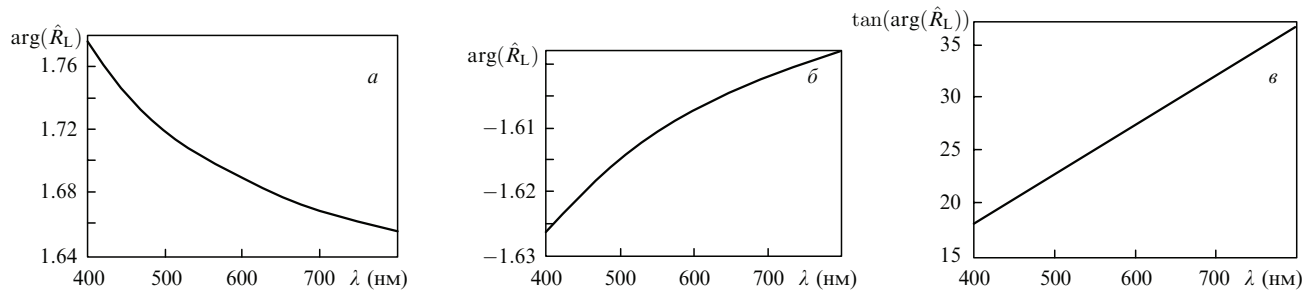


Рис.4. Спектральная зависимость фазового сдвига волны (а, б) и тангенса этой величины (е) при отражении от монослоя наночастиц. Слой расположен в стекле ( $\tilde{n}_m = 1.5$ ). Параметры решетки:  $|a_{1,2}| = 4a$ , параметры наночастиц: кремний,  $\tilde{n} = \tilde{n}(\lambda)$  [36],  $a = 15$  нм (а); воздух,  $\tilde{n} = 1$ ,  $a = 15$  нм (б, е).

нанокристалл, данное затруднение можно обойти. Для этого необходимо, чтобы фазовый сдвиг  $\rho_L$  поля, отраженного от слоя наночастиц, возрастал при увеличении длины волны и компенсировал уменьшение  $2\tilde{n}_m(k_0\Delta)$ . При этом точный вид зависимости  $\rho_L$  от  $\lambda$  определить невозможно, поскольку длина волны входит в соотношения (7)–(9), (13) весьма сложным образом, включая члены, содержащие дополнительный интеграл вероятностей  $\text{erfc}$ . Тем не менее, основываясь на указанных формулах, можно определить основные физические факторы, определяющие поведение функции  $\rho_L(\lambda)$ .

Подставив выражения (7)–(9) в (13), а также разложив результат до второго члена малости при  $H \rightarrow 1$  (поскольку при размерах частиц и межчастичных расстояниях в несколько десятков нанометров данная величина варьируется в видимом диапазоне примерно от 0.15 до 1.9), получим следующее соотношение:

$$\rho_L \approx \arctan \left[ -0.155 + \left( 0.683 - \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^{3/2}}{2\alpha_p \pi} \right) \frac{1}{\sqrt{H}} - 0.191\sqrt{H} - 0.188H \right] + \text{sgn}[\tilde{n} - \tilde{n}_m]\pi. \quad (20)$$

Из формулы (20) следует, что  $\rho_L$  возрастает только в том случае, если множитель перед  $H^{-1/2}$  положителен, причем  $||\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^{3/2}/(2\alpha_p \pi)| > 1$  даже при наименьших значениях постоянных решетки  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2a$ , т. к.  $\alpha_p/a^3$  всегда меньше единицы (см. (5)). Таким образом, для увеличения  $\rho_L$  с ростом длины волны необходимо, чтобы поляризуемость наночастиц была отрицательной, что имеет место, например, при  $\tilde{n} < \tilde{n}_m$ . Аналогичный результат может быть получен при исследовании знака производной от  $\rho_L$  (20) по длине волны.

На рис.4 представлены зависимости  $\rho_L(\lambda)$ , полученные численным методом из формулы (13) для случаев  $\tilde{n} > \tilde{n}_m$  (рис.4,а) и  $\tilde{n} < \tilde{n}_m$  (рис.4,б). Как уже отмечалось ранее, характер спектра  $\rho_L(\lambda)$  определяется знаком поляризуемости наночастиц, причем зависимость  $\tan[\rho_L(\lambda)]$  от длины волны (рис.4,е) близка к линейной, как и следует из (20).

