

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

Александров Юрий Михайлович

**МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОСТРУКТУР ПРИ УЧЁТЕ АНИЗОТРОПИИ И  
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ**

01.04.04 — Физическая электроника

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Яцышен Валерий Васильевич

Волгоград — 2017

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Электродинамические свойства наноструктур с учётом анизотропии, пространственной и временной дисперсии. . . . .</b>	<b>8</b>
1.1 Типы наноструктур . . . . .	11
1.1.1 Нульмерные наноструктуры . . . . .	12
1.1.2 Одномерные наноструктуры . . . . .	17
1.1.3 Двумерные наноструктуры . . . . .	17
1.2 Анизотропные наноструктуры . . . . .	20
1.3 Материалы с пространственной дисперсией и наноструктуры . . . . .	22
1.3.1 Гиротропия . . . . .	23
1.3.2 Отрицательное преломление . . . . .	25
1.3.3 Возникновение добавочных волн . . . . .	28
1.4 Поверхностные поляритоны в наноструктурах. . . . .	29
1.5 Методы описания электромагнитных свойств наноструктур . . . . .	33
1.6 Применимость макротеории к описанию оптических свойств наноструктур . . . . .	35
1.7 Микротеории . . . . .	36
1.7.1 Теория функционала плотности . . . . .	37
1.7.2 Метод матриц плотности . . . . .	42
1.8 Выводы по первой главе . . . . .	45
<b>Глава 2. Расчёт диагональных элементов тензора комплексной диэлектрической проницаемости из первых принципов . . . . .</b>	<b>46</b>
2.1 Тензор диэлектрической проницаемости из первых принципов . . . . .	46
2.2 Объёмный и наноразмерный альфа-титан . . . . .	50
2.3 Объёмный и наноразмерный диоксид титана . . . . .	56
2.4 Борные нанотрубки . . . . .	60
2.5 Боронитридные нанотрубки . . . . .	66
2.6 Выводы по второй главе . . . . .	71

<b>Глава 3. Диэлектрическая проницаемость с учётом пространственной дисперсии . . . . .</b>	<b>72</b>
3.1 Учёт пространственной дисперсии для монокристаллического кремния и арсенида галлия . . . . .	72
3.2 Диэлектрическая проницаемость силицина при учёте анизотропии и пространственной дисперсии . . . . .	79
3.3 Выводы по третьей главе . . . . .	83
<b>Глава 4. Процессы с участием поверхностных поляритонов . . . . .</b>	<b>85</b>
4.1 Поверхностные поляритоны на границе титан — вакуум . . . . .	85
4.1.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость титана . . . . .	86
4.1.2 Поверхностные поляритоны на границе титан — вакуум . . . . .	87
4.1.3 Коэффициент отражения и пропускания в режиме НПВО	89
4.2 Поверхностные поляритоны с отрицательной групповой скоростью в структуре с переходным слоем . . . . .	94
4.3 Отрицательная групповая скорость поверхностных поляритонов в металлической плёночнойnanoструктуре . . . . .	98
4.4 Выводы по четвёртой главе . . . . .	104
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>105</b>
<b>Приложение А. Вид угловой части базисной функции . . . . .</b>	<b>107</b>
<b>Приложение Б. Код программы по расчёту обобщённого тензора <math>\hat{\epsilon}_{ij}^{(0)}(\omega, \vec{k})</math> . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>Приложение В. Код программы по расчёту дисперсионного закона для поверхностных поляритонов . . . . .</b>	<b>121</b>

## Введение

**Объектом исследования** является процесс линейного взаимодействия электромагнитного излучения сnanoструктурами с учётом анизотропии и пространственной дисперсии.

**Предметом исследования** является модель диэлектрической проницаемости среды в условиях сильной локализации носителей заряда в веществе, приводящие к возникновению эффектов пространственной дисперсии.

**Формулировка научной проблемы.** Расчёт тензора комплексной диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}_{ij}(\omega, \vec{k})$  nanoструктур из первых принципов с учётом анизотропии и пространственной дисперсии.

**Актуальность темы.** Предложенная тема диссертационного исследования обуславливается стремительным развитием интереса, как к оптике nanoструктур, так и к наноэлектронике в целом со стороны технических наук. Несомненно, что физическая электроника сегодня получает новое развитие и становится предметом глубоких исследований. Решение проблем физической электроники в современном обществе является одним из условий эволюционирования человечества в условиях стремительного научно-технического прогресса, связанного с развитием компьютерной техники, поиском новых материалов. Процессы распространения высокочастотных колебаний и волн на поверхности различных сред, в том числе nanoструктур, являются современными областями исследований. Обусловлено это тем, что существует множество прикладных задач, для которых важно детальное понимание данных процессов. К таким задачам можно отнести, например, создание оптоэлектронных, фотонных устройств. К этому следует добавить, что детальное понимание и реализация приложений исследований позволит снизить энергопотребление существующих устройств и создать принципиально новые, более универсальные устройства. Возможность их применения в прикладных исследованиях требует детального понимания фундаментальных принципов взаимодействия электромагнитного поля с веществом. Учитывая, что тремя основными физическими величинами, с помощью которых описывается электромагнитное поле являются электрическая напряжённость электромагнитного поля  $\vec{E}$ , частота  $\omega$  и волновой вектор  $\vec{k}$ , то за взаимодействие с веществом отвечает обобщённый тензор комплексной диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}(\omega, \vec{k})$ , который зависит от частоты и

волнового вектора и связывает электрическую индукцию  $\vec{D}$  и электрическую напряжённость  $\vec{E}$  электромагнитного поля. Очевидно, что для более правильно-го описания отклика среды на внешнее воздействие требуется учёт зависимости диэлектрической проницаемости не только от частоты, но и от волнового вектора. При этом пространственная дисперсия и анизотропия может оказывать существенное влияние на свойства наноструктур.

**Степень разработанности темы.** Исследования пространственной дисперсии наноструктур начались во второй половине XX века. Для этих целей применялись такие же теоретические методы, что и для исследования объёмного материала. [1; 2]. Так, в работе [3] рассмотрено влияние пространственной дисперсии на формирование поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью. В работах авторов [1; 4] описывается способ определения зависимости тензора диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора, используя микроскопическое описание. В настоящее время известно значительное количество методов получения наноструктур [5; 6]. Анализ литературных источников показал, что исследования в области пространственной дисперсии наноструктур не носили системного характера. Кроме этого, требуют дальнейшего развития теоретические положения по описанию взаимодействия высокочастотного электромагнитного излучения оптического диапазона с субмикро- и наноструктурами.

**Целью** данной работы является решение задачи взаимодействия высокочастотного электромагнитного излучения с наноструктурами с учётом пространственной дисперсии, имеющей существенное значение для электроники и фотоники, как отраслей знаний.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Рассчитать зависимости диагональных компонент действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости для кристаллов.
2. Рассчитать зависимости диагональных компонент действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости для наноструктур (плёнки, нити).
3. Провести сравнение полученных расчётных зависимостей с уже известными экспериментальными данными и данными других авторов.

Весьма интересным представляется исследовать диэлектрическую проницаемость в условиях резонансного возбуждения плазмо- и экситон-поляритонных волн вnanoструктурах.

**Научная новизна** диссертационного исследования заключается в том, что для расчёта диэлектрической проницаемости с учётом анизотропии и пространственной дисперсии использован метод, совмещающий в себе квантовый и классический подходы. Данный метод впервые применён для nanoструктур типа монослоя (титана, диоксида титана), силицина, а также для борных и боронитридных нанотрубок с дефектами и без дефектов структуры.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость заключается в том, что впервые проведён расчёт электромагнитных свойств nanoструктур титана, оксида титана, борных и боронитридных нанотрубок (с дефектами и без дефектов структуры) с учётом анизотропии, а силицина с учётом анизотропии и пространственной дисперсии. Результаты проведенного диссертационного исследования позволяют предполагать, что диэлектрическая проницаемость может быть успешно рассчитана с помощью методов квантовой механики и кристаллооптики с учётом пространственной дисперсии, вклад которой существенен в определённых случаях. Содержание и выводы диссертационного исследования могут быть использованы при проведении соответствующих экспериментов. Использование более адекватных моделей диэлектрической проницаемости, учитывающих пространственную дисперсию может послужить основой при создании новых приборов nanoэлектроники и фотоники.

**Методология и методы исследования.** В диссертации использован метод теории функционала плотности, как современный высокоточный *ab initio* расчётный метод. В качестве источников исследования выступают труды отечественных и иностранных учёных, материалы дискуссий и научных статей.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Зависимость диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости от частоты для монослоя титана, оксида титана, борных и боронитридных нанотрубок с дефектами и без дефектов структуры.
2. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для силицина.

3. Условия возбуждения поверхностного поляритона на границе с плёнкой титана с учётом рассчитанной из первых принципов частотной зависимости диэлектрической проницаемости.
4. Условия возбуждения поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью в слоистых металлических наноструктурах.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием апробированных методов математической физики и современной квантовой теории. Результаты в предельных случаях находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования изложены в научных статьях и тезисах, в выступлениях автора на научно-практических конференциях: 13th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology (Italy, Frascati, 2012), IV Всероссийской научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития» (Россия, Волгоград, 2014), XII Международной научно-технической конференции «Физика и технические приложения волновых процессов» (Россия, Нижний Новгород, 2014), Всероссийской научной школы-семинара «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» (Россия, Саратов, 2015), V Конференция с элементами научной школы для молодёжи «Органические и гибридные наноматериалы» (Россия, Иваново, 2015), XIII Международной научно-технической конференции «Физика и технические приложения волновых процессов» (Россия, Казань, 2015), XIV Международной научно-технической конференции «Физика и технические приложения волновых процессов» (Россия, Самара, 2016).

