

Эффект “инверсии” рассеивающей среды в слоях плотнупакованных наночастиц диоксида титана

Д. А. Зимняков^{+,*}, С. А. Ювченко⁺, Дж. С. Сина⁺, О. В. Ушакова⁺

⁺Саратовский государственный технический университет им. Гагарина, 410054 Саратов, Россия

^{*}Институт проблем точной механики и управления РАН, 410028 Саратов, Россия

Поступила в редакцию 26 июля 2013 г.

Исследованы особенности поведения диффузного пропускания слоев плотнупакованных наночастиц диоксида титана в видимой и ближней ИК-областях спектра при возрастании объемной доли f частиц в слое. Установлено, что для слоев более мелких частиц (порядка 25 нм) с относительно малыми значениями объемной доли (0.20–0.25) возрастание f сопровождается ожидаемым уменьшением диффузного пропускания. В то же время для слоев крупных частиц (порядка 100 нм) со значениями объемной доли 0.45–0.50 рост f приводит к значительному увеличению пропускания. Предложена интерпретация подобного явления на основе представлений об инверсных рассеивающих системах, в которых основными рассеивающими центрами являются не частицы TiO_2 в воздушной матрице, а воздушные нанополости в TiO_2 -матрице.

DOI: 10.7868/S0370274X13180045

Явления, контролирующие распространение электромагнитных волн оптического диапазона в микро- и наноструктурированных неупорядоченных дисперсных средах с высокой плотностью упаковки рассеивающих центров, активно исследуются на протяжении последних трех десятилетий. В период с середины восьмидесятых годов прошлого века до начала двухтысячных годов прошлого века интерес к ним был в значительной степени обусловлен гипотетической возможностью реализации эффекта локализации света в случайно-неоднородных средах [1], являющегося классическим аналогом квантовомеханического явления андерсоновской локализации электронов в аморфных проводниках [2]. Условие перехода от распространяющихся мод электромагнитного поля в среде к локализованным модам аналогично критерию Иоффе–Регеля [3]. Оно имеет вид $kl^* \leq 1$, где k – волновое число излучения, l^* – транспортная длина распространения излучения в среде [4], определяемая масштабом, на котором происходит преобразование направленного светового пучка в диффузное излучение. Несмотря на значительные усилия (см., например, [5–8]) по достижению порога локализации в дисперсных системах с субмикронными значениями l^* , немногочисленные сообщения об экспериментальном наблюдении особенностей, характерных для локализованных состояний света в среде (например, экспоненциальное убывание пропускания слоя среды при возрастании толщины), встречали обоснованную критику (в частности, экспоненциальное

убывание пропускания может быть также обусловлено тривиальным поглощением среды, связанным с недостаточно хорошо удаленными примесями [9]).

Сложности в экспериментальном достижении значений $l^* \leq 1/k$ даже в случае дисперсных систем на основе частиц с чрезвычайно высокой эффективностью рассеяния обусловлены прежде всего немонотонным поведением транспортной длины при возрастании объемной доли f рассеивателей в среде. Значение l^* сначала уменьшается с ростом f , достигает некоторого минимального значения, а затем увеличивается, что обусловлено влиянием частичной коррелированности взаимных положений рассеивателей при высоких плотностях упаковки [10].

С начала двухтысячных годов по настоящее время активно исследуются другие явления, возникающие при распространении света в плотнупакованных дисперсных средах, обусловленные особенностями поведения их транспортных параметров (в том числе транспортной длины для пассивных сред, а также транспортной длины и длины усиления излучения для активных сред, являющихся генераторами и усилителями лазерного излучения [11, 12]). К числу подобных явлений относятся, например, влияние частоты излучения на транспортные параметры сильно рассеивающих сред [13] и супердиффузия света в системах Леви [14].