Рассмотрим оптические свойства стекла с внедренным слоем сферических нановключений, удовлетворяющих условию (18б). Для увеличения отражательной способности нанокристалла положим его состоящим из нанополостей с  $\tilde{n} = 1$ , увеличим радиус последних до 50 нм, а также уменьшим постоянные решетки до минимального значения, соответствующего соприкасающимся полостям. Глубину залегания слоя приближенно определим из условия (17б) на длине волны 550 нм. При этом для расчета коэффициента отражения воспользуемся

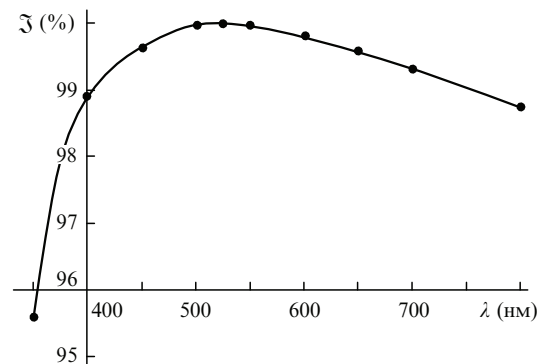


Рис.5. Коэффициент пропускания стекла ( $\tilde{n}_m = 1.5$ ) с внедренным слоем нанополостей радиусом  $a = 50$  нм. Постоянные решетки одинаковы и равны  $2a$  (полости расположены вплотную друг к другу), глубина залегания слоя  $\Delta = 51$  нм. Расчет выполнен методом конечных элементов.

точным численным методом конечных элементов [35], поскольку, как показано нами в [27], при данных геометрических параметрах нанокристалла описанный в настоящей работе теоретический подход может быть использован только для оценочных исследований.

Как видно из рис.5, просветление среды в данном случае действительно является широкополосным, а коэффициент пропускания излучения превышает 99% в интервале 400–750 нм. Участок спектральной зависимости пропускания, на котором оно слабо зависит от длины волны и близко к максимальному значению (100% на длине волны 527 нм), также достаточно широк ( $\mathfrak{T} > 99.8\%$  в интервале 470–600 нм), что обусловлено взаимной компенсацией изменения фазовых сдвигов  $2\tilde{n}_m(k_0\Delta)$  и  $\rho_L$ . Отметим, что в синей области спектра пропускание быстро убывает, поскольку отражательная способность слоя из нанополостей, возрастающая с уменьшением длины волны, становится слишком большой. В связи с этим, полости большего размера целесообразно использовать в более плотных оптических средах, нежели стекло, поскольку  $|\hat{R}_L|$  при этом дополнительно увеличится.

## 5. Заключение

В настоящей работе исследованы оптические характеристики нанокристаллической структуры, представляющей собой квазикристаллический слой наночастиц, внедренный в полубесконечную среду-носитель. Предложен теоретический подход, позволяющий трактовать упорядоченный нанокристалл как мнимую, бесконечно тонкую границу раздела, обладающую нефренелевскими ко-

эффицентами отражения и пропускания, а также воспользоваться известным формализмом Эйри, разработанным для системы «пленка на подложке». При этом переход к классическому описанию Эйри не требует введения дополнительных приближений либо усреднения параметров и полей по объему пленки, а позволяет оперировать микроскопическими полями. Впервые получены и исследованы условия полного широкополосного просветления системы, показано, что внедренный в среду-носитель единственный монослой наночастиц позволяет достигнуть увеличения коэффициента пропускания системы до значений, близких к 100 % в широком диапазоне длин волн. Это обусловлено тем, что сдвиг фазы при отражении от нанокристалла может частично компенсировать изменение сдвига фазы, характеризующего разность хода волн  $2\tilde{n}_m(k_0d)$ , при изменении длины волны, что, в свою очередь, позволяет приближенно удовлетворить условию интерференционного минимума отражения в некотором спектральном интервале.

Полученные результаты могут иметь обширное прикладное значение для разработки материалов повышенной прозрачности («невидимых» материалов), просветления оптических систем, а также для создания высокопрозрачных узкополосных светофильтров. В качестве одного из возможных применений обнаруженного явления следует также отметить создание просветляющих покрытий для существующих в настоящее время искусственных сред с показателем преломления, близким к единице [37]. Согласно общей теории конструирования просветляющих покрытий [28], показатель преломления просветляющей пленки в данном случае должен быть еще ближе к вакуумному, что, очевидно, не позволяет использовать для этих целей какой-либо природный материал. Использование же разреженной наноструктуры с контролируемыми оптическими характеристиками, какой и является монослой наночастиц либо нанополостей, позволяет существенно ослабить или даже устранить отражение от подобного материала.