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 18 печатных изданиях, 5 — изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 2 из которых в журнале зарегистрированном в международной базе Scopus, 11 — тезисах докладов, получено 2 свидетельства об официальной регистрации программы для ЭВМ.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Область исследования соответствует паспорту специальности 01.04.04 – «Физическая электроника», а именно пункту 2 – «Твердотельная электроника, в том числе СВЧ- электроника, полупроводниковая электроника, акустоэлектроника,

сверхпроводниковая электроника, спиновая электроника, оптоэлектроника, криоэлектроника» и пункту 4 - «Физические явления в твердотельных микро- иnanoструктурах, молекулярных структурах и кластерах; проводящих, полупроводниковых и тонких диэлектрических пленках и покрытиях».

**Личный вклад.** Диссертант самостоятельно провел исследования задач, поставленных научным руководителем В.В. Яцышеном, и получил основные результаты, отраженные в содержании диссертации и основных положениях, выносимых на защиту. В публикациях [7—9] автор совместно с научным руководителем описал модель диэлектрической проницаемости с учётом анизотропии и/или пространственной дисперсии. Код компьютерных программ [10; 11] написан лично автором. Научные результаты [12; 13] получены при помощи генетического алгоритма, код программы которого разработан лично автором. Формулировка выводов по результатам диссертации проводилась совместно с научным руководителем. Статья [14] и тезисы докладов конференций [15—24] получены совместно с научным руководителем.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и трёх приложений. Полный объём диссертации составляет 140 страниц с 70 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 152 наименования.

## Глава 1. Электродинамические свойства наноструктур с учётом анизотропии, пространственной и временной дисперсии.

Развитие науки и технологий привело к значительному прогрессу в синтезе сред пониженной размерности (наноструктур). Появилась целая область фундаментальной и прикладной науки — нанотехнология, которая в свою очередь делится на различные направления, такие как: наноэлектроника и нанооптика, наномеханика, наносенсорика, наноматериалы и др. Интерес к этой области вызван особенностями нанообъектов, которые сочетают в себе миниатюрные размеры и набор свойств, не присущих макрообъектам. Работы выполнявшиеся в конце двадцатого, начале двадцать первого века были направлены на всестороннее изучение свойств наноматериалов. К ним относят несколько крупных классов: тонкие плёнки, нити, наночастицы и квантовые точки [25—27]. В свою очередь к нитям относят тубулярные формы углерода, бора, боронитрида, карбида кремния [28; 29], к наночастицам различные виды фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{84}$ ) и металлофуллеренов ( $Gd@C_{82}$  и  $Sc_2@C_{84}$  и др.) [28]. Тонкие плёнки могут состоять из наночастиц [30] или иметь сплошную кристаллическую структуру неорганического вещества [31—33], а также представлять собой органический полимер [34; 35].

Проявление размерных эффектов, кардинальное изменение свойств низкодимерных материалов по сравнению с объёмным веществом требует пересмотра подходов к описанию электродинамики наноструктур. Особенностью здесь являются сложные и необычные законы дисперсии квазичастиц [36].

Пространственная неоднородность создаёт неоднородности электромагнитных полей, что должно приводить к значительной пространственной дисперсии и анизотропии оптических свойств. Распространение электромагнитных волн в наноструктурах приводит к дифракции и рассеянию на границах и пространственных неоднородностях, взаимным превращениям квазичастиц. На движение квазичастицы в наноструктуре влияет не только внешнее электромагнитное поле, но и локализованное поле самой частицы.

Важнейшую информацию о кристаллах (структура, электронные уровни, колебательные состояния, свойства поверхности и т.д.) дают оптические методы исследования. Исследование поверхностных связанных состояний (поларитонов) может привести к созданию прицезонных методов спектроскопии

поверхности, сенсорике. Соответственно такие методы можно использовать для исследования наноструктур. Также развитие и совершенствование приборной базы оптической спектроскопии (специализированных спектральных приборов, лазеров, регистрационных систем, криотехники и т. д.) позволяет проводить активное формирование рельефа поверхности (рисунок 1.1, таблица 1).

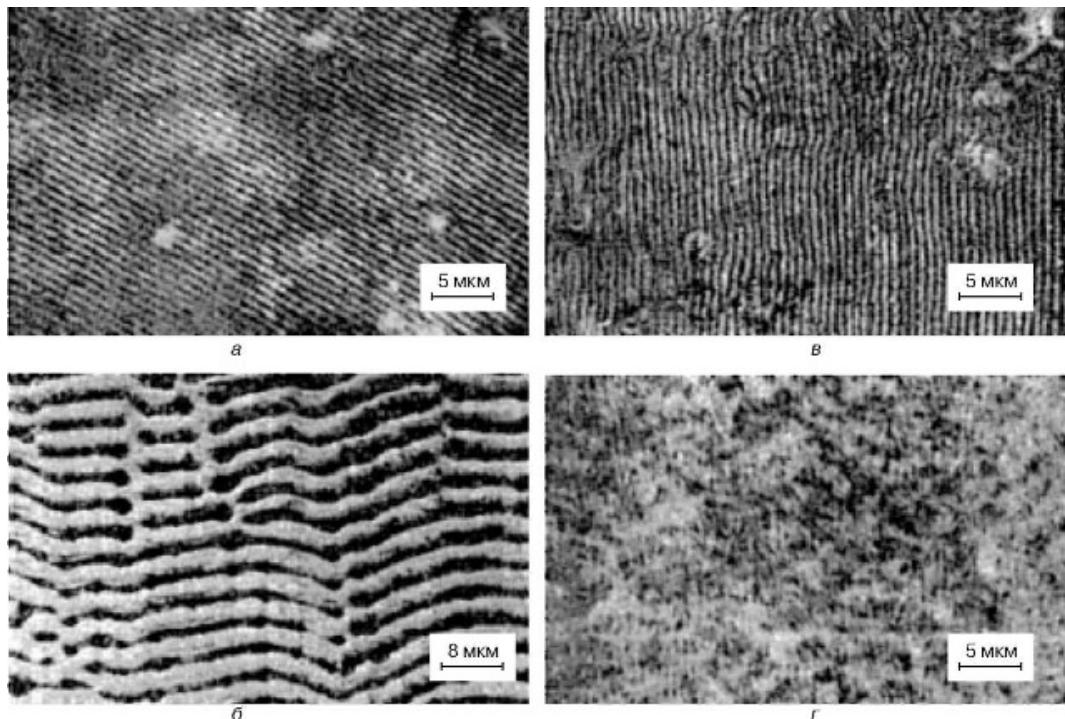


Рисунок 1.1 — Поверхностные периодические структуры, сформированные при воздействии на материал лазерного излучения с различными параметрами: длиной волны  $\lambda$ , длительностью импульса  $\tau$ , числом действующих импульсов в серии  $N$ , плотностью светового потока  $q_0$ . Структуры представляют собой остаточный микрорельеф поверхности.

Рисунок из работы [37]

Таблица 1 — Условия экспериментов по формированию рельефа поверхности на рисунке 1.1. Данные взяты из работы [37].

Фрагмент	Материал	$\lambda$ , мкм	$\tau$	$T$	$q_0$ , МВт/см <sup>2</sup>
а	Германий	1,06	200 нс	20	0
б	Кремний	1,06	1 мс	1	0,7
в	Нерж. сталь	1,06	30 нс	40	30
г	Титан	10,6	40 мкс	80	1

В последнее время, в связи с развитием экспериментальных исследований поверхностного плазмонного резонанса, в том числе и в наноструктурах, значительный интерес вызывают эффекты взаимодействия излучения оптического диапазона с наноразмерными проводящими структурами.

Поле поверхностных волн в основном состаляет ближнее поле, поэтому это ближнее поле можно применять в практических приложениях. Например, в ближнепольной оптической микроскопии (БПОМ), а также в зондовой микроскопии поверхности. Плазменная волна может возбуждаться и распространяться по металлическому зонду микроскопа ближнего поля. Это может позволить увеличить эффективность доставки энергии излучения к острию микроскопа, повысить его разрешающую способность. Плазменные волны могут переносить энергию возбуждения в таких структурах, где иные типы собственных электромагнитных колебаний отсутствуют, в дальнейшем эта энергия может переизлучаться в виде фотонов. Плазменные моды в наноразмерных резонансных структурах (узких щелях, зазорах) могут приводить к усилению электромагнитного поля и излучению квантов света.

Индивидуальные свойства взаимодействия со светом различных кристаллов и наноструктур определяются в большой степени их зонной структурой, а также важную роль играют примеси и прочие дефекты, способ возбуждения, температура и т.д. Значения обобщённого тензор комплексной диэлектрической проницаемости определяются шириной запрещенной зоны, структурой и взаимным расположением в импульсном пространстве экстремумов верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости, эффективными массами электронов и дырок.

В работе [38] рассматриваются способы разработки устройств на основе оптических материалов.

С нашей точки зрения, расчётные методы квантовой химии, высокопроизводительные вычисления (НРС), численные методы математического моделирования должны обеспечить высокоточное описание качественных и количественных характеристик изучаемых физических процессов в оптике наноструктур.

В обзоре литературы ниже будут рассмотрены наноматериалы по типам и оптическим свойствам.

## 1.1 Типы наноструктур

Для рассмотрения взаимодействия электромагнитной волны с квазичастиц в наноструктурах необходимо провести классификацию наноструктур. Сделать это можно, используя разные критерии. Классификация может быть проведена по:

1. Пространственным размерам (нуль-, одно-, двух- и сложные (трёхмерные) наноструктуры);
2. Расположению наноструктур относительно друг друга и окружения (изолированные, прикрепленные, внутри других веществ, со смешанным типом прикрепления друг к другу).

### *Изолированные наноструктуры.*

К изолированным наноструктурам относятся те, которые имеют нитевидную, ленточную, трубчатую, пленочную формы и располагаются в вакууме или в газовой среде. Хотя в последнем случае они, строго говоря, не являются полностью изолированными, так как молекулы газов также могут оказывать на них некоторое влияние в процессе адсорбции и соударения. Но все же это влияние гораздо слабее, чем если бы они находились в контакте с конденсированными веществами. Изолированные наноструктуры можно назвать идеальными, проявляющими все свои свойства в максимальной степени, особенно если их толщина 1 – 2 диаметра атомов или молекул.

### *Прикрепленные наноструктуры.*

К прикрепленным наноструктурам относятся твердые наноструктуры нитевидной, ленточной и пленочной форм, нанесенные на поверхность какого либо твердого тела более или менее значительной толщины, называемого подложкой.