При анализе транспортных характеристик случайно-неоднородной среды весьма часто приме-

няется модель дискретных рассеивающих центров с действительным или комплексным относительным показателем преломления m , погруженных в однородную матрицу. Следует отметить, что при высоких плотностях упаковки частиц может быть рассмотрена модель “инверсной” среды, в которой роль матрицы играет материал рассеивающих центров, а рассеивателями являются полости между частицами с показателем преломления $\tilde{m} = 1/m < 1$ (здесь речь идет о непоглощающих средах). Оценки эффективности рассеяния Q_{sca} [15] для изолированных равновеликих сферических рассеивающих центров с показателями преломления m и \tilde{m} в однородной непоглощающей среде показывают, что в режиме рассеяния Ми (рассеивающие частицы, сопоставимые по размеру с длиной волны) $Q_{sca}(\tilde{m}) < Q_{sca}(m)$, в то время как для релеевских частиц $Q_{sca}(\tilde{m}) \gg Q_{sca}(m)$. Данный эффект обусловлен сильной зависимостью фактора эффективности рассеяния малых частиц, для которых справедливо электростатическое приближение [15], от дифракционного параметра $x = 2\pi a/\lambda$, где a – радиус частицы, λ – длина волны в матричной среде. Для релеевских частиц [15]

$$Q_{sca} \approx x^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2. \quad (1)$$

Можно показать, что

$$K(m) = \frac{Q_{sca}(\tilde{m})}{Q_{sca}(m)} \approx m^4 \left(\frac{m^2 + 2}{2m^2 + 1} \right)^2. \quad (2)$$

Для рассеивающих систем из наноразмерных частиц с достаточно большими значениями m величина K может быть очень велика. Поведение транспортных характеристик “прямой” и “инверсной” систем при возрастании f должно существенно различаться. Это должно проявляться, например, в различном поведении коэффициента пропускания T слоя среды при изменении f . Нам не известны какие-либо литературные данные о непосредственных исследованиях перехода от “прямого” к “инверсному” режиму распространения света при возрастании f в плотноупакованных средах.

В экспериментах по исследованию спектров пропускания слоев полидисперсных наночастиц диоксида титана с диаметрами менее 25 нм и менее 100 нм установлено, что незначительное уменьшение толщины слоев, сопровождающееся ростом объемной доли частиц в слое, приводит к различным тенденциям в поведении пропускания слоев для двух исследуемых систем. Для слоев частиц со средним размером ме-

нее 25 нм, характеризующихся меньшими значениями f , пропускание T слоев незначительно уменьшается, в то время как для слоев частиц с размером менее 100 нм с большими значениями f оно существенно возрастает. В работе представлена интерпретация этой особенности с использованием представлений о “прямых” и “инверсных” рассеивающих системах.

В качестве основы для приготовления исследуемых образцов использовались полидисперсные нанопорошки TiO₂ (# 1, Aldrich 637254, средний размер частиц менее 25 нм; # 2, Aldrich 634662, средний размер частиц менее 100 нм). Волнометрические тесты показали, что исходные значения насыщенной плотности составляли 0.293 ± 0.005 г/см³ для нанопорошка # 1 и 0.520 ± 0.006 г/см³ для порошка # 2. Это позволяет оценить исходные величины объемной доли твердой фазы f как, соответственно, 0.075 ± 0.001 и 0.133 ± 0.002 . Сопоставление полученной величины насыщенной плотности с паспортным значением для продукта Aldrich 637254 (0.04 – 0.06 г/см³) позволяет предположить существование в исходных материалах значительного количества агрегатов частиц со средним размером, существенно превышающим паспортные значения. В ходе изготовления образцов объема нанопорошков, равные 0.15 см³, располагались ровным слоем толщиной от 0.6 до 1.0 мм на стеклянной подложке и накрывались сверху другой стеклянной подложкой. Затем полученная сэндвич-структура равномерно сжималась до толщины порядка 250 – 300 мкм. Толщина слоя контролировалась фторопластовыми прокладками. Используемая технология позволяла получать образцы в форме плоского слоя (разнотолщинность в пределах анализируемого участка не более 3 – 4 мкм), допускающие возможность дополнительного сжатия на 10 – 30 мкм. Оценки значений f для приготовленных образцов давали величины порядка 0.20 – 0.25 для нанопорошка # 1 и 0.45 – 0.50 для порошка # 2.