1. Visimax Technologies, Twinsburg, Ohio, <http://visimaxtechnologies.com/anti-reflection-visiclear/>
2. Walheim S., Schaffer E., Mlynek J., Steiner U. *Science*, **283**, 520 (1999).
3. Lalanne P., Morris G.M. *Nanotechnology*, **8**, 53 (1997).
4. Koenig G.A., Niejelow N.G. United States Patent No. US 7, 311,938 B2, 25.12.2007.
5. Chen Y.W., Han P.Y., Zhang X.-C. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 041106 (2009).
6. Bruckner C., Pradarutti B., Stenzel O., Steinkopf R., et al. *Opt. Express*, **15**, 779 (2007).
7. Oliveira P.W., Krug H., Frantzen A., Mennig M., Schmidt H.K. *Sol-Gel Optics IV*. Ed. by B.S.Dunn, et al. (San Diego, CA: SPIE, 1997).
8. Pegon P.M., Germain C.V., Rorato Y.R., Belleville P.F., Lavastre E. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5250**, 170 (2004).
9. Floch H.G. Belleville P.F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3136**, 275 (1997).
10. Krogman K.C., Druffel T., Sunkara M.K. *Nanotechnology*, **16**, S338 (2005).
11. Huang Y.-F., Chattopadhyay S., Jen Y.-J., Peng C.-Y., Liu T.-A., Hsu Y.-K., Pan C.-L., Lo H.-C., Hsu C.H., Chang Y.H., Lee C.-S., Chen K.-H., Chen L.-C. *Nat. Nanotechnology*, **2**, 770 (2007).
12. Li Y., Zhang J., Zhu S., Dong H., Wang Z., Sun Z., Guo J., Yang B. *J. Mater. Chem.*, **19**, 1806 (2009).
13. Wang S., Yu X.Z., Fan H.T. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 061105 (2007).
14. Gombert A., Glaubitt W., Rose K., Dreibholz J., Blasi B., Heinzel A., Sporn D., Doll W., Wittwer V. *Thin Solid Films*, **351**, 73 (1999).
15. Wu Z., Walish J., Nolte A., Zhai L., Cohen R.E., Rubner M.F. *Adv. Mater.*, **18**, 2699 (2006).
16. Koo H.Y., Yi D.K., Yoo S.J., Kim D.-Y. *Adv. Mater.*, **16**, 274 (2004).
17. Xi J.-Q., Schubert Martin F., Kim Jong Kyu, et al. *Nature Photonics*, **1**, 176 (2007).
18. Garcia-Vidal Francisco J. *Nature Photonics*, **2**, 215 (2008).
19. Kanamori Y., Ishimori M., Hane K. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **14**, 1064 (2002).
20. Ishimori M., Kanamori Y., Sasaki M., Hane K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4346 (2002).
21. Song Y.M., Choi E.S., Yu J.S., Lee Y.T. *Opt. Express*, **17**, 20991 (2009).
22. Yu P., Chang C.-H., Chiu C.-H., Yang C.-S., Yu J.-C., Kuo H.-C., Hsu S.-H., Chang Y.-C. *Adv. Mater.*, **21**, 1618 (2009).
23. Takashi Yanagishita, Kazuyuki Nishio, Hideki Masuda. *Appl. Phys. Express*, **2**, 022001 (2009).
24. Шалин А.С., Моисеев С.Г. *Квантовая электроника*, **39**, 1175 (2009).
25. Шалин А.С. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 279 (2009).
26. Шалин А.С. *Радиотехника и электроника*, **54**, 733 (2009).
27. Шалин А.С., Моисеев С.Г. *Оптика и спектроскопия*, **106**, 1029 (2009).
28. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
29. Шалин А.С. *Физика металлов и металловедение*, **110**, 125 (2010).
30. Борн К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
31. Sukhov S.V., Krutitsky K.V. *Phys. Rev. B*, **65**, 115407 (2002).
32. Poppe G.P.M., Wijers C.M.J., Silfhout A. *Phys. Rev. B*, **44**, 7917 (1991).
33. Wijers C.M.J., Poppe G.P.M. *Phys. Rev. B*, **46**, 7605 (1992).
34. Arfken G.B., Weber H.J. *Mathematical Methods for Physicists* (New York: Acad. Press, 1995).
35. COMSOL Multiphysics 3.4, COMSOL AB, Stockholm, Sweden, <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>
36. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Acad. Press, 1985).
37. Xi J.-Q., Kim Jong Kyu, Schubert M.F., Ye Dexian, Lu T.-M., Lin Shawn-Yu, Juneja Jasbir S. *Opt. Lett.*, **31**, 601 (2006).