### *Наноструктуры внутри других веществ.*

К ним относятся твердые наноструктуры в жидкой среде и заключенные между твердыми телами в виде прослоев. К первым относятся цепочки биологических молекул в водной среде.

### *Наноструктуры со смешанным типом прикрепления друг к другу.*

Типичными представителями таких наноструктур являются волоконные канатики, составленные из нескольких сложенных вместе нитевидных или трубчатых наноструктур.

Все выше приведённые типы наноструктур одновременно имеют различные пространственные размеры.

На рисунке 1.2 схематически изображены различные типы структур по количеству пространственных измерений.

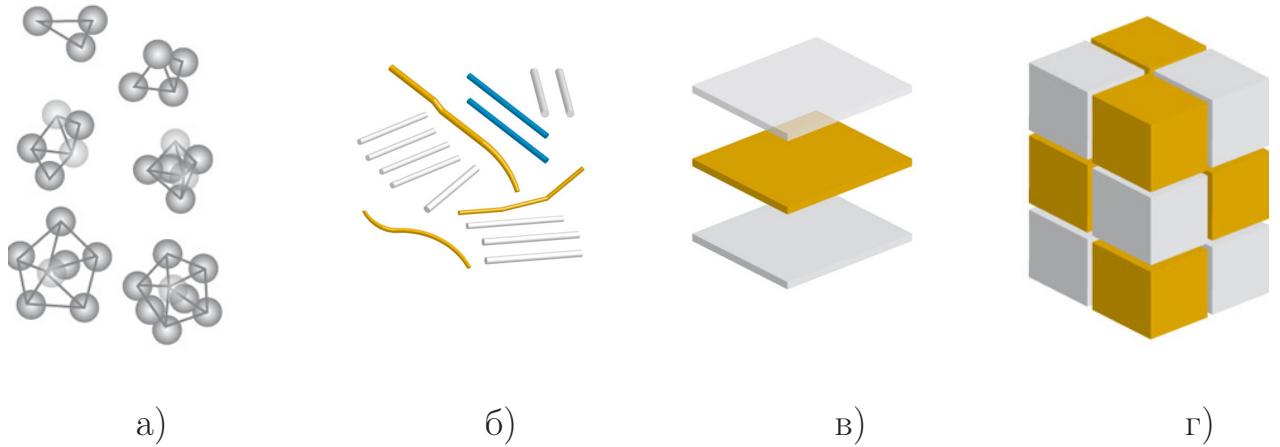


Рисунок 1.2 — Наноматериалы в зависимости от количества пространственных измерений: а) кластеры (0D); б) нанотрубки, волокна, стержни (1D); в) плёнки и слои (2D); г) поликристаллы (3D).

Начнём рассмотрение с нульмерных структур.

### 1.1.1 Нульмерные наноструктуры

Ряд: атомарный пар  $\rightarrow$  молекулы  $\rightarrow$  ассоциаты  $\rightarrow$  кластеры  $\rightarrow$  наночастицы и нанокомпозиты  $\rightarrow$  реальный кристалл с точечными дефектами, — проиллюстрированный на рисунке 1.3 отображает соотношение между различными видами нульмерных наноструктур.

Нульмерные наноструктуры представляют собой объекты с размером от нескольких нанометров до десятков нанометров по всем трем пространственным координатам [39]. Основными типами таких объектов являются наночастицы, нанокластеры и наноточки.

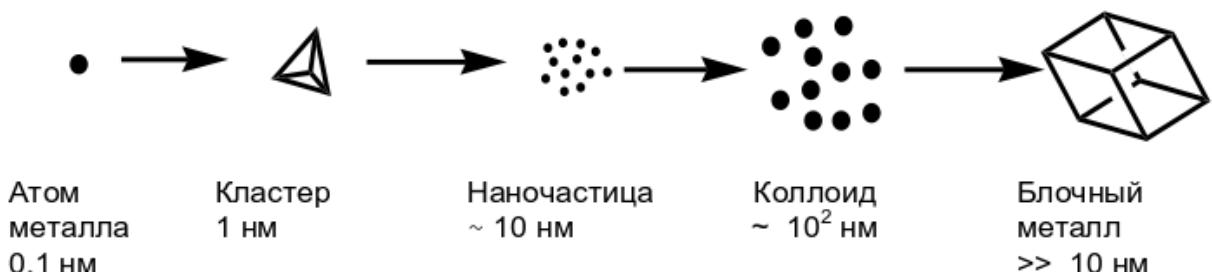


Рисунок 1.3 — Формирование различных видов нульмерных наноструктур.

### Наночастицы

Наночастицами называют частицы с размером в несколько десятков, но, как правило, не более 100 нм (рисунок 1.4).

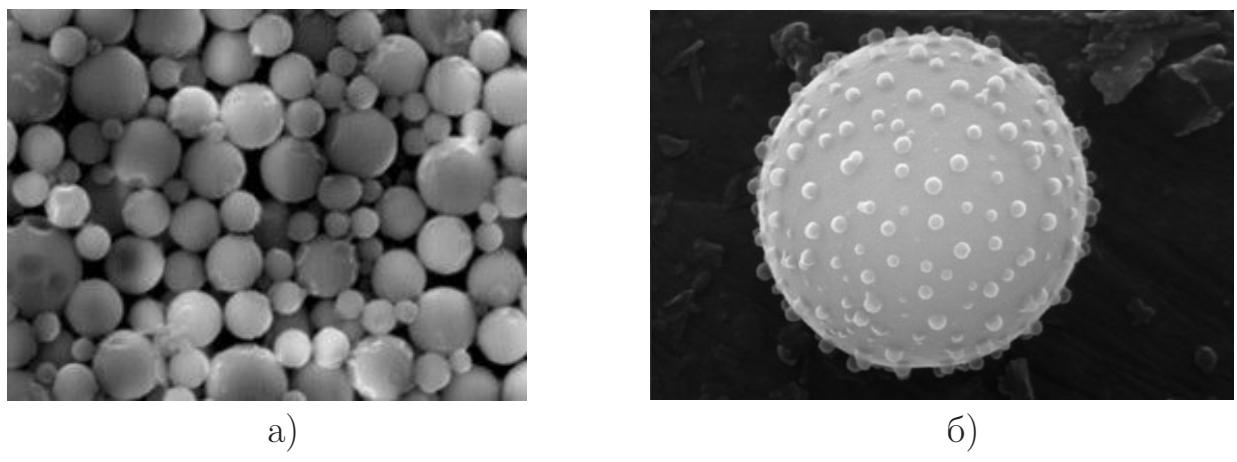


Рисунок 1.4 — а) Массив наночастиц; б) Одиночная наночастица.

Они состоят из миллиона или меньшего количества атомов и их свойства существенно отличаются от свойств объемного вещества, состоящего из таких же атомов. Такие частицы характеризуются повышенной химической активностью и особыми оптическими свойствами. Например, частицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}_2$  являются прозрачными в видимой области спектра и поглощают ультрафиолет. Нанесённая на стекло плёнка из наночастиц диоксида титана прозрачна и незаметна для глаза. Кроме того, такое стекло под действием солнечного света способно самоочищаться от органических загрязнений, превращая любую органическую грязь в углекислый газ и воду. Стекло, обработанное наночастицами оксида титана, лишено жирных пятен и поэтому хорошо смачивается водой. В

результате, такое стекло меньше запотевает, так как капельки воды сразу распластываются вдоль поверхности стекла, образуя тонкую прозрачную плёнку. Поэтому покрытия из них уже давно используются при производстве оконного стекла.

## Нанокластеры

Впервые понятие «кластер» было введено профессором Ф.А. Коттоном, когда он предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь [40]. Как правило, в таких соединениях металлические кластеры металла связаны с лигандами, оказывающими стабилизирующее действие и окружающие металлическое ядро кластера наподобие оболочки. Кластерные соединения металлов с общей формулой  $M_mL_n$  классифицируют на малые ( $m/n < 1$ ), средние ( $m/n \sim 1$ ), большие ( $m/n > 1$ ) и гигантские ( $m \gg n$ ) кластеры. Малые кластеры содержат обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские (их диаметр достигает 2-10 нм) – свыше 150 атомов (рисунок 1.5).

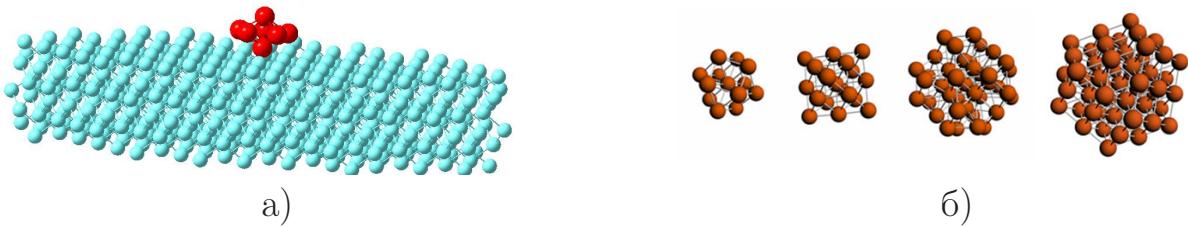


Рисунок 1.5 – а) Кластер меди (красный цвет) на поверхности кремния; б) одиночные кластеры различных размеров.

Нанокластеры – частицы вещества, размеры которых не превышают 10 нм, и содержат не более 1000 атомов. Иногда они представляют собой большие компактные молекулы с атомным весом более 1000 а.е. Такие молекулы, в отличие от наночастиц, имеют одинаковые размеры и формы (рисунок 1.6).