Регистрация спектров диффузного пропускания образцов производилась с помощью спектрометра Ocean Optics QE 65000 с интегрирующей сферой (Thorlabs IS236A-4). Доставка излучения от сферы к спектрометру осуществлялась с помощью волоконно-оптического кабеля Ocean Optics P200-2-VIS-NIR. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа с коллиматором. Образцы располагались непосредственно у входного порта интегрирующей сферы диаметром 12.7 мм. Используемая геометрия эксперимента позволяла в значительной степени снизить влияние краевых эффектов и локальных неоднородностей структуры образца на результаты измерений. На рис. 1 приве-

дены примеры спектров диффузного пропускания исследуемых образцов до (1, 3) и после (2, 4) сжатия,

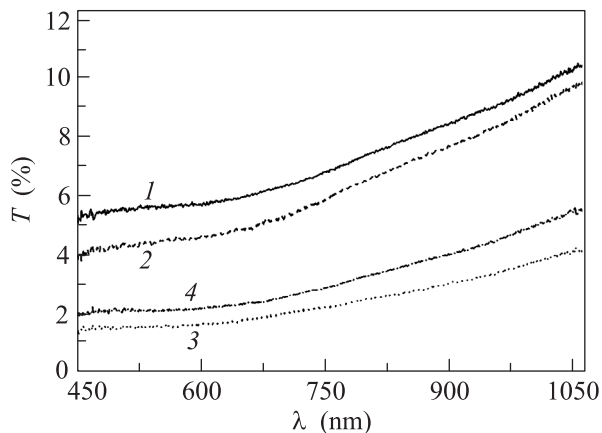


Рис. 1. Спектры диффузного пропускания слоев плотноупакованных частиц диоксида титана: 1 – нанопорошок # 1, исходный образец ($L = 270 \pm 1$ мкм); 2 – нанопорошок # 1 после сжатия ($L = 263 \pm 1$ мкм); 3 – нанопорошок # 2, исходный образец ($L = 320 \pm 1$ мкм); 4 – нанопорошок # 2 после сжатия ($L = 305 \pm 1$ мкм)

иллюстрирующие различные тенденции в поведении T при возрастании f для двух исследуемых систем. Для всех спектров характерно существенное возрастание T в длинноволновой области, обусловленное уменьшением фактора эффективности рассеяния частиц с ростом длины волны.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим влияние объемной доли рассеивающих центров в среде на ее транспортные параметры (транспортную длину l^* и эффективный показатель преломления n_{ef}), определяющие диффузное пропускание T . Для диффузионного режима распространения излучения в слое толщиной L с пренебрежимо малым поглощением справедливо следующее выражение (см., например, [16]):

$$\frac{1}{T} = L \frac{1}{l^*(1+z_1)} + \frac{z_1+z_2}{1+z_1}, \quad (3)$$

где z_1, z_2 – коэффициенты, определяемые граничными условиями для уравнения диффузии излучения. Величины z_1, z_2 зависят от отражательных способностей $R_{1,2}$ границ раздела слой – однородная среда [17]:

$$z_{1,2} = \frac{2}{3} \frac{1+R_{1,2}}{1-R_{1,2}}. \quad (4)$$

Значения $R_{1,2}$ определяются отношениями эффективного показателя преломления слоя и показателей преломления граничащей со слоем среды

и могут быть вычислены как $R_{1,2} = (3C_2^{1,2} + 2C_1^{1,2}) / (3C_2^{1,2} - 2C_1^{1,2} + 2)$, где

$$C_1^{1,2} = \int_0^{\pi/2} R_{1,2}(\theta) \sin \theta \cos \theta d\theta,$$

$$C_2^{1,2} = \int_{-\pi/2}^0 R_{1,2}(\theta) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta,$$

