

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра великого»  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций  
Кафедра физики и технологии наноструктур

## Дипломная работа

Фризюк Кристина Сергеевна

«РАМАНОВСКОЕ РАССЕЙНИЕ В КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦАХ,  
ОБЛАДАЮЩИХ МАГНИТНЫМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РЕЗОНАНСАМИ»

Допущена к защите

Заведующий кафедрой:

д. ф.-м. н., Ж.И. Алфёров

Научный руководитель:

к. ф.-м. н., М. И. Петров

Рецензент:

аспирант а. а. Кто-то

Санкт-Петербург

2016

# Содержание

<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	3
1.1. Диэлектрическая нанофотоника . . . . .	3
1.2. Рамановское рассеяние в кремнии . . . . .	6
1.3. Фактор Парселла . . . . .	8
<b>Глава 2. Упругое рассеяние света на кремниевых наночастицах</b> . . . . .	10
2.1. Теория Ми . . . . .	10
2.2. Рассеяние диэлектрической частицей . . . . .	13
<b>Глава 3. Спектр неупругого рассеяния. Когерентное и некогерентное рассеяние.</b> . . . . .	18
3.1. Излучение точечного диполя, помещенного внутрь диэлектрической сферы	18
3.1.1. Фактор Парселла . . . . .	21
3.1.2. Функция Грина для диэлектрического шара . . . . .	22
3.1.3. Тензор рамановской поляризуемости . . . . .	23
3.2. Расчеты и результаты. . . . .	24
3.2.1. Когерентное рассеяние . . . . .	26
3.2.2. Некогерентное рассеяние . . . . .	26
<b>Заключение</b> . . . . .	31
<b>Литература</b> . . . . .	32
<b>Приложение А. Тезисы конференций</b> . . . . .	35

## Глава 1

## Обзор литературы

## 1.1. Диэлектрическая нанофотоника

В последнее время растет интерес к метаматериалам - искусственным материалам с необычными оптическими свойствами, не встречающимися в природе. Эти свойства обусловлены, в основном, не составом материала, а его микроструктурой. В электромагнетизме магнитная проницаемость  $\mu$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  - фундаментальные параметры, характеризующие свойства среды. В "пространстве параметров материалов" в соответствии с их знаком (рис. 1.1) можно выделить четыре области [1]. Наиболее интересным является третий квадрант, поскольку в природе не найдено ма-

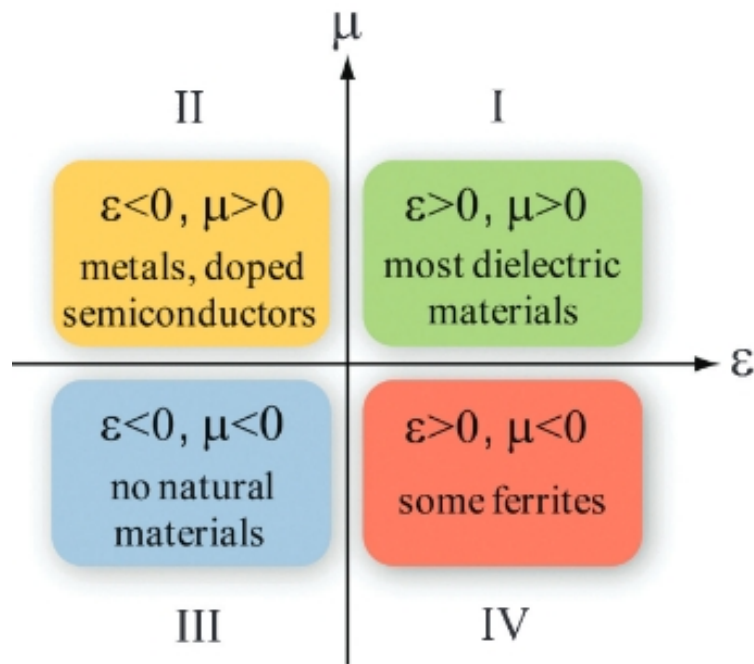


Рис. 1.1. Области параметров материалов

териалов, в которых диэлектрическая и магнитная проницаемость одновременно отрицательные. Теоретически было показано еще давно, например в [2], что показатель преломления в таком случае также становится отрицательным, а тройка векторов  $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k}$  - левая, что влечёт за собой массу исключительных свойств, таких как отрицательная групповая скорость, обращенные эффекты Доплера и Вавилова-Черенкова и другие.

Экспериментальное подтверждение появилось, когда "левые" материалы научились получать искусственно для сантиметрового диапазона длин волн [3]. Такая структура представляла из себя массив медных разорванных кольцевых (split-ring) резонаторов, чередующихся с медными проволоками (рис. 1.2) . Кольца с разрезами позволяют добиться отрицательной магнитной проницаемости в определенном диапазоне частот, а проводники - отрицательной диэлектрической проницаемости в том же диапазоне. Они хорошо работают в микроволновом диапазоне, однако к оптическому диапазону приблизиться трудно из-за технологических трудностей в изготовлении split-ring резонаторов достаточно малого размера.



Рис. 1.2. Первый метаматериал

До недавнего времени такие материалы базировались только на металлических [4] и полярных диэлектрических [5] наноструктурах , но все они обладают большими потерями при приближении к видимому диапазону и значительная часть энергии уходит в тепло, что препятствует множеству практических применений [6].

Альтернативный подход, позволяющий добиться эффективного контроля и над магнитной, и над электрической компонентами света - использование диэлектриков с высоким показателем преломления [6, 7]. Из точного решения задачи рассеяния Ми [8] следует, что сферические диэлектрические частицы, размерами меньше, чем длина волны, обладают, как электрическим так и магнитным дипольными резонансами. Наличие резонансного возбуждения магнитного дипольного момента приводит к наличию магнитным отклика на частоте, примерно определяемой условием  $\lambda \sim 2nR$ , где  $\lambda$  - длина волны,  $n$  - показатель преломления,  $R$  - радиус частицы (рис. 1.4). Таким образом, ди-

электрические частицы фактически могут быть аналогом split-ring резонатора, однако обладать при этом малыми внутренними потерями. Однако, из соотношения на резонансную длину волны становится понятно, что для достижения резонанса в оптическом диапазоне при субволновых размерах частиц не обходим высокий коэффициент преломления материала, из которого эти частицы изготовлены. Так, подходящим материалом является кремний, поскольку обладает как типичный полупроводник высоким показателем преломления в видимом диапазоне, а также малым поглощением вследствие его непрямоzonности (рис. 1.3).

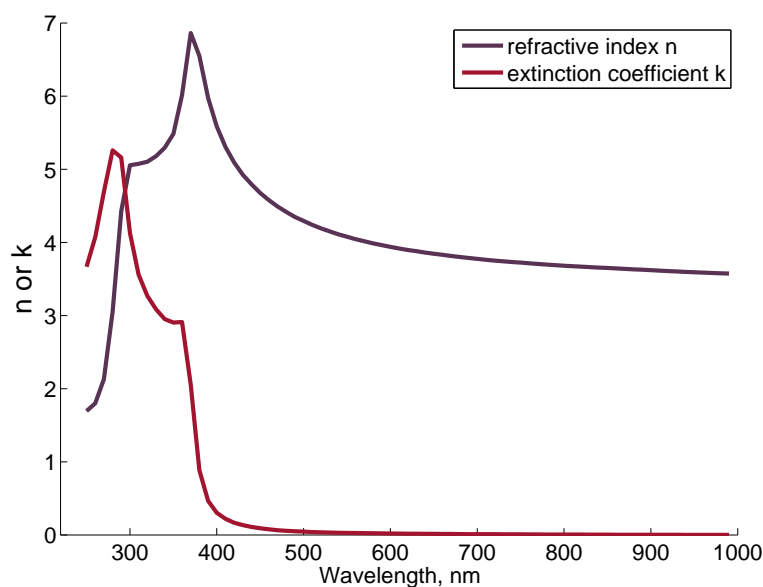


Рис. 1.3. Показатель преломления кремния в видимом диапазоне по данным [9]

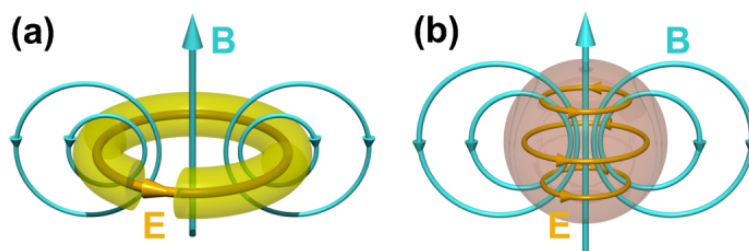


Рис. 1.4. Аналогия между split-ring резонатором и диэлектрической наночастицей на частоте магнитного резонанса [10]

Таким образом, с помощью кремниевых наночастиц оказывается возможным управле-

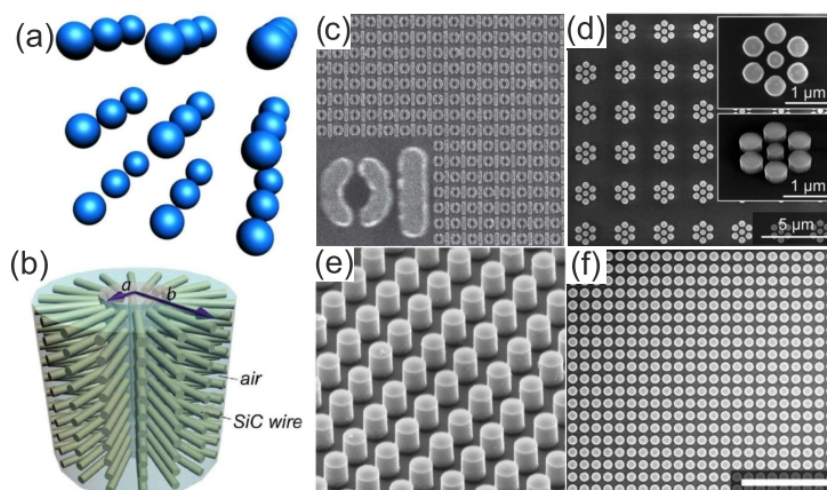


Рис. 1.5. All-dielectric метаматериалы и метаповерхности [11–15]

ние как электрической, так и магнитной компонентами света. Положением магнитных и электрических резонансов можно управлять с помощью размеров и формы кремниевых частиц, что позволяет создавать метаматериалы и метаповерхности (двумерные аналоги метаматериалов) (рис. 2.1), обладающие различными оптическими свойствами [16]. Помимо метаматериалов, уникальные свойства диэлектрических наночастиц используются для разработки наноматериалов, волноводов и др. [17–19]. Разнообразие свойств и применений вызывает большую потребность к их фундаментальному изучению.