Свойства нанокластеров часто отличаются от свойств не только массивных образцов, но и наночастиц. Так, например, новый катализатор, полученный группой Ричарда Ламберта [41] из Университета Кембриджа, не требует для окисления дополнительных окислителей – молекулы кислорода адсорбируются

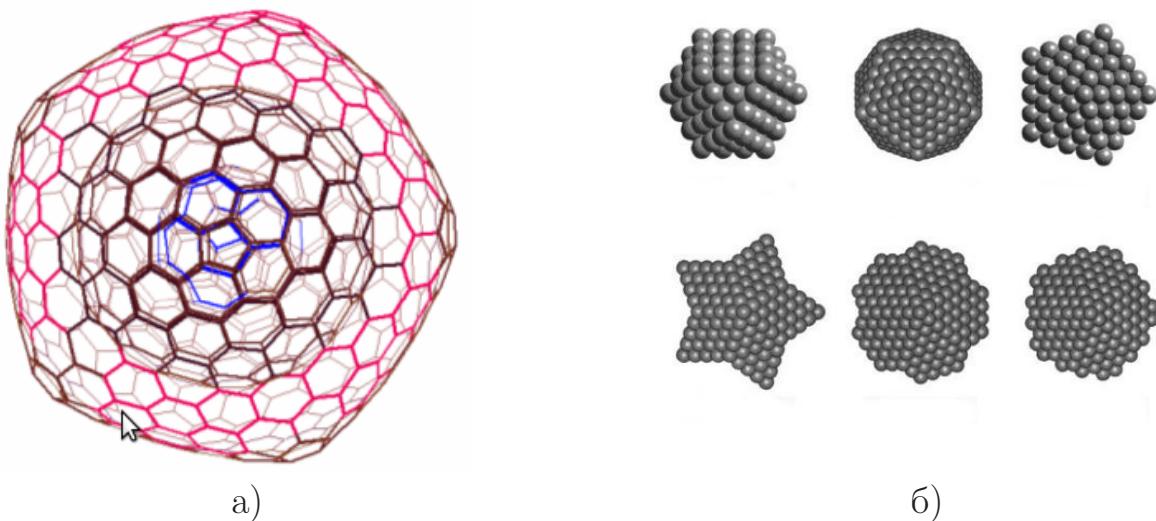


Рисунок 1.6 – а) Составной вложенный кластер; б) различные формы кластеров.

на поверхности частиц золота и диссоциируют на два атома кислорода, инициирующих окисление.

Некоторые физические законы, справедливые в макроскопической физике, для наночастиц и нанокластеров нарушаются. Например, несправедливы известные формулы для сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении. Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частиц. Для наночастиц и, в особенности, нанокластеров, практически все атомы «поверхностные», поэтому их химическая активность очень велика.

## Наноточки

Наноточки представляют собой наноразмерные частицы, регулярным образом расположенные на подложке. Наибольший практический интерес представляют полупроводниковые и магнитные наноточки. Так, исследователям из National Institute of Standards and Technology (NIST) удалось изготовить массивы одинаковых наноточек, реагирующих на магнитное поле [42].

Полупроводниковые наноточки – это регулярно расположенные островки одного полупроводника на подложке из другого, например германиевые островки на кремниевой подложке. Эти квантовые точки имеют размер в

несколько десятков нанометров и содержат тысячи и сотни тысяч атомов. Они представляют собой подобие атома, поскольку их энергетические уровни являются дискретными и не сливаются в зону; структурой этих уровней можно управлять, изменяя параметры островков. Такие структуры используются для изготовления светодиодов и полупроводниковых лазеров. Давно известно, что коллоидные квантовые точки ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  и др.) обладают ярко выраженным размерным эффектом.

Для получения квантовых точек на поверхности, например,  $\text{GaAs}$  выращивают слои  $\text{InAs}$  или  $\text{AlGaAs}$  (рисунок 1.7а), в кристаллической решетке которого расстояния между отдельными атомами несколько отличаются от расстояний в  $\text{GaAs}$ . Из-за этого в первом же слое осажденного  $\text{InAs}$  возникают упругие напряжения, а при достижении определённой толщины кристалл  $\text{InAs}$  теряет устойчивость и сам распадается на множество практически одинаковых островков.

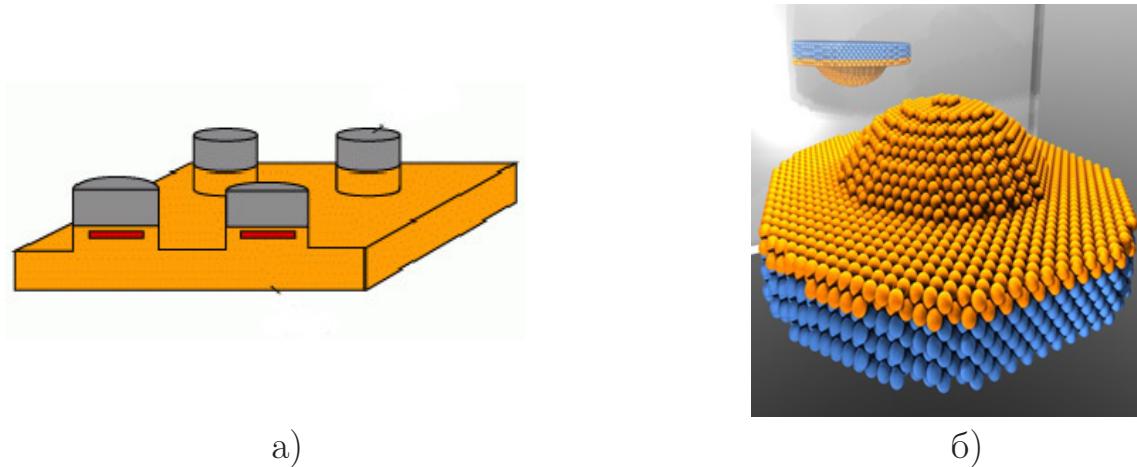


Рисунок 1.7 — а) Схематичное изображение квантовых точек  $\text{GaAlAs}$  на подложке  $\text{GaAs}$  (жёлтый цвет); б) модель квантовой точки, выращенной на подложке.

Очевидно, что квантовые точки типа ядро — оболочка могут найти широкое применение в устройствах фотоники из-за широких возможностей управления размером таких структур, а, следовательно, переходом в зонной структуре, который в свою очередь определяет фотоэмиссионные свойства.

### 1.1.2 Одномерные наноструктуры

Круг веществ, способных образовывать одномерные наноструктуры, очень широк. Нанонити способны формировать простые вещества (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu и другие), бинарные соединения, например, оксиды ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  и др.), нитриды ( $BN$ ,  $AlN$ ,  $InN$ ,  $GaN$ ,  $Si_3N_4$ ), карбиды ( $SiC$ ,  $TiC$ , карбиды Al и B), халькогениды ( $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $PbS$ ,  $CdTe$ ), и более сложные соединения, такие как мanganиты ( $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ ) сверхпроводящие купраты ( $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ), белковые молекулы (*Bacillus sphaericus CCM2177*), РНК и т.д.

Одномерные наноструктуры имеют свои области приложений. Так, например, в работе [43] говорится о том, что резонансные оптические наноантенны проявляют разную длину масштабирования за счет поверхностных плазмонов по сравнению с их радиочастотными аналогами. Указывается на эту разницу путем расчета зависимости от длины волны эффективного индекса Неффа для цилиндрического одномерного волновода из золотого наностержня. Результаты этой работы показывают, что наностержневые оптические антенны могут выступать в качестве резонаторов потерь Фабри-Перо для поверхностных плазмонов.

К одномерным наноструктурам относятся и широко известные нанотрубы. Причём наблюдается значительное количество материалов способных образовывать тубуллярные формы (C, B, BN и др.).

### 1.1.3 Двумерные наноструктуры

В работе [44] указывается на вклад пространственной дисперсии и поляризационную природу резонансов когерентных полей в ансамблях полистереновых микросфер легированные наноточками CdSe. В работе [45] изучалось формирование наноточек в целях медицинской диагностики путём получения биоизображений при флуорисценции массив наноточек. В работе [46] рассматривается приложение  $YVO_4:Eu^{3+}$ +phosphor в непосредственной близости к наноплёнке серебра в собственно-излучательных дисплеях зеркального типа. В работе [47] проведено систематическое исследование модовых характеристик

слоистой наноплёнки типа металл-диэлектрик. Предложено её использование как плазмонно-резонансного волновода и резонатора оптического волновода. В работе [48] рассмотрен массив металлических стержней с высоким значением соотношения сторон и продемонстрирована генерация и распространение высоколокализованных плазмонных волн терагерцового диапазона. В работе [49] исследованы оптические свойства наноточек InN, увенчанных GaN при температурах от 600 до 730 °C. В работе [50] с помощью сканирующей туннельной микроскопии получены пространственные Фурье-спектры фотопоглощения. В работе [51] показано, что искусственно упорядоченные массивы квантовых точек SiC на поверхности Si (001) с высокой степенью пространственного ограничения могут найти применение в качестве кластеркубитов и спинtronных систем с запрещенной зоной благодаря прямому обменному взаимодействию. В работе [52] продемонстрирован подход к конструированию метаматериала с металлическими наностержнями, размеры которых значительно меньше длины волны света. Поле контролирует пространственное положение и ориентацию этих стержней благодаря диэлектрофоретическому эффекту. Поле с помощью управления размещением наностержней вызывает оптические эффекты, такие как изменяющийся показатель преломления, оптическая анизотропия (двулучепреломление), и уменьшение видимости объекта заключенного в метаматериал. В работе [53] проанализировано влияние длины наностержней при исследовании фотоэлектрохимических свойств CdS сенсибилизованных наностержнями ZnO. В работе [54] с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии сформированы самоорганизующиеся наностержни GaSb на вицинальном субстрате (111) BGaAs и исследована их оптическая анизотропия. В работе [55] проведены измерения поляризованных комбинационных рамановских спектров одиночного наностержня ZnO со структурой вюрцита при комнатной температуре. Обнаружена сильная анизотропия, которая сравнена с анизотропией объёмного эпитаксиального слоя оксида цинка. В работе [56] проведён численный расчёт уравнение Гельмгольца с учётом анизотропии как показателя преломления, так и коэффициента усиления, а также дисперсии для случая гексагональных волноводов ZnO. В работе [57] исследованы поляризационные характеристики и спектры фотолюминесценции в наностержнях CdSe, взвешенных в жидкости. Эксперименты показали наличие поляризационной памяти, связанной с несоответствием диэлектрической проницаемости наностержней и растворителей, а также наличие анизотропии. В работе [58] AWO<sub>4</sub> (A = Ca,

Sr, Ba) нанопленки получают с помощью самостоятельно изобретённой техники с использованием коллодия, чтобы разделить наночастицы и форму плёнки, также их фотолюминесцентные свойства контролируются методом нанолегирования оксидом титана. В работе [59] трёхмерные кубические плёнки перовскита  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  (LSMO) были осаждены на наностержни оксида цинка с конотролируемой размерностью и кристалличностью путём магнетронного распыления и последующего термического отжига. По сравнению с двумерной плёнкой плоского кремния структура и магнитные свойства LSMO наноплёнок на массивах наностержней ZnO имеют сильную анизотропную морфологию и зависимость от толщины. В работе [60] с помощью молекулярной динамики исследован механизм изгиба эпитаксиального двойного слоя наноплёнок Ge/Si с целью формирования различных типов наноструктур (нанотрубок, наноспиралей и т.д.). В работе [61] наноплёнки сульфида кадмия были осаждены на субстрат стекла, используя технику химической ванны, а также исследовано влияние отжига на структурные и оптические свойства данного наноматериала.