а величина $R_{1,2}(\theta)$ равна френелевскому коэффициенту отражения для неполяризованного светового пучка, падающего под углом θ на границу раздела [17]. В нашем случае $z_1 = z_2 = z$, где z определяется отношением n_{ef} к показателю преломления стеклянных подложек, ограничивающих слой. На рис. 2 представлена зависимость $z = f(n_{\text{ef}})$ для рассматри-

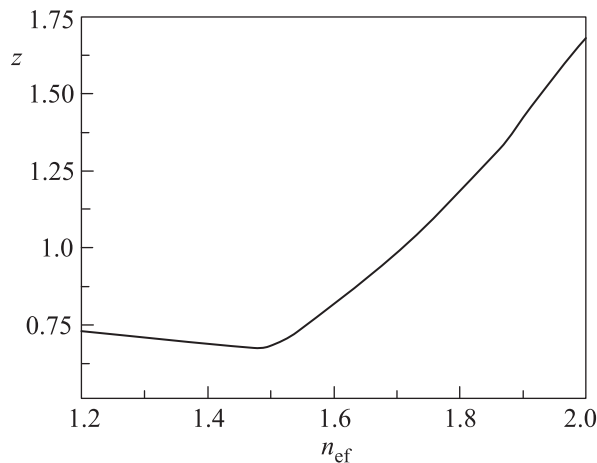


Рис. 2. Зависимость параметра z от эффективного показателя преломления рассеивающего слоя

ваемого случая. Таким образом, коэффициент пропускания слоя в диффузионном приближении равен

$$T = \frac{l^*(1+z)}{L+2zl^*}. \quad (5)$$

Отметим, что возрастание l^* при $L \gg l^*$ естественным образом приводит к росту пропускания слоя. Влияние n_{ef} на T не столь очевидно. Выражение (5) показывает, что при фиксированном значении $l^* \ll L$ значение T увеличивается с ростом z (минимальное значение равно $2/3$).

Для анализа влияния плотности упаковки рассеивающих центров и их характерного размера на l^* и n_{ef} была применена модификация модели эффективной среды, основанная на критерии минимизации амплитуды рассеяния вперед для пробного рассеивающего центра, погружаемого в однородную эффек-

тивную среду с комплексным показателем преломления. В качестве пробного центра рассматривается сферическая частица в оболочке (диэлектрическая функция частицы соответствует диэлектрической функции реальных рассеивателей, а диэлектрическая функция оболочки – диэлектрической функции матричной среды). Толщина оболочки определяется объемной долей рассеивателей. Комплексный показатель преломления эффективной среды изменяется с помощью рекурсивной процедуры до достижения минимального значения амплитуды рассеяния вперед для пробного рассеивателя при падении на него плоской световой волны. Действительная часть найденного показателя преломления эффективной среды определяет n_{ef} реальной среды. Длина рассеяния l [4] излучения в слое определяется мнимой частью показателя преломления. По найденным l и n_{ef} с помощью аналогичной процедуры определяется транспортная длина l^* . Данный подход, впервые рассмотренный в [18], позволяет учитывать ряд факторов, влияющих на транспортные параметры сред с большими значениями f . Он был успешно применен для расчета характеристик плотноупакованных дисперсных систем [19].

На рис. 3 и 4 приведены семейства кривых $l^* = f(n_{ef})$ для “прямой” (частицы TiO_2 в воздушной