## 1.2. Рамановское рассеяние в кремнии

Важной особенностью кремния как основного материала для диэлектрической нанофотоники является наличие сильного неупругого (рамановского) рассеяния, которым принципиально не обладают основные материалы современной плазмоники – благородные металлы. Рамановское, также называемое комбинационным, рассеяние представляет собой один из процессов, возникающих при взаимодействии излучения и вещества, и происходит с изменением частоты. Движение электронов в молекуле или кристалле связано с движением ядер, их взаимное расположение определяет то внутреннее поле, в котором находится электронное облако [20]. При колебаниях ядер около положения равновесия, способность электронного облака деформироваться изменяется с частотой колебаний ядер, т.о., рамановское рассеяние можно рассматривать как результат модуляции поляризуемости колебаниями решетки или молекулы. Правилами отбора, связан-

ными с симметрией колебаний, определяется, активны ли они в рамановском рассеянии или в инфракрасном (ИК)-поглощении.

В кристаллах рамановское рассеяние является результатом взаимодействия колебаний электромагнитного поля с собственными колебаниями решетки - фононами. Для кремния рамановски-активными являются оптические фононы с частотой  $520 \text{ см}^{-1}$  [21]. В спектре рассеяния появляются два дополнительных пика, один соответствует рождению фонона и, следовательно, уменьшению частоты рассеянного света (стоксов пик), а другой - переходу энергии решетки в световую (антистоксов пик) (рис. 1.6).

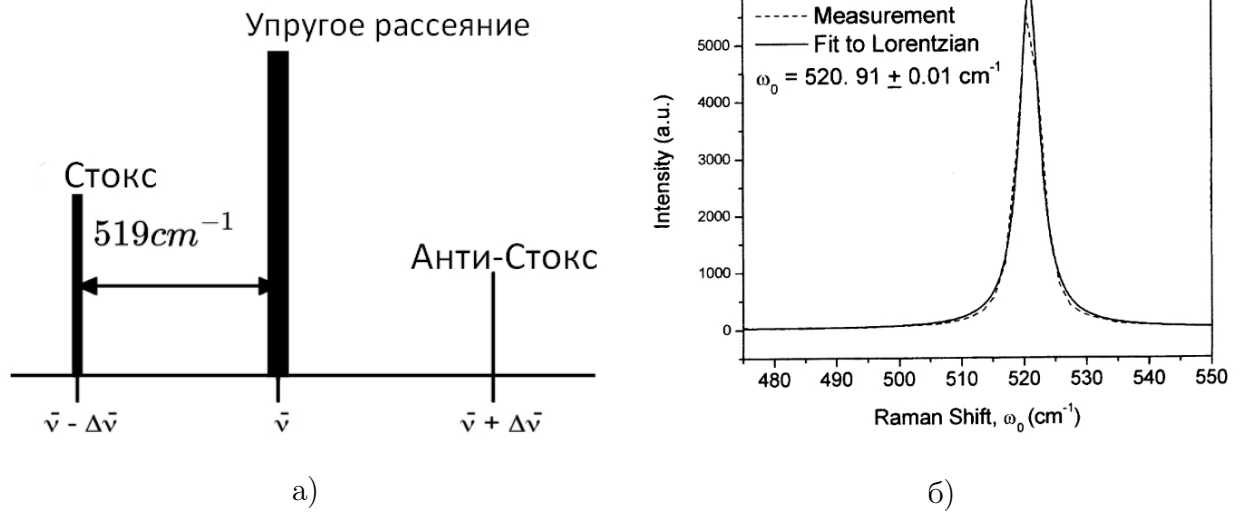


Рис. 1.6. а) Схематическое изображение рамановского спектра кремния. б) Экспериментальный рамановский сигнал монокристаллического кремния [22]

Пусть в среде существует плоская волна, которая в точке  $\mathbf{r}$ ,  $t$  описывается выражением [21]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (1.1)$$

где  $\mathbf{k}, \omega$  - волновой вектор и частота волны. Тогда в случае упругого индуцируется поляризация

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \quad (1.2)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \hat{\alpha}(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.3)$$

где  $\hat{\alpha}$  - тензор поляризуемости. Смещения атомов, соответствующие фононам, тоже могут быть представлены в виде плоских волн:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega_0 t), \quad (1.4)$$

где  $\mathbf{Q}$  - фононная координата. В случае комбинационного рассеяния  $\hat{\alpha}$  модулируется колебаниями решетки, предположим, что они малы по сравнению с постоянной решетки, тогда можно разложить  $\hat{\alpha}$  в ряд Тейлора по  $Q$ :

$$\hat{\alpha}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q}) = \hat{\alpha}_0(\mathbf{k}, \omega) + \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (1.5)$$

здесь первое слагаемое соответствует упругому рассеянию, а второе при подстановке в (1.3), (1.2) является индуцированной фононом волной поляризации и содержит в себе стоксову и антистоксову компоненты с частотами  $\omega - \omega_0$  и  $\omega + \omega_0$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = & \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \\ & \cdot (\cos((\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega + \omega_0)t) + \cos((\mathbf{k} - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega - \omega_0)t)) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Таким образом, для описания рамановского рассеяния во многих случаях достаточно знать эффективный тензор поляризуемости,

$$R_Q = \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \quad (1.7)$$

и рассматривать рамановское рассеяние как излучение индуцированных диполей с заданной поляризацией. Однако рамановское рассеяние - это спонтанный процесс, корректное описание которого возможно только в рамках квантового рассмотрения. Поэтому для рамановского рассеяния, в том числе и в кремниевых наночастицах, будут наблюдаться эффекты, характерные для любого спонтанного процесса, в частности, эффект Парселла.

### 1.3. Фактор Парселла

Эффект Парселла был открыт в 1940х Эдвардом Миллсом Парселлом [23] для переходов между состояниями с различным ядерным магнитным моментом в присутствии металлических частиц. Впоследствии это явление стало называться эффектом



Парселла. Он заключается в увеличении скорости спонтанного излучения для осциллятора, помещенного в резонатор, по сравнению со скоростью излучения в вакууме и активно был исследован, в частности, в различных микрорезонаторах [24]:

$$F_p(\omega) = \frac{6\pi c^3 Q_{mode}}{\omega^3 V_{mode}} \sim \frac{\gamma}{\gamma_0}, \quad (1.8)$$

где  $Q_{mode}$  и  $V_{mode}$  добротность и эффективный объем моды в резонаторе,  $\omega$  - частота диполя,  $c$  - скорость света,  $\gamma_0$  и  $\gamma$  - скорости спонтанного излучения в вакууме и резонаторе соответственно.

В последнее время, в связи с активным изучением метаматериалов и других устройств, состоящих, по сути, из микрорезонаторов, этот эффект привлекает активно обсуждается в применении к открытым резонансным системам [25, 26], в том числе и к кремниевым структурам [27].

Рамановское рассеяние связано с наличием индуцированных диполей и проявляется в кремниевых наночастицах, которые являются открытыми резонаторами. В связи с этим, рамановский сигнал зависит как от возбуждающего поля внутри частицы, так и от фактора Парселла, имеющего место быть в открытом резонаторе, что может повлечь за собой интересные свойства, важные для практических приложений.

Целью данной работы было детальное изучение генерации и излучения собственного рамановского сигнала кремния в сферических кремниевых наночастицах, обладающих магнитными и электрическими резонансами.

## Глава 2

## Упругое рассеяние света на кремниевых наночастицах

## 2.1. Теория Ми

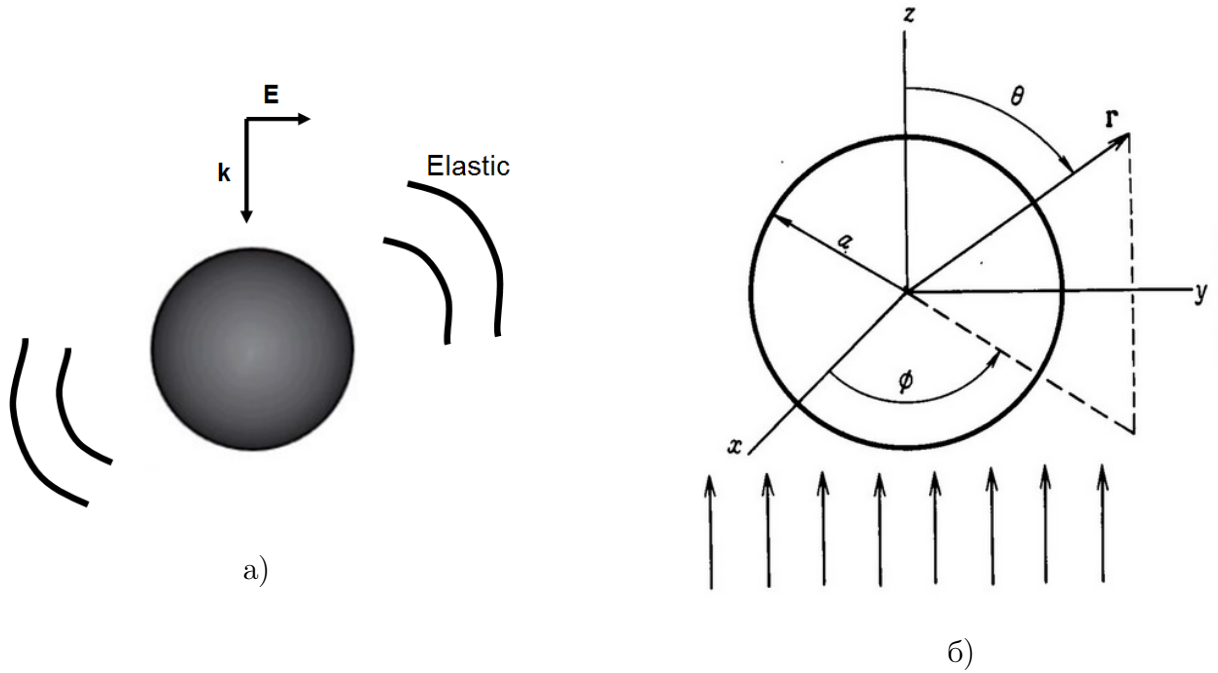


Рис. 2.1. а) Рассеяние плоской волны диэлектрическим шаром. б) Сферическая система координат с началом координат в центре сферической частицы радиуса  $a$