Таким образом, обилие опубликованных работ связанных с исследованием наноструктур свидетельствует о том, что наноматериалы имеют большой потенциал практического применения, в том числе при решении задач оптики и наноэлектроники.

## 1.2 Анизотропные наноструктуры

Анизотропия твёрдых тел — это зависимость физических свойств конденсированного вещества от пространственных координат [62]. При описании электромагнитных свойств таких сред макроскопической характеристикой является диэлектрическая проницаемость, которая описывается тензором второго ранга  $\epsilon_{ij}$ .

Исследование анизотропных оптических свойств наноструктур приведено в диссертационной работе [63], в работах [64; 65]. В частности, плёнки исследовались в работах [66—69], нити в работах [70—73], квантовые точки InAs на подложке GaAs [74]. Анизотропия проводимости нанотрубок исследовалась в работе [75].

Интерес к исследованию анизотропных оптических свойств жидких и холерических кристаллов проявлялся в конце 20 века вследствие возможности приложения в технических средствах визуализации (мониторы, дисплеи) [76].

Исследуются анизотропные оптические свойства нанонитей (nanowires), например полупроводниковые нити GaP [77; 78], InP/ZnO [79].

В отличии от объёмных кристаллов, которые как правило являются поликристаллами (рисунок 1.8а), нанокристаллы (рисунок 1.8б) практические всегда анизотропны, если они не обладают высшей — кубической симметрией. При этом в определённых случаях даже кубические кристаллы могут проявлять анизотропию, если пространственная дисперсия существенна.

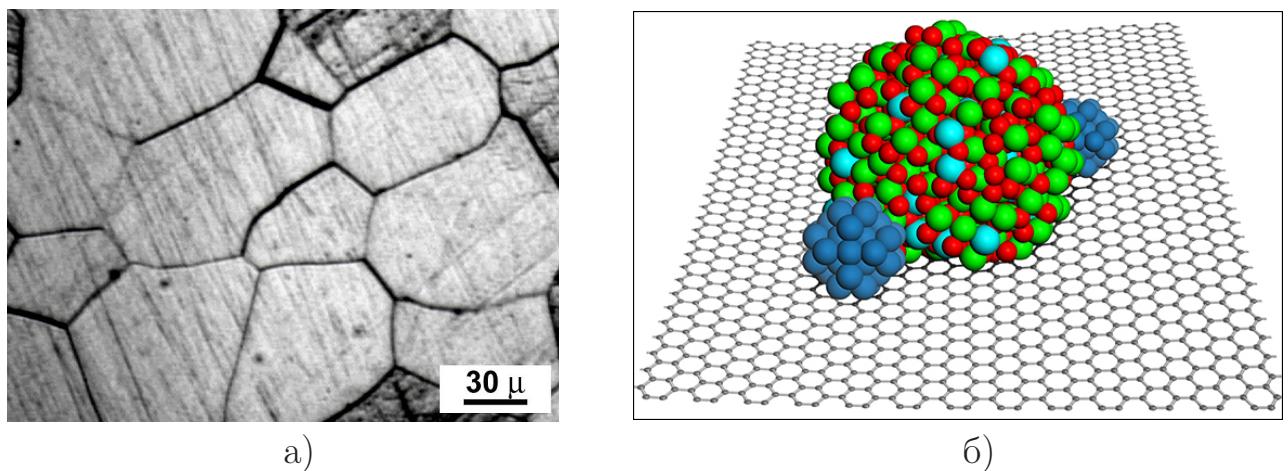


Рисунок 1.8 — К пояснению анизотропии различных типов кристаллов: а) Микрофотографии зернистой структуры поликристалла; б) нанокристалл.

*Естественная оптическая анизотропия.*

Естественные кристаллы (существующие в природе) обладают естественной анизотропией оптических свойств в результате анизотропного расположения частиц, образующих кристалл.

*Искусственная оптическая анизотропия.*

Такой тип анизотропии может создаваться при деформации однородных и изотропных (без учёта пространственной дисперсии) сред, причём в том направлении, в котором происходит перерасположение частиц, составляющих кристалл. Свойства кристалла могут меняться в направлении силы. При этом возникает двойное лучепреломление. По интерференционной картине можно определить распределение деформаций, т.к. анизотропия зависит от степени деформации, что имеет практическое значение. Например, на прозрачной модели детали сложной формы можно изучать распределение деформаций, трудно поддающихся расчёту.

*Эффект Керра.*

Данный эффект состоит из трёх явлений открытых Керром [80, с.348-350]:

1. электрооптический;
2. оптический;
3. магнитооптический (меридиональный и экваториальный).

Таким образом, создать искусственную анизотропию можно, помещая изотропное тело в электрическое или магнитное поле. Эффект Керра объяснил Ланжевен: под действием сильного электрического поля на жидкость молекулярные диполи ориентируются вдоль поля, создается асимметрия, которая проявляется в оптических свойствах жидкости. При росте температуры эффект ослабляется, т.к. растёт хаотическое тепловое движение молекул, составляющих жидкость. Эффект малоинерционен, поэтому нашёл практическое применение в технике.

Отдельно стоит отметить эффект Керра в наноструктурах. В работе [81] изучены экваториальный эффект Керра в плазмонном кристалле, зависимость экваториального эффекта Керра от толщины диэлектрической пленки, влияние волноводных мод. В этой же работе проведено электромагнитное исследование, показана методика экспериментального наблюдения эффекта и данный способ наблюдения предложен, как метод исследования спектров поверхностных плазмонов в наноструктурах.

В отмеченных работах подчёркивается важность учёта анизотропии при описании оптических свойств материалов.

### 1.3 Материалы с пространственной дисперсией и наноструктурами

Пространственная дисперсия — зависимость компонент тензора диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon_{ij}$  от волнового вектора [62, с. 649], является следствием нелокальности отклика среды на воздействие электромагнитного поля. Отклик, в свою очередь, выражается в зависимости поляризации  $\vec{P}$  или электрической индукции электромагнитного поля  $\vec{D}$  от частоты  $\omega$  и волнового вектора  $\vec{k}$  электромагнитной волны. Причина нелокальности заключается в том, что отклик в данной точке зависит не только от значения вектора электрической напряжённости в данной точке  $\vec{E}(r)$ , но и от значения вектора напряжённости в некоторой окрестности этой точки  $\vec{E}(r + \Delta r)$ :

$$\vec{D}_i(r) = \int \epsilon_{ij}(r, r') \vec{E}_j(r') dr'. \quad (1.1)$$

Учёт эффектов пространственной дисперсии производится с помощью дополнительных слагаемых в разложении тензора диэлектрической проницаемости по степеням волнового вектора [1]:

$$\epsilon_{ij}(w, \vec{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l + \alpha_{ijlm}(\omega)k_l k_m + \dots \quad (1.2)$$

Соответственно, разделяют эффекты первого порядка (гиротропия), второго (анизотропия кубической сингонии) и высших порядков.

#### 1.3.1 Гиротропия

Оптическая гиротропия (от греч. gyros — круг и tropos — поворот) — совокупность оптических свойств среды, имеющей по крайней мере одно направление, не эквивалентное обратному, связанных с проявлением эффектов пространственной дисперсии первого порядка [1].

В работе [82] рассматриваются эффекты пространственной дисперсии в структурах с квантовыми ямами, а в работе [83] авторы указывают на наличие гиротропии в квантовой яме на основе кубического полупроводника (ZnSe), также в этой работе учитывается резонансный вклад экситона, что усиливает явление гиротропии в представленной структуре.

*Естественная оптическая активность.* Оптическая активность по определению [80, с. 426] есть свойство некоторых веществ вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Наблюдается в средах с отсутствующим центром симметрии, для которых параметр  $\gamma_{jlm}$  в формуле (1.2) отличен от нуля. Данный параметр называют параметром киральности.

Киральность — это свойство систем не совпадать со своим зеркальным изображением ни при каких вращениях и перемещениях [84]. Киральными являются среды с отсутствующим центром симметрии, среды с винтовой симметрией, энантиомеры аминокислот и сахаров, причём правые энантиомеры аминокислот и левые энантиомеры сахаров в живой природе не встречаются. В работе [85] показаны некоторые способы создания искусственных сред, обладающих киральными свойствами в СВЧ диапазоне. Например, одно-, двух- или трехмерные микроэлементы («молекулы») зеркально асимметричной формы, размеры которых значительно меньше длины электромагнитной волны, обычно хаотически ориентированных и периодически размещённых на расстояниях, соизмеримых с длиной волны излучения, трехмерные сферические частицы со спиральной проводимостью, разомкнутые кольца с выступающими концами, двумерные микрополосковые элементы в виде буквы S и ее зеркального эквивалента, плоские n-заходные спирали, ленты Мёбиуса и др.