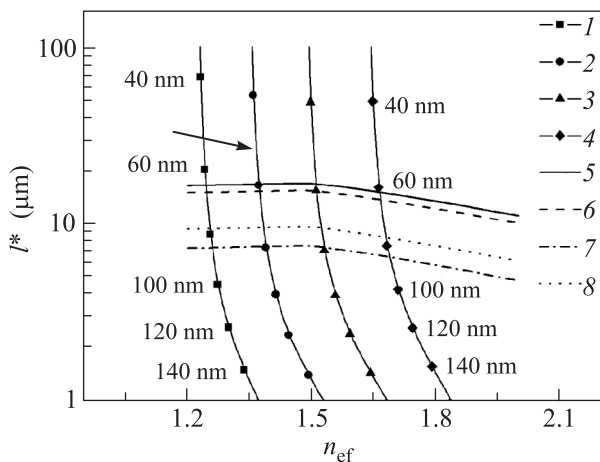


Рис. 3. Зависимости $l^* = f(n_{ef})$ для “прямых” дисперсных систем с различными f и \tilde{a} , рассчитанные с использованием модели эффективной среды (1–4) и по измеренным значениям диффузного пропускания при $\lambda_0 = 1000$ нм (5–8) для образцов 1–4 (рис. 1): 1 – $f = 0.2$, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 0.5, 5 – для образца 1, 6 – 2, 7 – 3, 8 – 4

матрице) и “инверсной” (воздушные пустоты в TiO_2 -матрице) рассеивающих систем при $\lambda = 1000$ нм, соответствующие различным значениям характерных

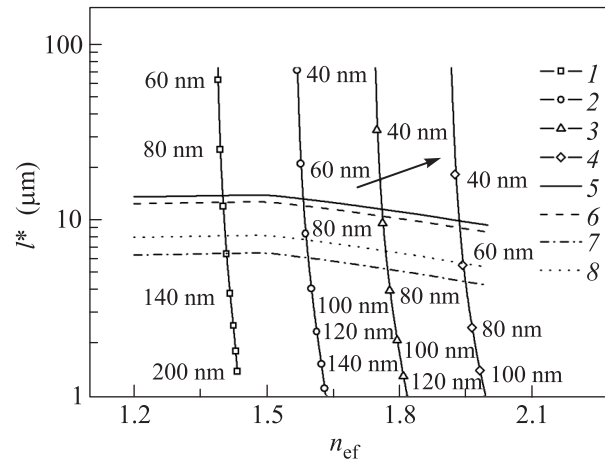


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, для “инверсных” дисперсных систем: 1 – $f' = 0.8$, 2 – 0.7, 3 – 0.6, 4 – 0.5

размеров рассеивающих центров и f (результаты расчетов с использованием описанной модели). Значение показателя преломления для TiO_2 установлено равным 2.75 в соответствии с данными, заимствованными из [20]. Интервал значений объемной доли выбран таким образом, чтобы он перекрывал значения f для используемых образцов. Здесь же представлены зависимости $l^* = \psi(n_{ef})$, соответствующие измеренным в эксперименте величинам T для $\lambda_0 = 1000$ нм (из выражения (5) следует, что T может быть получено при различных комбинациях l^* и $z = \varphi(n_{ef})$, которым соответствуют уникальные кривые в системе координат n_{ef}, l^*). Точка пересечения кривых $l^* = f(n_{ef})$ и $l^* = \psi(n_{ef})$ при заданном f позволяет оценить величины l^* , n_{ef} и характерного размера рассеивателей \tilde{a} .

Приведенные на рис. 3 и 4 зависимости позволяют интерпретировать поведение “прямой” и “инверсной” систем при возрастании или убывании f . Для “прямых” систем с относительно малыми значениями f (порядка 0.2) увеличение объемной доли рассеивателей сопровождается возрастанием n_{ef} . При этом n_{ef} остается меньше показателя преломления стеклянных подложек. Это приводит к уменьшению z . Одновременно при неизменном размере рассеивающих центров убывает транспортная длина. Подобная тенденция иллюстрируется на рис. 3 стрелкой. Одновременное убывание l^* и z на фоне незначительного уменьшения L будет приводить к небольшому убыванию пропускания слоя. В нашем случае это имеет место для дисперсной системы # 1.