Формальное решение задачи о рассеянии плоской волны сферической частицей известно уже много лет. В 1908 Густавом Ми была разработана теория, объясняющая окраску коллоидных растворов золота, обусловленную поглощением и рассеянием на малых частицах. (До него задачей рассеяния волн на сфере занимались А. Клебш, Л. Лоренц, П. Дебай и др. [28], но общепринятое название теории носит его имя). Решение получено аналитически и применимо для любых размеров и материальных параметров сфер.

Используя уравнения Максвелла, можно показать, что электромагнитное поле в линейной изотропной однородной среде должно удовлетворять волновому уравнению

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mu \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.2)$$

Для того, чтобы решить задачу рассеяния в сферических координатах, удобно ввести скалярную функцию  $\psi$ , удовлетворяющую скалярному уравнению Гельмгольца и являющуюся производящей функцией для векторных сферических гармоник [8]:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi), \quad \mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{\mathbf{k}} \quad (2.3)$$

Функции  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{N}$  обладает всеми необходимыми свойствами электромагнитного поля, и являются удобным базисом, а задача сводится к решению скалярного уравнения. Их вид в сферических координатах [8]:

$$\mathbf{M}_{emn} = \frac{-m}{\sin(\theta)} \sin(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\phi \quad (2.4)$$

$$\mathbf{M}_{omn} = \frac{m}{\sin(\theta)} \cos(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\phi \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn} = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r + \\ & + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta - \\ & - m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\phi \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn} = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r + \\ & + \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta + \\ & + m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\phi \end{aligned} \quad (2.7)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $m = -n, \dots, n$ , индексы  $e$  и  $o$  обозначают четные (even) и нечётные (odd) независимые решения для  $\psi$  по азимутальному углу.  $P_n^m$  - присоединенные полиномы Лежандра:

$$\begin{aligned} P_0^0 &= 1 \\ P_1^0 &= x = \cos(\theta) \\ P_1^1 &= \sqrt{1-x^2} = \sin(\theta) \\ P_2^0 &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{4}(3 \cos(2\theta) + 1) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Падающая волна, а так же внутреннее и рассеянное поля представляются в виде разложения по векторным сферическим гармоникам, а коэффициенты разложения находятся

из граничных условий:

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_1) \cdot \mathbf{e}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_1) \cdot \mathbf{e}_r = 0, \quad (2.9)$$

где  $\mathbf{E}_i, \mathbf{E}_s, \mathbf{E}_1$  - падающее, рассеянное и внутреннее поля соответственно.

При этом для падающего поля и поля внутри частицы используются сферические функции Бесселя  $j_n(\rho)$  на месте  $z_n(\rho)$  (далее верхний индекс (1)), а снаружи - сферические функции Ганкеля  $h_n^{(1)}$  (далее верхний индекс (3)), асимптотика которых соответствует расходящейся сферической волне.

Поле внутри частицы:

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega \mu_1 \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} \right), \quad (2.11)$$

где

$$c_n = \frac{\mu_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - \mu_2 [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{\mu_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_1 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)} \quad (2.12)$$

$$d_n = \frac{\mu_2 \nu [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - \mu_2 \nu [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{\mu_1 \nu^2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_2 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}$$

Рассеянное поле:

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( -b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} + i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} \right) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k_1}{\omega \mu_1 \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} + i b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (2.14)$$

где

$$a_n = \frac{\mu_1 \nu^2 [\rho_1 j_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_2 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' j_n(\rho_1)}{\mu_1 \nu^2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_2 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)} \quad (2.15)$$

$$b_n = \frac{\mu_2 [\rho_1 j_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_1 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' j_n(\rho_1)}{\mu_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - \mu_1 [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}$$

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (2.16)$$

$$\rho_1 = k_1 a = \frac{2\pi a}{\lambda}, \quad \rho_2 = k_2 a = \frac{2\pi a \nu}{\lambda} \quad (2.17)$$

$\nu$  - показатель преломления,  $a$  - радиус частицы. В задаче упругого рассеяния число  $m$  принимает только значение  $m = 1$ , а коэффициенты перед другими гармониками

обращаются в ноль, что следует из симметрии задачи. Зависимость коэффициентов  $c_n$  и  $d_n$  имеет резонансный характер, и она определяет положение резонансов различной мультипольности. Резонанс с наибольшей длиной волны для сферической частицы - магнитный дипольный. За ним в спектре электрический дипольный и резонансы старшей мультипольности.

Выражение для сечения рассеяния имеет вид [8]:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n^2| + |b_n^2|) \quad (2.18)$$

## 2.2. Рассеяние диэлектрической частицей

В ходе дипломной работы в среде COMSOL Multiphysics было проведено численное моделирование упругого рассеяния диэлектрической сферической частицей. Особое внимание уделялось младшим, дипольным и квадрупольным, резонансам. Для частиц радиуса порядка 100 нм они наблюдаются в оптическом диапазоне длин волн. Расчеты проводились при следующих параметрах: амплитуда падающей волны - 1 В/м, радиус частицы -  $a = 60$  нм. Эти параметры могут быть произвольны, так как при отсутствии дисперсии задача масштабируема, так как всюду входят произведения (2.17). С целью удобства расчетов показатель преломления был взят  $\nu = 4$ , что близко к показателю преломления кремния, для которого будет наблюдаться схожая картина. Пользуясь (2.18) и зависимостью коэффициентов от частоты, можно построить спектральную зависимость рассеяния диэлектрической частицей. На рис. 2.2 приведен спектр рассеяния плоской волны, первый максимум соответствует магнитному дипольному резонансу, второй, менее выраженный, электрическому дипольному, и третий, более добротный, магнитному квадрупольному.

Из рисунка видно, что сравнение спектра рассеяния, построенного по формуле (2.18) со спектром рассеяния, полученного с помощью численных расчетов в среде COMSOL, показывает, что эти два метода дают схожие результаты, и метод численного моделирования хорошо работает для задачи рассеяния. Помимо рассеяния среда численного моделирования позволяет построить спектр плотности электромагнитной энергии  $W = \frac{1}{2} \left( \frac{d(\omega\epsilon)}{d\omega} \mathbf{E}\mathbf{E}^* + \frac{d(\omega\mu)}{d\omega} \mathbf{H}\mathbf{H}^* \right)$  внутри частицы, который будет определяться полями

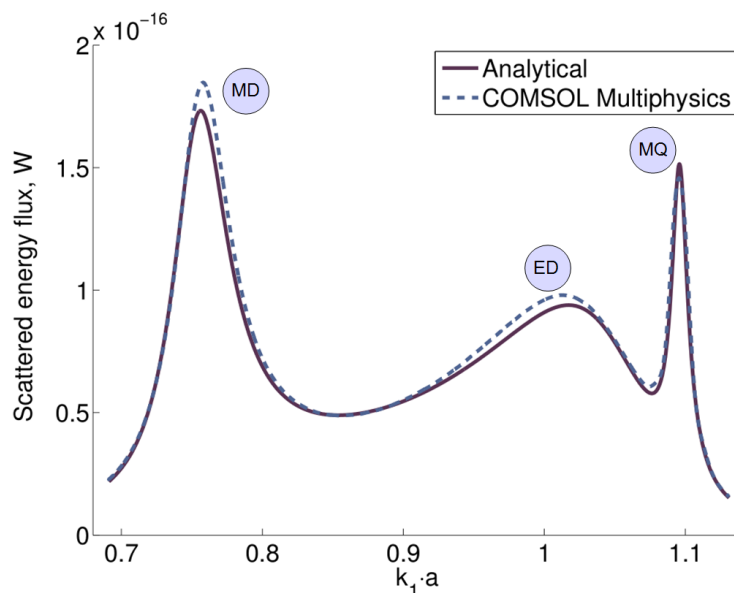


Рис. 2.2. Поток рассеянной энергии сферой радиусом  $a = 60$  нм, показателем преломления  $\nu = 4$ , амплитуда падающей плоской волны - 1 В/м

внутри, и поэтому не может наблюдаться в эксперименте по упругому рассеянию.