Параметр киральности определяет оптическую активность, чтобы он не был равен нулю необходимо, чтобы размеры кирального элемента были сопоставимы с длиной излучения. Очевидно, что естественные киральные среды (молекулы) в оптическом диапазоне имеют параметр киральности порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$ , что говорит о малости эффекта и не представляет особого интереса. Современные технологии позволяют создать искусственные киральные среды и повысить значение параметра киральности. Как следствие, необходимо учитывать пространственную дисперсию. Актуальным является поиск киральных наноматериалов.

В работе [86] наблюдалась сильная оптическая активность в терагерцовом диапазоне. В работе [87] была исследована оптическая активность карбона,

а также рассчитано оптическое вращение R-карвона на длине волны 589 нм, используя теорию функционала плотности. Причём важен учёт в расчётах колебательных поправок, иначе оптическое вращение получается с другим знаком по сравнению с экспериментом. В статье [88] излагается подход для достижения необходимых оптических свойств, например, отрицательный коэффициент преломления при круговой поляризации света, путем сборки метаматериала из хиральных составляющих. В работе [89] проанализирована оптическая активность в витом димере, мета-атомах киральных метаматериалов, вводя простые, но точные модели для связи между ними. В работе [90] предложен способ преобразования нулевого спин-орбитального момента и линейно-векторной поляризации с помощью оптически активной пластины с топологическим зарядом. В работе [91] показаны хиральные метаматериалы с сильной, нерезонансной оптической активностью и очень низкой эллиптичностью поляризации. Данные характеристики достигаются путем объединения мета-атома и его структуры в дополнительные мета-молекулы, результатом чего является связь магнитных и электрических дипольных откликов. Эта структура обладает низкой дисперсией при оптической активности при резонансе переноса. Также изучается механизм возбуждения в этой структуре и оптимизация оптической активности за счет изменения угла закручивания. В работе [92] продемонстрирован тип мета-атомов для создания метаматериалов с гигантской нелинейной оптической активностью, но с исчезающей линейной оптической активностью в широком диапазоне частот. Таких свойств нет ни в одном из натуральных материалов, и этот режим можно назвать режимом чистой нелинейной оптической активности. Метаматериал может быть настроен динамически на проявление положительного или отрицательного вращения плоскости поляризации. В работе [93] предложена электростатически движимую спиральную структуру как метаматериал для циркулярно поляризованного света в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот. Множество плоских спиральных структур было изготовлено с помощью микроэлектромеханической системной технологии, и геометрия структуры может быть изменена электростатически. Под действием электричества плоские спирали превращаются в трехмерную спираль, в результате оптической активности, в которых дифференциально-поляризационный отклик материала зависит от того, падающий свет правой или левой круговой поляризации. ТГц-спектроскопией подтверждено, что оптическая активность может быть настроена с помощью предложенной структуры.

Все композитные пленки, изученные в работе [94], показали красное смещение в фотоотклике по отношению к видимой области, и в зависимости от оптической запрещенной зоны, некоторые композитные пленки показали хорошую каталитическую активность в области видимого света. Это исследование предоставляет простой, но эффективный метод подготовки тонкоплёночного фотокатализатора, работающего в видимом свете. В работе [95] производился расчёт независимых диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости в связи с орторомбической структурой кристаллов, которая является оптически биаксиальной.

Обзор литературы показал, что эффекты обусловленные пространственной дисперсией наблюдаются на практике и учёт пространственной дисперсии имеет важное практическое значение.

### 1.3.2 Отрицательное преломление

При учёте вклада в диэлектрическую проницаемость пространственной дисперсии одним из её проявлений может стать обращение групповой скорости распространения плоской электромагнитной волны по отношению к распространению потока энергии, который задаётся вектором Пойнтинга (формула (1.3) [3]).

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}(\vec{E}^* \times \vec{B}) - \frac{\omega}{16\pi} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \vec{k}} E_i^* E_j. \quad (1.3)$$

Исходя из этой формулы очевидно, что при определённых значениях первой производной компонент тензора диэлектрической проницаемости по волновому вектору можно получить отрицательные значения вектора Пойнтинга. Данный эффект является эффектом учёта пространственной дисперсии. В общем случае он может быть пренебрежимо мал, но если подобрать определённый материал с подходящими высокими значениями тензора диэлектрической проницаемости, то эффект может стать значимым.

В последнее время проявляется широкий интерес к теме создания материалов с отрицательной групповой скоростью электромагнитной волны. Эти

материалы получили название метаматериалов, т.к. они являются искусственными средами и их свойства задаются не химическим составом, а структурой. Ранее, в литературе 40х — 50х годов присутствовал термин «искусственные среды». К этой области можно отнести работы Лауэ (1904) [96], Лэмба (1905) [97], Мандельштамма (1940) [98]. В своих лекциях Мандельштамм теоретически указывает на возможность получения отрицательной групповой скорости при определённых условиях. В конце 20 — начале 21 веков в литературе были представлены различные работы, указывающие на некоторые экспериментальные попытки создания метаматериалов в определённых диапазонах электромагнитного спектра.

Основной задачей при создании метаматериалов является их создание в оптическом диапазоне, в диапазоне видимого света, что является сложной задачей по разным причинам.

1. Метаматериал определяет свои свойства не химическим составом, а структурой, следовательно, структурные элементы должны иметь размеры сопоставимые с длиной волны видимого света, т.е. в диапазоне от 380 до 720 нм. Причём они должны быть сделаны высокоточно, т.е. погрешность при создании таких материалов должна быть значительно меньше размеров самих элементов, что является сложной технологической задачей.
2. Высокая частота терагерцового диапазона электромагнитных волн приводит к эффекту запаздывания, как во времени, так и в пространстве.

Таким образом, предполагается, что рассматриваемые материалы могут быть описаны существующей теорией и могут быть найдены условия, при которых данные материалы могут рассматриваться как среды с отрицательной групповой скоростью, т.е. с отрицательным преломлением.

Существует как минимум два подхода к описанию метаматериалов. Первый наиболее распространён в литературе. Он представляет собой использование отрицательного показателя преломления, который получается при рассмотрении, так называемой, дважды отрицательной среды. Дважды отрицательная среда должна иметь отрицательные диэлектрическую и магнитную проницаемости одновременно. В такой среде должно проявляться отрицательное преломление (рисунок 1.9). Интерес к метаматериалам очень широк как раз в силу того, что отрицательное преломление имеет много приложений: суперлинза, позволяющая преодолеть дифракционный предел; также очень

популярна «шапка-невидимка», которая, как показано в некоторых работах, заставляет электромагнитную волну огибать объект, который заключен в этом метаматериале.

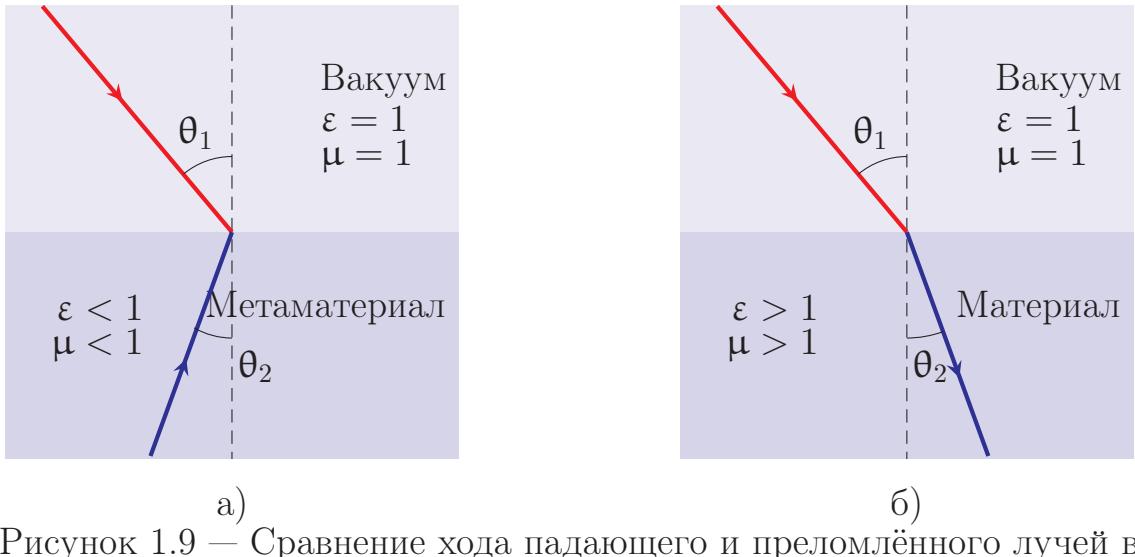


Рисунок 1.9 — Сравнение хода падающего и преломлённого лучей в метаматериале (а) и в обычном материале (б).

Второй подход основан на учёте пространственной дисперсии и этот подход более естественным образом, исходя из уравнений Максвелла, материальных уравнений и определения вектора Пойнтинга даёт понимание того, как происходит отрицательное преломление. Из формулы (1.3) видно, что направление вектора Пойнтинга связано со значениями первой производной диэлектрической проницаемости по волновому вектору.

В работе [99] исследованы периодические слоистые металл-диэлектрические наноструктуры, которые используются в субволновой томографии, нанолитографии и оптических схемах, а также позволяют добиться эффектов «невидимости», являясь компонентами метаматериалов с отрицательной групповой скоростью. Такие метаматериалы обычно описываются моделью локальной эффективной диэлектрической проницаемости среды, если их период гораздо меньше, чем длина волны. В данной работе показано, что в исследовавшихся метаматериалах проявляется нелокальность и эффекты сильной пространственной дисперсии. Утверждается, что причиной этого являются моды поверхностного плазмон-поляритона на границе слоёв металла и диэлектрика.

В работе [100], где проведено теоретическое исследование слоистых метаматериалов утверждается, что для периодических структур пространственная

дисперсия существенна, когда нельзя принебречь влиянием полей в соседних элементарных ячейках.

В работе [101] исследован оптический отклик субволнового массива отверстий в видимом и ИК-диапазоне излучений. С помощью спектральной эллипсометрической матрицы Мюллера найдено, что величина поворота вектора поляризации на несколько порядков больше, чем для хиральных молекул. Утверждается, что хотя физика данных явлений неразличима, но эти два явления различны: в то время какая оптическая активность есть следствие магнитных взаимодействий, наноструктуры на квадратной решётке врашают поляризацию за счет пространственной дисперсии.