Напротив, небольшое убывание объемной доли f' “инверсных” рассеивателей ($f' = 1 - f$) при уменьшении L (в ≈ 1.05 раза, как в эксперименте) в случае “инверсной” системы должно приводить к существен-

ному увеличению l^* (в первую очередь вследствие уменьшения характерного размера \tilde{a} для нанополостей). Кроме того, для “инверсных” систем с $f' \leq 0.7$ характерны значения n_{ef} , превышающие показатель преломления стеклянных подложек (рис. 4). Рост z при уменьшении f' также будет приводить к возрастанию пропускания “инверсной” системы. Отметим также, что значительное возрастание l^* при уменьшении толщины слоя не может быть объяснено в рамках модели “прямой” дисперсной системы увеличением транспортной длины с ростом плотности упаковки [10], поскольку при $f \approx 0.4 - 0.5$ величина l^* слабо изменяется с изменением f . Подобные тенденции в поведении “инверсной” рассеивающей среды соответствуют наблюдаемому в эксперименте возрастанию диффузного пропускания образцов # 2 при уменьшении L (они отображаются стрелкой на рис. 4). Характерной особенностью “инверсных” систем с объемной долей рассеивателей $1 - f$ являются существенно большие величины n_{ef} по сравнению с “прямыми” системами с объемной долей рассеивателей f (рис. 3). Данный результат качественно согласуется с моделью эффективной диэлектрической проницаемости Максвелла–Гарнетта [15], применимой в низкочастотном пределе, $\tilde{a}/\lambda \rightarrow 0$. Таким образом, при переходе в “инверсный” режим распространения света в среде следует предположить существенное уменьшение фазовой скорости нерассеянной (когерентной) составляющей распространяющегося светового поля в среде. Это является принципиальным для, например, низкокогерентной рефлектометрии и импульсно-модуляционного зондирования случайно-неоднородных сред. На наш взгляд, полученные результаты могут представлять интерес не только с точки зрения оптики, но также и применительно к анализу распространения волн другой природы (например, акустических) в дисперсных системах.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 13-02-12092 и в рамках работ по контракту

14.В37.21.1080 с Министерством образования и науки РФ.

1. S. John, Phys. Rev. Lett. **53**, 2169 (1984).
2. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
3. A. F. Ioffe and A. R. Regel, Progress in Semiconductors **4**, 237 (1960).
4. А. Исимару, *Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах*, М.: Мир, 1981, с. 280.
5. N. Garcia and A. Z. Genack, Phys. Rev. Lett. **66**, 1850 (1990).
6. R. H. J. Kop, P. de Vries, R. Sprik et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4369 (1997).
7. D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk et al., Nature **390**, 671 (1997).
8. J. Gomez Rivas, R. Sprik, A. Lagendijk et al., Phys. Rev. E **63**, 046613 (2001).
9. F. Scheffold, R. Lenke, R. Tweer et al., Nature **398**, 206 (1999).
10. P. M. Saulnier, M. P. Zinkin, and G. H. Watson, Phys. Rev. B **42**, 2621 (1990).
11. R. G. S. El-Dardiry, A. P. Mosk, and A. Lagendijk, Optics Letters **35**, 3063 (2010).
12. K. L. van der Molen, A. P. Mosk, and A. Lagendijk, Optics Communications **278**, 110 (2007).
13. W. H. Peeters, I. M. Vellekoop, A. P. Mosk et al., Phys. Rev. A **77**, 035803 (2008).
14. M. Buressi, V. Radhalakshmi, R. Savo et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 110604 (2012).
15. К. Борен, Д. Хафмен, *Рассеяние света малыми частицами*, М.: Мир, 1986.
16. P. M. Johnson, A. Imhof, B. P. J. Bret et al., Phys. Rev. E **68**, 016604 (2003).
17. J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz, Phys. Rev. A **44**, 3948 (1991).
18. M. Soukoulis, S. Datta, and E. N. Economou, Phys. Rev. B **49**, 3800 (1994).
19. D. A. Zimnyakov, A. B. Pravdin, L. V. Kuznetsova et al., JOSA A **24**, 711 (2007).
20. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/Oxides/Gif/tio2b.gif>