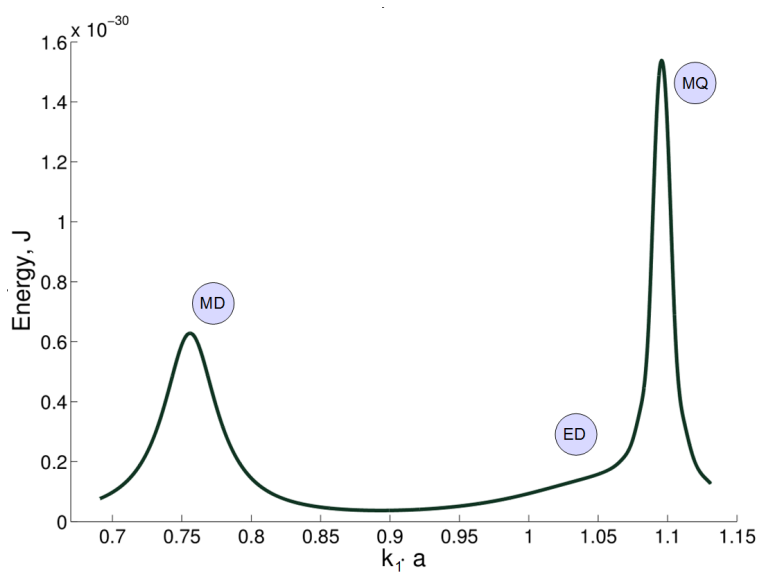


Рис. 2.3. Электромагнитная энергия внутри частицы радиусом  $a = 60$  нм, показателем преломления  $\nu = 4$ , амплитуда падающей плоской волны - 1 В/м, COMSOL Multiphysics

На рис. 2.3 показан спектр величины  $W$ , проинтегрированной по объему частицы. Для рамановского рассеяния именно поле внутри частицы (рис.2.4) вызывает интерес, поскольку именно оно индуцирует рамановскую поляризацию.

Выше были приведены картинки для сферы с  $\nu = 4$  без дисперсии. Однако если учесть дисперсию кремния (рис. 2.5), картина будет незначительно отличаться

из-за малого, но конечного поглощения (рис. 2.6 а)). Видно, что особенно сильно поглощение в области более добротного магнитного квадрупольного резонанса. Поэтому магнитный квадрупольный резонанс в спектре упругого рассеяния практически пропадает. Также из-за дисперсии положение резонансов несколько смещается.

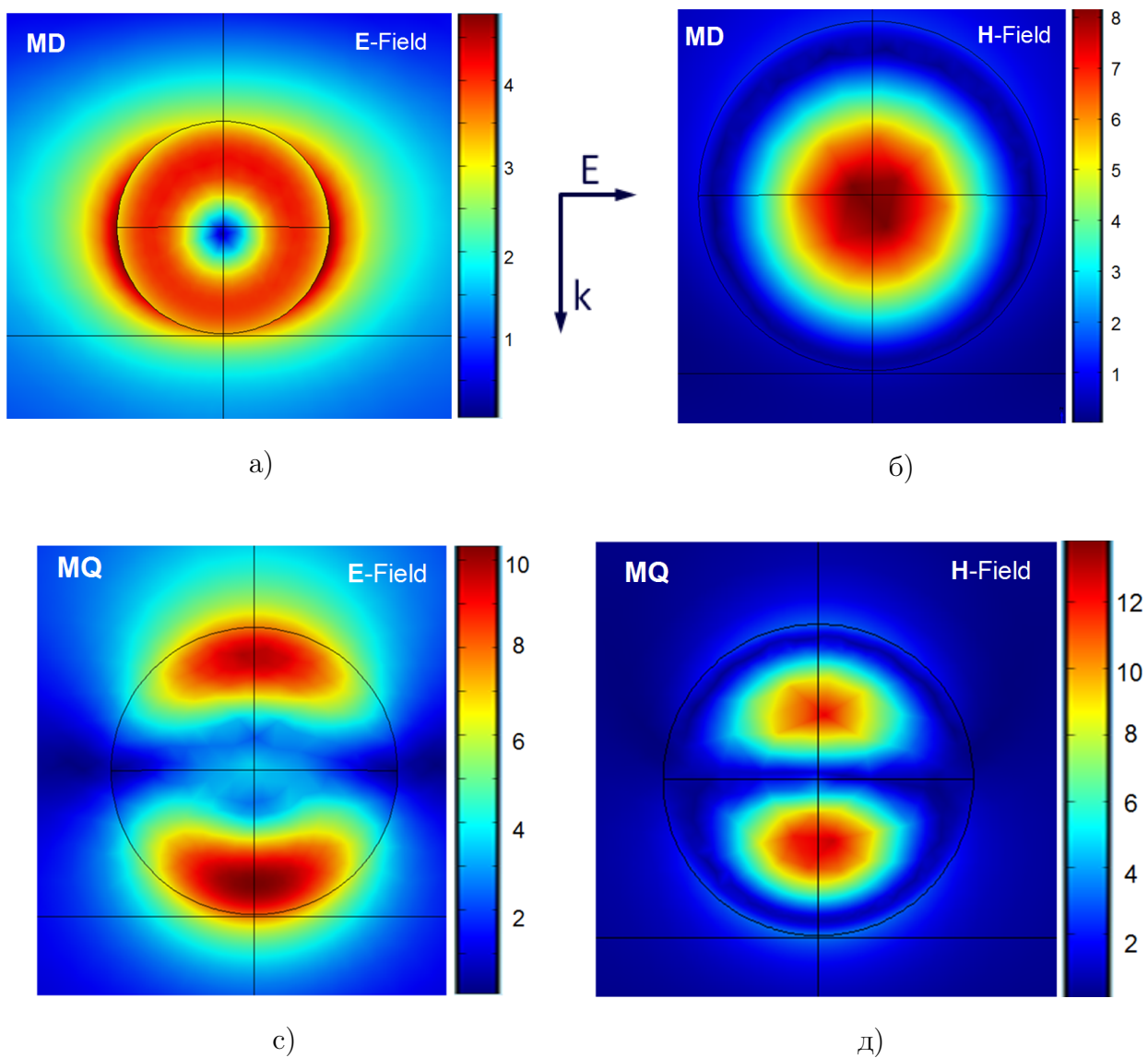


Рис. 2.4. Частица радиусом  $a = 60$  нм, показателем преломления  $\nu = 4$ , амплитуда падающей плоской волны - 1 В/м. а) Усиление электрического поля в магнитном дипольном резонансе б) Усиление магнитного поля в магнитном дипольном резонансе в) Усиление электрического поля в магнитном квадрупольном резонансе д) Усиление магнитного поля в магнитном квадрупольном резонансе.



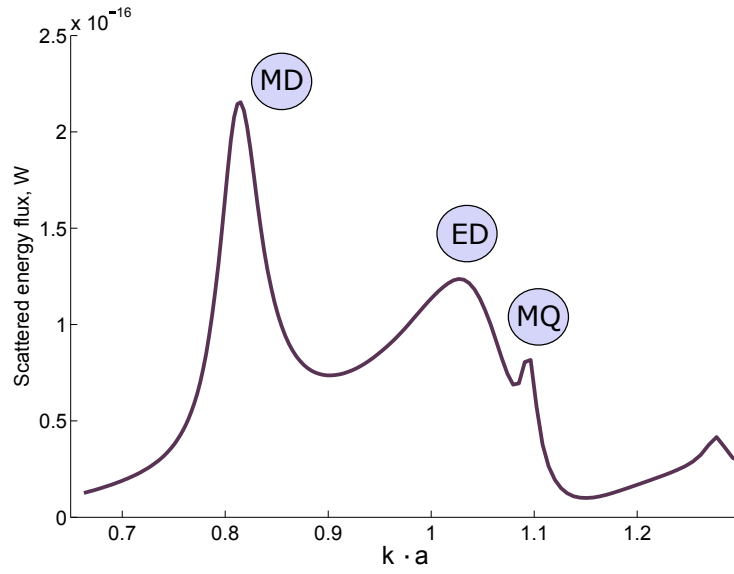


Рис. 2.5. Спектр упругого рассеяния кремниевой частицей радиусом  $a = 100$  нм

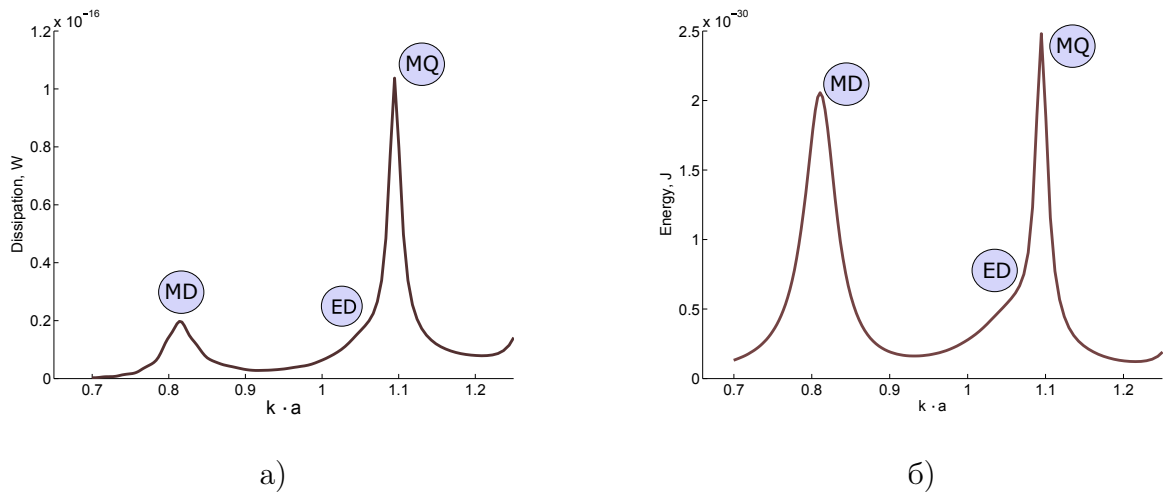


Рис. 2.6. а) Спектр поглощения кремниевой частицей радиусом  $a = 100$  нм б) Интеграл от плотности энергии по объему кремниевой частицы радиусом  $a = 100$  нм

## Глава 3

## Спектр неупругого рассеяния. Когерентное и некогерентное рассеяние.

В этой главе мы обсудим результаты моделирования интенсивности рамановского рассеяния из кремниевой наночастицы. Как уже было описано в 1.2 рамановское рассеяние может быть описано на языке индуцированной дипольной поляризации кристаллической решетки. Поэтому описание рамановского рассеяния из наночастицы мы начнем с излучения точечного диполя, помещенного внутрь сферы.