В работе [102] утверждается, что на основе графена могут быть созданы плазмонные устройства, работающие при низких терагерцовых частотах, в отличии от благородных металлов. Однако, при таких частотах в графене наблюдается сильная пространственная дисперсия, заметно влияющая на распространение поверхностных плазмонных волн.

Таким образом, учёт пространственной дисперсии может помочь при изучении метаматериалов.

### 1.3.3 Возникновение добавочных волн

Ещё одним эффектом пространственной дисперсии является возникновение добавочных волн, которые в случае пренебрежения пространственной дисперсией не могут существовать. Так в работах [1; 103; 104] показаны условия, приводящие к существованию добавочных световых волн. В работах [105; 106] исследованы добавочные волны при взаимодействии микроволнового излучения с ледяным покровом. В работе [107] показано, что учёт флуктуаций ориентации осей неполярных аксиально-симметричных молекул приводит к пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости одноосного кристалла, а также в определённых областях углов между волновым вектором и оптической осью кристалла возможно существование добавочных медленных необыкновенных электромагнитных волн.

## 1.4 Поверхностные поляритоны в наноструктурах.

Термин поляритон был введён в году Дж.Д. Хопфилдом в 1958 году [108, с. 1558] и имел смысл волны поляризации. Поверхностный поляритон распространяется в среде с границами и является поверхностной электромагнитной волной, сочетающей в себе свойства фотонов и элементарных возбуждений среды. В зависимости от среды существуют различные элементарные возбуждения. Если средой является диэлектрик, то к элементарным возбуждениям необходимо отнести экситоны Френкеля в силу того, что диэлектрическая проницаемость имеет высокое значение. По сути дела экситон Френкеля является возбуждённым состоянием атома или молекулы, из которых состоит кристалл. Для полупроводников появляется возможность существования экситонов Ванье-Мотта, т.е. экситонов большого радиуса (рисунок 1.10).

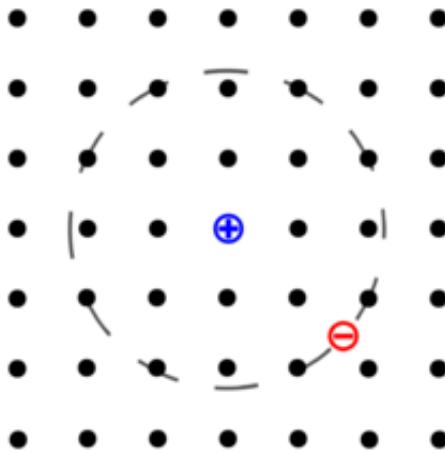


Рисунок 1.10 — Экситон Ванье-Мотта.

Экситоны могут взаимодействовать со светом и образовывать поляритоны.

В металлах основной квазичастицей является плазмон. Именно в металлах при определённых условиях можно часто получить так называемый поверхностный плазмонный резонанс (рисунок 1.11), т.к. он происходит при взаимодействии плазмонов кристалла вблизи поверхности с внешней электромагнитной волной.

Таким образом по характеру квазичастиц присутствующих в среде можно провести классификацию поверхностных поляритонов и разделить их на фононные, экситонные, плазмонные и др. Во всех случаях, для образования

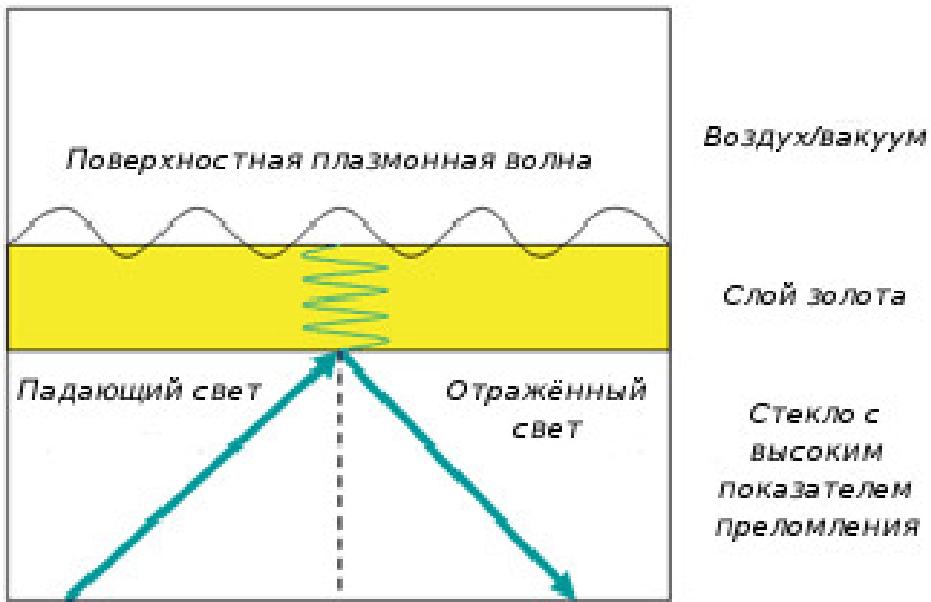


Рисунок 1.11 — Поверхностный плазмонный резонанс.

связанного состояния типа фотон — квазичастица, взаимодействие квазичастицы с фотоном должно быть резонансным, т.е. должны выполняться условия (1.4), (1.5):

$$\omega = \Omega, \quad (1.4)$$

$$q_x = k_x. \quad (1.5)$$

Здесь  $\omega$  — частота квазичастицы в среде,  $\Omega$  — частота внешней электромагнитной волны (фотона),  $q_x$  — волновой вектор квазичастицы,  $k_x$  — волновой вектор внешней электромагнитной волны (фотона).

В силу убывания по экспоненте интенсивности электромагнитной волны при удалении от границы раздела (рисунок 1.12) поверхностные поляритоны имеют высокую чувствительность к дефектам, шероховатостям и прочим геометрическим параметрам поверхности, а так же к химическому составу. Это позволяет использовать поверхностные поляритоны в спектроскопии и при высокоточном (прецизионном) анализе поверхности. Существуют отдельные разделы — спектроскопия поверхностных поляритонов и свойства поверхности.

К основным способам возбуждения поверхностных поляритонов относят:

1. Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО) и многократное нарушенное полное внутреннее отражение (МНПВО) в геометриях Отто и Кречмана;

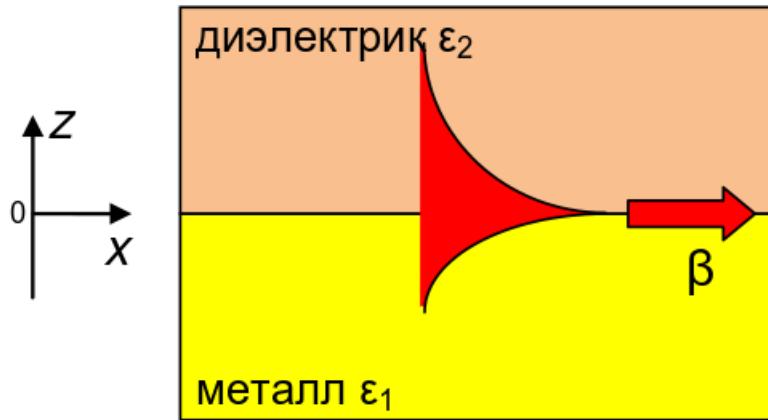


Рисунок 1.12 — Схематическое изображение ПП, распространяющегося вдоль границы раздела.

## 2. Генерация на шероховатостях поверхности.

На рисунке 1.13 схематически изображены эти основные способы возбуждения поверхностных поляритонов.

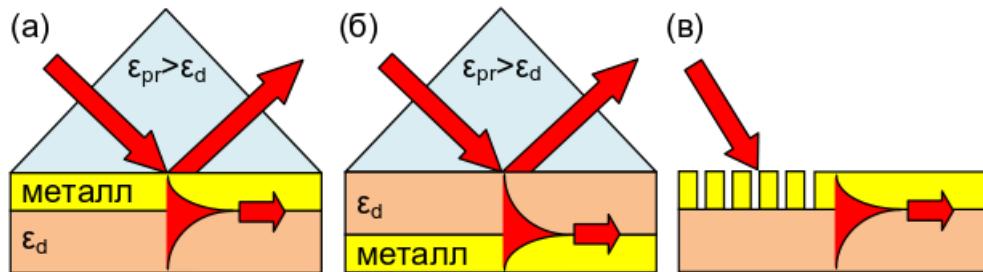


Рисунок 1.13 — Способы возбуждения поверхностных поляритонов: (а) нарушенное полное внутреннее отражение в геометрии Кречмана; (б) нарушенное полное внутреннее отражение в геометрии Отто; (в) генерация на шероховатостях поверхности.

Так как поверхностный поляритон это квазичастица составная, т.е. сложная, которая содержит в себе фотон и элементарные возбуждения среды, следовательно, она обладает свойствами как фотонов, так и элементарных возбуждений среды. Электромагнитные поля (лазерные) при линейных процессах не подвержены каким бы то ни было внешним воздействиям, ими сложно управлять, в отличии от электронов, которыми управлять можно с помощью электромагнитного поля. Это подтверждается развитием электроники и её приборной базы. Аналогично можно создать структуры, которые смогут изменять параметры света и использовать свет в качестве элемента приборов, тем самым

повысив скорость их работы. Поляритоном в объёме и поверхностным поляритоном можно управлять также, как можно управлять теми элементарными возбуждениями среды, из которых он состоит. Объёмный поляритон довольно слабое состояние, которое можно разрушить различными диссипациями, колебаниями решётки, вызванными температурой. Предполагается, что поверхностный поляритон можно получить при комнатных температурах в силу того, что атомы поверхности испытывают меньшее влияние теплового движения, чем атомы в объёме вещества. Если рассматривать наноструктуры, например, тонкую плёнку, то в ней существует сразу две поверхности и довольно высокая стабильность, которая как предполагается позволит нам управлять поверхностным поляритоном в наноструктурах при комнатных температурах.