### 3.1. Излучение точечного диполя, помещенного внутрь диэлектрической сферы

Рассмотрим диполь, помещенный в точку  $\mathbf{r}$  внутри диэлектрической сферы радиусом  $a = 60$  нм, показателем преломления  $\nu = 4$ , изображенной на рисунке 3.1

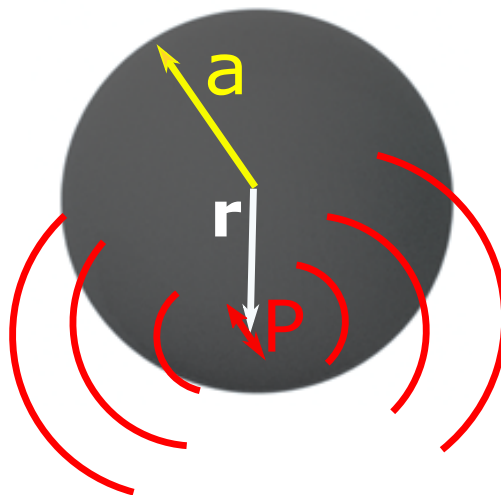


Рис. 3.1. Точечный диполь, помещенный в произвольную точку внутри диэлектрической сферы.

Найдём поток энергии, излучаемой диполем, находящимся в произвольной точке внутри сферической частицы. Для этого используется аппарат диадных функций Грина [29].

Уравнение для диадной функции Грина:

$$\nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) - k^2 \varepsilon \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) = \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r'' - \mathbf{r}) \quad (3.1)$$

домножаем на произвольный дипольный момент  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  справа:

$$\nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) - k^2 \varepsilon \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r'' - \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

домножаем на  $\mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'')$  слева:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \cdot \nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) - k^2 \varepsilon \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \\ = \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r'' - \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Запишем аналогичное комплексно-сопряженное уравнение:

$$\nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') - k^2 \varepsilon^* \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') = \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r' - r'') \quad (3.4)$$

$$\nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') - k^2 \varepsilon^* \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') = \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r' - r'') \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r''} \times \nabla_{r''} \times \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) - k^2 \varepsilon^* \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \\ \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \delta(r' - r'') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Вычитаем (3.3) из (3.6), затем интегрируем по конечному объему ( $r''$ ), и используем векторное соотношение(3.7)

$$\int_V (\mathbf{A} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}) dV = \int_{\partial V} (\mathbf{B} \times \nabla \times \mathbf{A} - \mathbf{A} \times \nabla \times \mathbf{B}) dS \quad (3.7)$$

Результат

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \\ = \frac{1}{2i} \oint_{\partial V} dS'' (\mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \times \nabla \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) - \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \times \nabla \times \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'')) + \\ + \int_V dV'' \text{Im}(\varepsilon) \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}', r'') \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(r'', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Электрическое и магнитное поля выражаются через функцию Грина[29]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2 \mu \mu_0 \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (3.9)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega \left[ \nabla \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (3.10)$$

В дальнейшем будет удобно выразить величины и через ток поляризации  $\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$ ; или, для фурье-компонент  $\mathbf{J} = -i\omega \mathbf{P}$ . Тогда

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + i\omega \mu \mu_0 \int_V dV' \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') \quad (3.11)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \int_V dV' \left[ \nabla \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \mathbf{j}(\mathbf{r}') \quad (3.12)$$

Второе слагаемое в (3.8) выражается через электрические и магнитные поля, а случае вещественной диэлектрической проницаемости третье слагаемое обращается в ноль:

$$\mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\omega^3 \mu \mu_0} \oint_{\partial V} dS'' (\mathbf{E}^*(\mathbf{r}'') \times \mathbf{H}(\mathbf{r}'') + \mathbf{E}(\mathbf{r}'') \times \mathbf{H}^*(\mathbf{r}'')) \quad (3.13)$$

Положим  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , тогда полный поток энергии, излучаемый диполем  $\mathbf{P}$ , помещенным в точку  $(\mathbf{r})$  внутри сферы равен  $S_{flux}$ :

$$S_{flux} = \frac{1}{2} \omega^3 \mu \mu_0 \mathbf{P}^*(\mathbf{r}) \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Для  $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$

$$S_{flux} = \frac{1}{2} \omega^3 \mu \mu_0 \mathbf{P}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Здесь  $S_{flux}$  имеет смысл перекрестного интерференционного члена, в случае нескольких диполей, и не является потоком энергии сам по себе.

Для того, чтобы получить поток рассеянной энергии,  $S_{scat} = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*]$ , нужно проинтегрировать (3.15) по объёму сферической частицы по  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}'$ . Выразив дипольный момент через плотность тока поляризации, можно написать

$$S_{flux} = \frac{1}{2} \int dV' dV \omega \mu \mu_0 \mathbf{J}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

Здесь следует помнить, что  $\mathbf{P}$  - дипольный момент индуцированного рамановского диполя. Вообще говоря, рамановское рассеяние - не когерентный процесс. Для того, чтобы это учесть, нужно брать от всех выражений среднее по ансамблю и рассматривать корреляторы вида [30]:

$$\langle \alpha(\mathbf{r}, \omega), \alpha(\mathbf{r}', \omega) \rangle \quad (3.17)$$

Для кремния длина фоновой корреляции мала (порядка 10нм), при этом интересующие нас кремниевые частицы, резонансы которых попадают в видимую область спектра, размеров около 200нм в диаметре, поэтому неплохим приближением будет рассмотрение рамановского сигнала как полностью некогерентного. Тогда можем положить

$$\langle \alpha(\mathbf{r}, \omega), \alpha(\mathbf{r}', \omega) \rangle = \alpha(\mathbf{r}', \omega) \alpha(\mathbf{r}, \omega) V^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.18)$$

Где  $V^*$  - некоторый нормировочный объем, необходимый для соблюдения размерностей. Это снимает интегрирование по  $V'$  и итоговое выражение для потока

$$S_{scat} = \frac{1}{2} \int dV V^* \omega \mu \mu_0 \mathbf{J}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

Тем не менее, для теоретических исследований представляет интерес также и полностью когерентная ситуация, тогда

$$\langle \alpha(\mathbf{r}, \omega), \alpha(\mathbf{r}', \omega) \rangle = \alpha(\mathbf{r}', \omega) \alpha(\mathbf{r}, \omega), \quad (3.20)$$

$$S_{scat} = \frac{1}{2} \int dV dV' \omega \mu \mu_0 \mathbf{J}^*(\mathbf{r}') \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

### 3.1.1. Фактор Парселла

В статье Парселла [23] приведено выражение (1.8) для увеличения скорости спонтанной эмиссии  $\gamma$ . Однако можно получить выражение для  $\gamma$ , используя золотое правило Ферми, при этом частичная локальная плотность состояний будет выражена в терминах нормальных мод. Диадная функция Грина также представима в виде разложения по нормальным модам, и скорость спонтанной эмиссии для диполя, находящегося в неоднородном окружении, может быть выражена через её мнимую часть [29]:

$$\gamma = \frac{2\omega^2}{\hbar \epsilon_0 c^2} |\mathbf{P}(\mathbf{r})|^2 \left[ \mathbf{n}^* \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \mathbf{n} \right] \quad (3.22)$$

В частности, для диполя, находящегося в вакууме, выражение принимает вид:

$$\gamma_0 = \frac{\omega^3 |\mathbf{P}(\mathbf{r})|^2}{3\pi \hbar \epsilon_0 c^3} \quad (3.23)$$

Тогда фактор Парселла:

$$F_p(\mathbf{r}) = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{6\pi c}{\omega} \left[ \mathbf{n}^* \text{Im} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \mathbf{n} \right] \quad (3.24)$$

Таким образом, полная мощность, излучаемая одним диполем, помещенным внутрь сферы, выражается через фактор Парселла.

$$S_{scat} = \frac{\omega^4 \mu \mu_0}{12\pi c} F_p(\mathbf{r}) |\mathbf{P}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.25)$$

Для того, чтобы найти рамановский сигнал от всей сферы, нужно проинтегрировать по её объему. В некогеретном случае :

$$S_{scat} = \frac{1}{2} \int dV V \omega^3 \mu \mu_0 |\mathbb{P}(\mathbf{r})|^2 \frac{\omega}{6\pi c} F_p \quad (3.26)$$

$$S_{scat} = \int dV \frac{V^* \omega^4 \mu \mu_0}{12\pi c} F_p(\mathbf{r}) |\mathbb{P}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.27)$$

### 3.1.2. Функция Грина для диэлектрического шара

Для проведения расчетов необходимо знать мнимую часть функции Грина. Она, как и поля при рассеянии на сфере, может быть разложена по векторным сферическим гармоникам, в таком виде она приведена, например, в [31]. В соответствии с (3.16) нам нужна только часть функции Грина, для которой и обе координаты  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  находятся внутри сферы:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{(22)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{ik_2}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \\ &\cdot \left( \mathbf{M}_{\varepsilon mn}(k_2) \otimes \left[ \mathbf{M}'_{\varepsilon mn}(k_2) + c_n^{(2)} \mathbf{M}'_{\varepsilon mn}(k_2) \right] + \mathbf{N}_{\varepsilon mn}(k_2) \otimes \left[ \mathbf{N}'_{\varepsilon mn}(k_2) + d_n^{(2)} \mathbf{N}'_{\varepsilon mn}(k_2) \right] \right) \\ & \quad r < r' \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{(22)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r}{k^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{ik_2}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \\ &\cdot \left( \left[ \mathbf{M}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_2) + c_n^{(2)} \mathbf{M}_{\varepsilon mn}(k_2) \right] \otimes \mathbf{M}'_{\varepsilon mn}(k_2) + \left[ \mathbf{N}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_2) + d_n^{(2)} \mathbf{N}_{\varepsilon mn}(k_2) \right] \otimes \mathbf{N}'_{\varepsilon mn}(k_2) \right) \\ & \quad r \geq r' \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} c_n^{(2)} &= \frac{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)} \\ d_n^{(2)} &= \frac{n^2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) n^2} \end{aligned}$$

Можно заметить, что функция Грина состоит из "вакуумного" слагаемого, которое не содержит коэффициенты  $c_n^{(2)}$  и  $d_n^{(2)}$ , а так же "рассеянной" части, зависящей от них. Эта часть ведет себя резонансным образом, а положение резонансов совпадает с положением резонансов из теории Ми.

### 3.1.3. Тензор рамановской поляризуемости

Индукцированный рамановский дипольный момент  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ , который присутствует в формулах (3.15), (3.25) и др. согласно (1.6) может быть выражен через напряженность электрического поля в точке  $\mathbf{r}$  с помощью тензора рамановской поляризуемости.

Согласно [20], компоненты тензора рамановской поляризуемости для трех фононных мод пропорциональны тензорам:

$$R_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Они определяются из теории представлений исходя из того, что в группе  $O_h$  векторы поля и поляризации в (1.6) преобразуются по представлению  $F_2$ , а фононы - по  $F_{2g}$ , симметричному относительно центра инверсии[20, 21].

Поскольку все расчеты выполняются в сферической системе координат  $(r, \theta, \phi)$ , нужно перевести компоненты тензора. Используем

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \mathbf{y} \sin(\theta) \sin(\phi) + \mathbf{z} \cos(\theta) \\ \theta &= \mathbf{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \mathbf{y} \cos(\theta) \sin(\phi) - \mathbf{z} \sin(\theta) \\ \phi &= -\mathbf{x} \sin(\phi) + \mathbf{y} \cos(\phi) \end{aligned} \tag{3.30}$$

Таким образом, для произвольной компоненты вектора  $\mathbf{B}$ :  $(B_r, B_\theta, B_\phi) = (B_x, B_y, B_z) C$ , где

$$C = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \tag{3.31}$$

$$C^{-1} = C^T$$

$$\det C = 1$$

А для тензора:

$$R_{\alpha}^{r\theta\phi} = C^T R_{\alpha}^{xyz} C \quad (3.32)$$

В силу, того, что рамановский тензор симметричен, это аналогично

$$R_{\alpha}^{r\theta\phi} = C R_{\alpha}^{xyz} C^T \quad (3.33)$$

Получим:

$$\begin{aligned} R_z &= \begin{pmatrix} \sin^2(\theta) \sin(2\phi) & 0.5 \sin(2\phi) \sin(2\theta) & \sin(\theta) \cos(2\phi) \\ 0.5 \sin(2\phi) \sin(2\theta) & \cos^2(\theta) \sin(2\phi) & \cos(\theta) \cos(2\phi) \\ \sin(\theta) \cos(2\phi) & \cos(\theta) \cos(2\phi) & -\sin(2\phi) \end{pmatrix} \\ R_x &= \begin{pmatrix} \sin(2\theta) \sin(\phi) & \cos(2\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) \\ \cos(2\theta) \sin(\phi) & -\sin(2\theta) \sin(\phi) & -\sin(\theta) \cos(\phi) \\ \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\theta) \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \\ R_y &= \begin{pmatrix} \sin(2\theta) \cos(\phi) & \cos(\phi) \cos(2\theta) & -\cos(\theta) \sin(\phi) \\ \cos(\phi) \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) \\ -\cos(\theta) \sin(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.34)$$

### 3.2. Расчеты и результаты.

Для расчета рамановского сигнала от диэлектрической сферы в вакууме используется формула (3.19) для некогерентного случая и (3.21) для когерентного, подставляем функцию Грина в соответствии с (3.28),(3.29), рамановскую поляризацию находим по формуле (1.3), где  $\alpha$  - одна из компонент рамановского тензора в сферических координатах(3.34). а поле внутри частицы найдено из теории Ми. Для удобства считается, что сфера представляет собой монокристалл, и базисные векторы элементарной ячейки сонаправлены с осями исходной декартовой системы координат. Для того, чтобы получить полный рамановский сигнал, необходимо сложить интенсивности, получившиеся при рассеянии на каждом из трех фононов  $R_x, R_y, R_z$ .

На основе полученных выражений (3.19),(3.21) мы провели моделирование спектров рамановского рассеяния света кремневыми наночастицами. Все аналитические



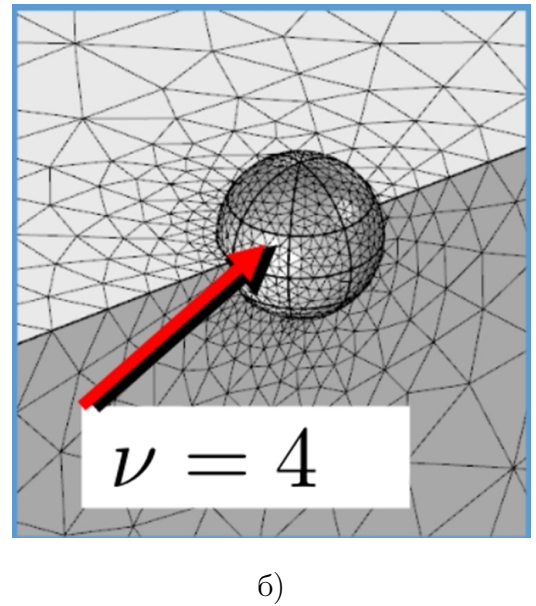
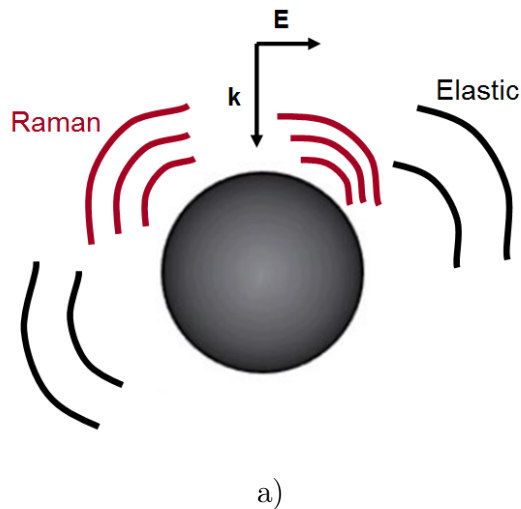


Рис. 3.2. а) Схема задачи. Радиус частицы  $a = 60$  нм, показатель преломления  $\nu = 4$  б) Численное моделирование

расчеты бы ли выполнены с помощью программного пакета MATLAB. Параметры частицы такие же, как и указаны выше для упругого рассеяния.

Для проверки построенной теоретической модели мы воспользовались результатами численного моделирования в среде COMSOL. При исследованиях мы рассматривали два различных частных предельных случая:

- Полностью **когерентный** рамановский сигнал. В этом случае мы подразумеваем, что рамановское рассеяние является пространственно когерентным по объему частицы. Этот случай хоть и не является физическим, но хорошо иллюстрирует картину рассеяния. В этом случае справедливы выражения (3.20), (3.21).
- Полностью **некогерентный** рамановский сигнал. В этом случае предполагается нулевая длина фоновой корреляции и справедливы выражения (3.18), (3.27).

Для частных случаев - полностью некогерентного (рис.3.5)

и полностью когерентного (рис. 3.3) при сравнении результатов численных расчетов с аналитическими для ускорения расчетов рассматривалась только одна фоновая мода, описываемая тензором  $R_x$ .

### 3.2.1. Когерентное рассеяние

Результаты расчетов интенсивности излучения когерентного рамановского сигнала приведены на рис.3.3, сплошная линия - аналитический сигнал, а пунктирная - сигнал, полученный при помощи численного моделирования. Можно видеть, что как и в

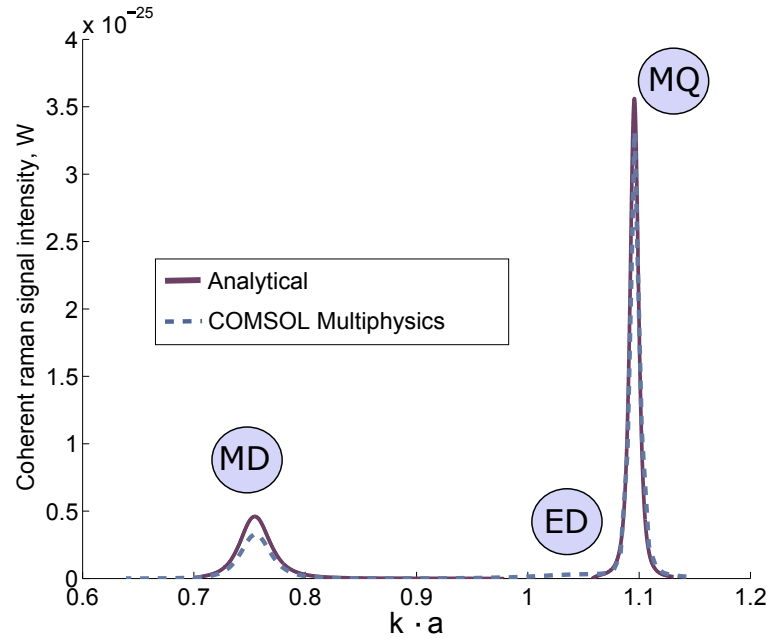


Рис. 3.3. Теоретически рассчитанный когерентный сигнал, сравнение аналитического спектра и полученного с помощью COMSOL Multiphysics. Радиус частицы  $a = 60$  нм, показатель преломления  $\nu = 4$

спектре плотности энергии (рис. 2.3) внутри сферы, от которой зависит рамановский сигнал, электрический дипольный резонанс проявляется слабо по сравнению с магнитными дипольным и квадрупольным резонансами. Однако этот эффект более выражен, поскольку согласно (3.21) в усиление дополнительный вклад вносит мнимая часть функции Грина, имеющая такой же резонансный характер. Незначительные отличия аналитических и численных результатов могут быть связаны с погрешностью вычислений, связанной с разбиением при численных методах COMSOL, а также возникающей при интегрировании (3.21).

### 3.2.2. Некогерентное рассеяние

Результаты расчетов интенсивности излучения когерентного рамановского сигнала приведены на рис.3.5, сплошная линия - аналитический сигнал, а пунктирная - сигнал,

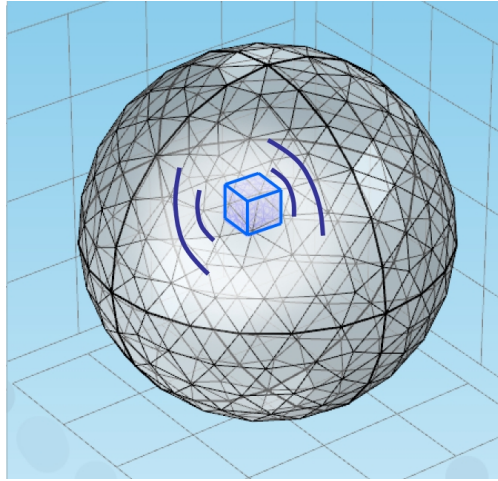


Рис. 3.4. Домен, излучающий рамановский сигнал

полученный при помощи численного моделирования. Видно, что картина очень схожа с когерентным сигналом, что позволяет в похожих случаях моделировать рамановский сигнал как когерентный, поскольку часто это бывает удобнее с точки зрения расчетов. Дополнительное усиление магнитного квадрупольного резонанса и магнитного дипольного резонансов обусловлено фактором Парселла (3.27).

Для численного анализа некогерентного рассеяния в среде COMSOL Multiphysics мы использовали следующую процедуру: применялось разбиение сферы на малые домены (рис. 3.4) интенсивности излучения которых впоследствии складывались. Важно подчеркнуть, что для корректного сравнения численных и аналитических результатов рамановская поляризуемость каждого домена должны быть отнормирована на корень из объема  $\sqrt{V}$  этого домена. В противном случае при уменьшении размера домена в рамках такой классической модели интенсивность рамановского сигнала будет стремиться к нулю с увеличением разбиения. После нормировки поляризуемости при  $V \rightarrow 0$  интенсивность не убывает, а стремится к определенному значению как показано на рис.3.6, которое совпадает со значением, рассчитанным по формуле (3.19). В некогерентном случае дополнительная погрешность связана с ненулевым размером доменов.

Также были получены диаграммы направленности для когерентного и некогерентного рамановского сигнала (рис. 3.7). С уменьшением корреляции диаграмма расплывается и приближается к изотропной.

Стоит заметить, что для кремниевых частиц (см. комментарий) дисперсия хоть

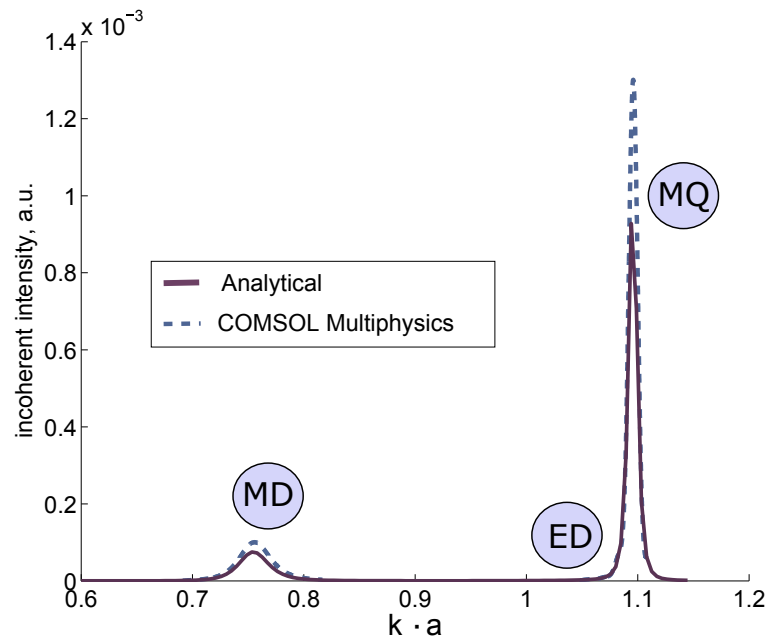


Рис. 3.5. Теоретически рассчитанный некогерентный сигнал, сравнение аналитического спектра и полученного с помощью COMSOL Multiphysics. Радиус частицы  $a = 60$  нм, показатель преломления  $\nu = 4$

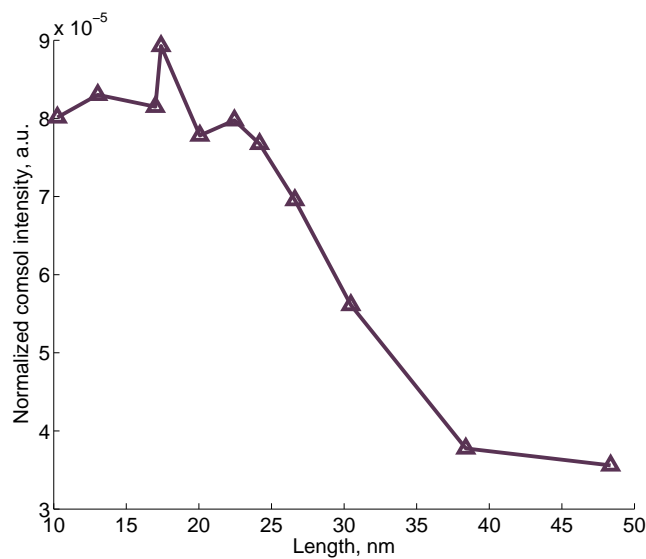


Рис. 3.6. Сходимость метода расчета некогерентного сигнала в COMSOL. Интенсивность рамановского сигнала на частоте магнитного дипольного резонанса. По оси  $x$  отложена величина  $\sqrt[3]{V}$ .

и сказывается на рамановском сигнале, тем не менее, магнитный квадрупольный резонанс, который не виден в упругом рассеянии из-за поглощения (рис. 2.5), в рамановском

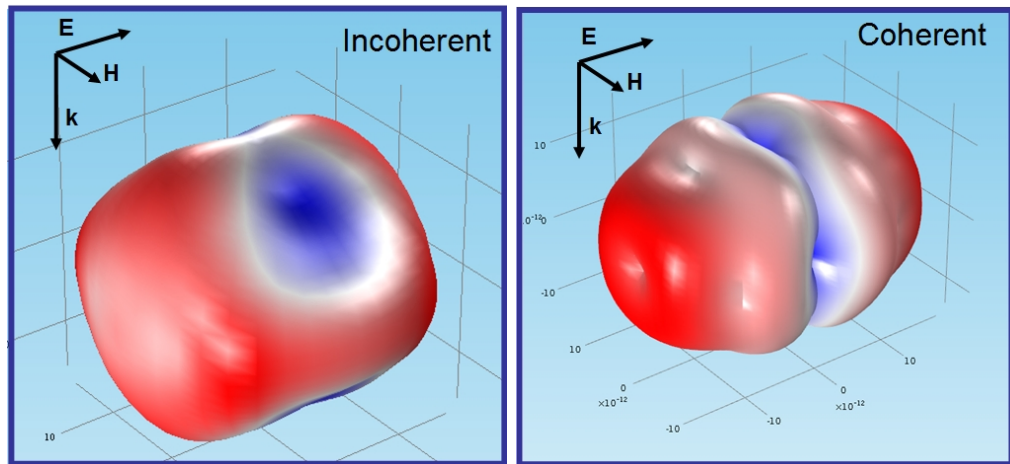


Рис. 3.7. Диаграммы направленности для некогерентного и когерентного неупругого рассеяния для магнитного квадрупольного резонанса. Радиус частицы  $a = 60$  нм, показатель преломления  $\nu = 4$

сигнале (рис. 3.8) отчетливо различим. Это, отчасти, связано с тем, что симметрия рамановского сигнала отлична от симметрии возбуждающего поля. Так, согласно (2.10), в разложении полей в заданной системе координат присутствуют только сферические гармоники, для которых  $m = 1$ . Однако источники рамановского сигнала распределены по объему частицы и за счет этого возбуждают все моды, которые в ней есть. Таким образом, рамановский сигнал выходит из частицы, и позволяет наблюдать темные моды. Помимо этого, за счет дополнительного усиления из-за эффекта Парселла, добротность магнитного дипольного резонанса возрастает по сравнению с упругим рассеянием (рис. 3.9).

- **Комментарий:** Рамановский сдвиг в кремнии достаточно мал:  $520 \text{ см}^{-1}$ , поэтому в расчетах он не учитывался, кроме спектра, приведенного на рис. 3.8 б). Заметим, что если его учитывать, для более добротного магнитного квадрупольного резонанса появляется расщепление как на рис. 3.8 б) в связи с тем, что усиление за счет увеличения возбуждающего поля происходит на частоте возбуждающего поля, а усиление за счет фактора Парселла происходит на сдвинутой частоте. По той же причине сдвиг сказывается на интенсивности пиков. На добротности магнитного дипольного резонанса рамановский сдвиг не сказывается.

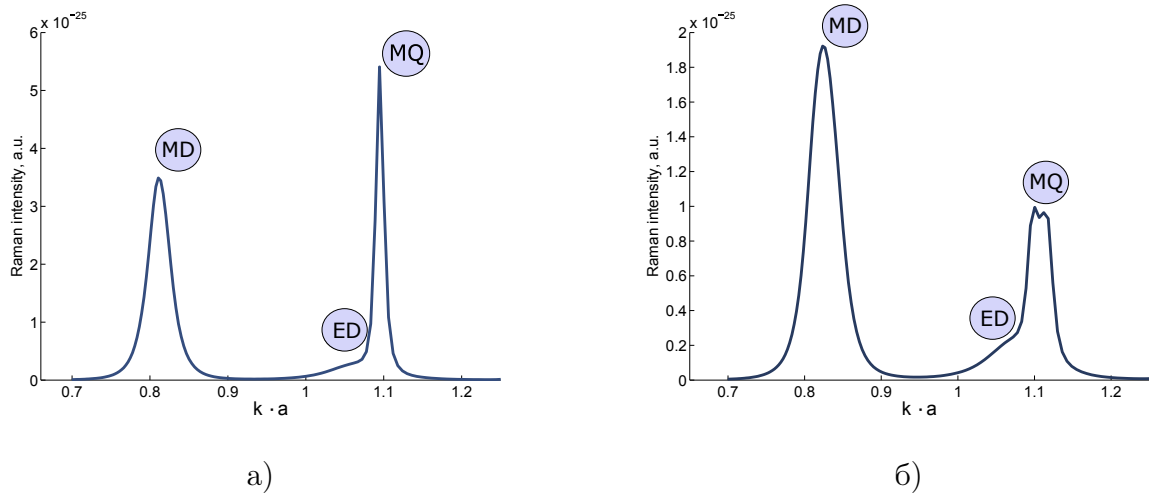


Рис. 3.8. Спектр неупругого рассеяния кремниевой частицей радиусом 100нм. а) Без учета рамановского сдвига б) С учетом рамановского сдвига

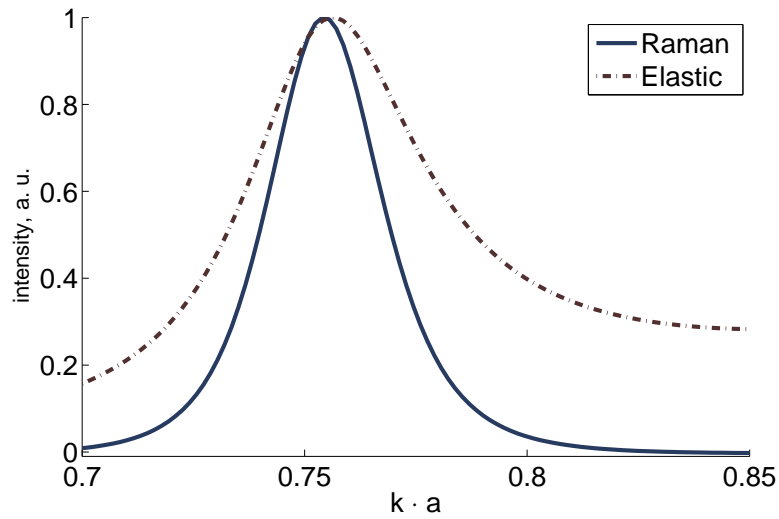


Рис. 3.9. Нормированные сигналы упругого и неупругого рассеяния на магнитном дипольном резонансе. Радиус частицы  $a = 60$  нм, показатель преломления  $\nu = 4$

## Заключение

В работе было проведено теоретическое исследование процессов, происходящих при неупругом рассеянии света сферической кремниевой наночастицей. Показано, что интенсивность рамановской линии кремния  $520\text{ см}^{-1}$  резонансно зависит от частоты накачки и определяется резонансными модами наночастицы. В том числе в усиление рамановского рассеяния дают вклад квадрупольные моды, которые подавлены в спектре упругого рассеяния, что позволяет использовать методы неупругого рассеяния для спектроскопии темных мод диэлектрических резонаторов. В работе также показано, что интенсивность рамановского сигнала оказывается усиленной за счет эффекта Парселла, что приводит к более острой спектральной зависимости рамановского рассеяния по сравнению с упругим рассеянием света. Для проверки аналитических результатов был предложен подход, основанный на методах численного моделирования, позволяющий моделировать спектр некогерентного рассеяния света наноструктурами. Данный подход показал хорошее согласие с аналитическими результатами, что позволяет использовать его и в тех случаях, когда аналитическое описание затруднено.

## Литература

1. Liu Y., Zhang X. Metamaterials: a new frontier of science and technology // Chem. Soc. Rev. — 2011. — Vol. 40. — P. 2494–2507. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00184H>.
2. V.G.Veselago. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$  // Sov. Phys. Usp. — 1967. — Vol. 92. — P. 517–526.
3. R. A. Shelby D.R. Smith S. S. Experimental verification of a negative index of refraction // Science. — 2001. — Vol. 292. — P. 77–79.
4. Soukoulis C. M., Wegener M. Past Achievements and Future Challenges in 3D Photonic Metamaterials. — 2011. — P. 1–18. — 1109.0084.
5. Dielectric metamaterials based on electric and magnetic resonances of silicon carbide particles / Jon A. Schuller, Rashid Zia, Thomas Taubner, Mark L. Brongersma // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99, no. 10. — P. 1–4.
6. Jahani S., Jacob Z. All-dielectric metamaterials // Nature Nanotechnology. — 2016. — Vol. 11, no. 1. — P. 23–36. — URL: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2015.304>.
7. Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics / Alexander Krasnok, Sergey Makarov, Mikhail Petrov et al. // Proc. SPIE. — 2015. — Vol. 9502. — P. 950203. — 1503.0885.
8. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. — 1983. — Vol. 1. — P. xiv, 530 p. — ISBN: 978-0-471-29340-8. — URL: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1983uaz..rept.....B>.
9. Green M. A., Keevers M. J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 1995. — Vol. 3, no. 3. — P. 189–192. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.4670030303> \n <http://doi.wiley.com/10.1002/pip.4670030303>.
10. Magnetic light / Arseniy I. Kuznetsov, Andrey E. Miroshnichenko, Yuan Hsing Fu et al. // Scientific Reports. — 2012. — Vol. 2. — P. 1–6. — 1205.1610.
11. Zhao Q., Zhou J., Zhang F., Lippens D. Mie resonance-based dielectric metamaterials. — 2009.



12. Ahmadi A., Mosallaei H. Physical configuration and performance modeling of all-dielectric metamaterials // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 77, no. 4.
13. High-Efficiency Dielectric Huygens' Surfaces / Manuel Decker, Isabelle Staude, Matthias Falkner et al. // *Advanced Optical Materials*. — 2015. — Vol. 3, no. 6. — P. 813–820. — 1405.5038.
14. Experimental demonstration of a broadband all-dielectric metamaterial perfect reflector / Parikshit Moitra, Brian A. Slovick, Zhi Gang Yu et al. // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, no. 17.
15. Spinelli P., Verschuuren M. a., Polman a. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. // *Nature communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 692. — URL: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3338005&tool=pmcentrez&rendertype=ab>
16. Optical response features of Si-nanoparticle arrays / Andrey B. Evlyukhin, Carsten Reinhardt, Andreas Seidel et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2010. — Vol. 82, no. 4. — P. 1–12.
17. Miroshnichenko A. E. All-dielectric optical nanoantennas // *IEEE Antennas and Propagation Society, AP-S International Symposium (Digest)*. — 2015. — Vol. 2015-October, no. 18. — P. 601–602. — arXiv:1206.5597v1.
18. Resonant transmission of light in chains of high-index dielectric particles / Roman S. Savelev, Dmitry S. Filonov, Mihail I. Petrov et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2015. — Vol. 92, no. 15. — arXiv:1508.02208v1.
19. Bending of electromagnetic waves in all-dielectric particle array waveguides / Roman S. Savelev, Dmitry S. Filonov, Polina V. Kapitanova et al. // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105, no. 18. — P. 0–4.
20. Sushinsky M. *Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya molecul i kristallov*. — Russia : Nauka, 1969.
21. Yu P. Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. — 2010. — Vol. 1. — P. 793. — ISBN: 978-3-642-00709-5. — arXiv:1011.1669v3.

22. Micro-Raman measurements of bending stresses in micromachined silicon flexures / V. T. Srikar, Anna K. Swan, M. Selim et al. // *Journal of Microelectromechanical Systems*. — 2003. — Vol. 12, no. 6. — P. 779–787.
23. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. — 1946. — URL: <http://www.citeulike.org/group/2870/article/2154423>.
24. Vahala K. J. Optical microcavities. // *Nature*. — 2003. — Vol. 424, no. 6950. — P. 839–846.
25. Koenderink A. F. On the use of Purcell factors for plasmon antennas // *Optics Letters*. — 2010. — Vol. 35, no. 24. — P. 4208–4210. — 1007.1074.
26. Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators / C. Sauvan, J. P. Hugonin, I. S. Maksymov, P. Lalanne // *Physical Review Letters*. — 2013. — Vol. 110, no. 23. — P. 1–5. — 1304.8110.
27. Zambrana-Puyalto X., Bonod N. Purcell factor of spherical Mie resonators // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2015. — Vol. 91, no. 19. — 1501.07452.
28. Hergert W., Wriedt T. The Mie Theory // *The Mie Theory: Basics and Applications*. — 2012. — P. 53–71. — arXiv:1011.1669v3.
29. Novotny L., Hecht B. *Principles of Nano-Optics*.
30. Theory of Spatial Coherence in Near-Field Raman Scattering / Luiz Gustavo Cançado, Ryan Beams, Ado Jorio, Lukas Novotny. — 2014. — Vol. 031054. — P. 1–14.
31. Mason V. B. The electromagnetic radiation from simple sources in the presence of a homogeneous dielectric sphere : Ph. D. thesis / V. Bradford Mason.

## Приложение А

### Тезисы конференций

- The 17th Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics, November 23 – 27, 2015, St. Petersburg, Russia: “Investigation of Raman scattering from silicon nanostructures”( «Исследование комбинационного рассеяния в кремниевых наноструктурах»)

- The annual International Winter School on Semiconductor Physics, February 26 – March 1, 2016, Zelenogorsk, Russia “Raman scattering from silicon nanoparticles with magnetic and electric resonances” («Рамановское рассеяние в кремниевых наночастицах, обладающих магнитным и электрическим резонансами»)

- Победа в программе "УМНИК в Санкт-Петербурге 2016