## 1.5 Методы описания электромагнитных свойств наноструктур

Для определения метода, которым будут описываться электромагнитные свойства наноструктур важно определить сам термин наноструктуры. Под наноструктурами следует понимать структуры, размеры которых хотя бы в одном декартовом направлении не превышают размеры, при которых существуют квантовые эффекты размерности. При этом, например, тонкая плёнка, толщина которой позволяет существовать квантовым эффектам поведения квазичастиц, в других направлениях — абсолютно макроскопический объект. В отличии от наноплёнки, с небольшими наночастицами или квантовыми точками можно работать, как с молекулами. Размеры их таковы, что современные вычислительные ресурсы позволяют проводить расчёты с использованием теории функционала плотности за разумное время. Но если мы имеем дело с наностержнями, наноплёнками или нанотрубками, то возникает необходимость использовать трансляционную симметрию и периодические граничные условия.

В настоящей работе для описания взаимодействия электромагнитного излучения с наноструктурами рассматривается полуклассический подход, а именно: вещества рассматриваются с помощью квантовой теории, а электромагнитное поле описывается классическими векторными функциями. Диэлектрическая проницаемость — есть результат квантовомеханического усреднения, её расчёт производился различными способами довольно давно. В одном из них использовались базисы волновых функций и собственных значений энергии, рассчитанных заранее, путём решения уравнения Шрёдингера. В другом — метод Кубо, оперирующий матрицей плотности и использующий уравнение Лиувилля. При данных подходах остается лишь найти волновые функции или матрицу плотности, используя имеющиеся теории и расчётные методы. Для нахождения волновых функций (матриц плотности) можно использовать готовые программные продукты (SIESTA, Gaussian, Games, ABINIT и др.).

Существуют экспериментальные данные о частотной зависимости диэлектрической проницаемости, которые будут объяснены в данной работе с использованием именно полуклассического подхода. Очевидно, такой подход также может быть полезен при создании материалов с заданными свойствами.

Диэлектрическая проницаемость, если она рассчитана с помощью квантовой теории, правильно описывает электродинамику и оптику для любых структур. Единственная проблема — адекватно описать само вещество.

В многих задачах по взаимодействию электромагнитного излучения с веществом можно использовать классические уравнения электродинамики Максвелла в следующей форме:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho, \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0, \\ \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \end{array} \right. \quad (1.6)$$

Переход к уравнениям использующим описание квантовой системы с помощью электронной плотности, а не волновой функции в качестве характеристики квантовой системы, обоснован в литературе (например в работе [109]).

Чтобы система (1.6) была полной и разрешимой, к ней нужно добавить материальные уравнения и граничные условия. В качестве граничных условий обычно выбирается условие непрерывности тангенциальных компонент напряжённости электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}$  полей. При учёте пространственной дисперсии необходимы дополнительные граничные условия, при решении задачи об отражении [1]. Материальные уравнения в зависимости от исследуемых свойств системы и приближений различны. Мы будем использовать следующие материальные уравнения (1.7), (1.8): соответственно

$$\vec{D}_i = \epsilon_{ij} \vec{E}_j, \quad (1.7)$$

$$\vec{B}_i = \mu_{ij} \vec{H}_j, \quad (1.8)$$

где  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$  — вектора электрической и магнитной индукции, а также электрической и магнитной напряжённости электромагнитного поля соответственно,  $\epsilon_{ij}$ ,  $\mu_{ij}$  — соответственно тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости.

В данной работе рассматриваются немагнитные среды, следовательно можно положить  $\mu = 1$  для всех пространственных направлений, а также

используются уравнения, оперирующие электронной плотностью — уравнения Кона-Шэма и Лиувилля (пункты 1.7.1 и 1.7.2 соответственно). Первое из них является частью теории функционала плотности, а второе — частью подхода к описанию взаимодействия возмущающего воздействия на вещество, используя матрицы плотности. В пунктах ниже будут представлены краткие изложения этих двух методов расчёта.

## 1.6 Применимость макротеории к описанию оптических свойств наноструктур

В книге [4, с. 133] указывается на то, что «если переходный слой микроскопический, т. е. если  $L \approx a$ , в рамках макроскопической электродинамики уже невозможно говорить о значениях полей  $\vec{D}$  и  $\vec{E}$  внутри слоя и соотношение (1.9) теряет смысл».

$$\vec{D}_i(\omega, x, y, z) = \epsilon_{ij}(\omega, z) \vec{E}_j(\omega, x, y, z), \quad (1.9)$$

где  $\epsilon_{ij}$  — диэлектрическая проницаемость переходного слоя. Однако, соотношение (1.9) сохраняется, если диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{ij}$  рассчитана с помощью квантовой теории. Также [4, с. 132] замечают, что «в тех случаях, когда плёнкой служит полупроводник, толщина  $L$  меньше или порядка эффективного боровского радиуса  $a_B$  экситона в достаточно толстом полупроводнике, диэлектрическая проницаемость плёнки  $\epsilon_{ij}$  становится функцией  $L$ . В этих условиях для области экситонных резонансов  $\epsilon_{ij}$  зависит не только от частоты  $\omega$ , но и от волнового вектора поверхности волны  $\vec{k}$ ». Также в [110, с. 352] авторы высказывают мнение, о применимости оптических постоянных объёмного вещества в расчётах, связанных с малыми частицами: «наше мнение, основанное на расчётах из работ [111; 112] и на результатах тех экспериментов, которые были проведены достаточно тщательно и допускают недвусмысленную интерпретацию, состоит в том, что квантовые эффекты размера несущественны, за исключением частиц, размер которых во много раз меньше 1000 Å и составляет в большинстве конкретных примеров величину меньше 100 Å». Далее в главе 12 этой же книги приведены результаты, подтверждающие это высказывание. В работе [113, с. 876] высказывается мнение о не тождественности

диэлектрической проницаемости наноструктур и диэлектрической проницаемости материалов, из которых они состоят. Согласно [114] в условиях, когда длина волны  $\lambda$  становится сопоставима с размерами атомов  $a$ , то макроскопическое описание поля уже невозможно.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{ij}$  требует конкретного квантовомеханического расчёта, а не берётся из справочника. В данной диссертационной работе проводится именно такой квантовомеханический расчёт диэлектрической проницаемости.

## 1.7 Микротеории

Квантово-механический метод расчёта комплексной диэлектрической проницаемости включает в себя два этапа:

1. Расчёт электронной конфигурации изучаемой системы (клUSTERа, молекулы, твёрдого тела) путём решения самосогласованной задачи на собственные значения и функции;
2. Расчёт действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости на основе полученных значений энергии и волновых функций или электронной плотности системы.

Существует множество квантово-механических методов расчёта основного состояния системы, а также возбуждённых состояний:

- неэмпирические методы (метод Хартри-Фока с различными базисными наборами, многочастичная теория, DFT, TDDFT);
- полуэмпирические методы (MNDO, PM3, AM1, RM1, ZINDO и др.).

Для достижения поставленной цели требуется выбрать ряд методов расчёта диэлектрической проницаемости. В работе будут использованы подходы, использующие формулу Кубо-Гринвуда и подход Аграновича, Гинзбурга.

### 1.7.1 Теория функционала плотности

В методе функционала плотности речь идет о системе взаимодействующих электронов [115]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \nu_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_i - r_j}, \quad (1.10)$$

$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$  — кинетическая энергия электронов,  $\sum_i \nu_{ext}(r_i)$  — энергия электронов во внешнем поле,  $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_i - r_j}$  — слагаемое, описывающее взаимодействие электронов.

Практическое вычисление функционала плотности стало возможным с появлением подхода, основанного на уравнении Хартри-Фока и изложенного Коном и Шэмом. Идея этого подхода состоит в том, что гамильтониан сложной системы (1.10) заменяется на систему, для которой функционал плотности можно вычислить в явном виде.

Подход Кона-Шэма основывается на двух предположениях:

1. Точная электронная плотность основного состояния может быть заменена на плотность свободных частиц вспомогательной системы.
2. Вспомогательный гамильтониан выбирается так, что он имеет обычную кинетическую энергию и эффективный локальный потенциал, который ответственен за кулоновское взаимодействие, корреляцию и обмен.

Уравнение Кона-Шэма представляется в виде [116]:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + \nu_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r), \quad (1.11)$$

где  $\varepsilon_{i\sigma}$ ,  $\Psi_{i\sigma}(r)$  — собственные значения энергий и собственные волновые функции Кона — Шэма.

Потенциал Кона-Шэма  $\nu_{KS}(r)$  определяется выражением:

$$\nu_{KS}(r) = \nu_{ext}(r) + \nu_H(r) + \nu_{XC}(r), \quad (1.12)$$

$$\nu_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (1.13)$$

$\nu_H(r)$  — слагаемое Хартри, которое описывает электрон-электронное отталкивание.

$$\nu_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)}, \quad (1.14)$$

где  $\nu_{XC}(r)$  — обменно-корреляционное слагаемое,  $E_{XC}$  — обменно-корреляционная энергия.

Последнее слагаемое в скобках называется обменно-корреляционной энергией (exchange-correlation):

$$E_{XC} = (T - T_S + U - E_H). \quad (1.15)$$

Выражение (1.15) является определением. Очевидно, что это сумма двух слагаемых: первое — разность кинетических энергий взаимодействующих и свободных частиц, а второе — разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

$\nu_{ext}(r)$  — внешний по отношению к электронам электростатический потенциал, создаваемый ядрами.

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2, \quad (1.16)$$

где  $n(r)$  — электронная плотность.

Уравнение (1.11) имеет вид одночастичного уравнения Шрёдингера для частицы движущейся в самосогласованном потенциале. Формула (1.12) определяет структуру этого потенциала. Важными отличиями этого уравнения являются обменно-корреляционный потенциал, а также интерпретация собственного значения  $\varepsilon_{i\sigma}$ . Знание точного выражения для обменно-корреляционной энергии даёт способ точного описания многоэлектронных эффектов. Обменно-корреляционный потенциал играет важную роль в теории функционала плотности.

## Обменно-корреляционная энергия

Точный аналитический вид обменно-корреляционной энергии неизвестен. Однако можно найти удачную аппроксимацию, которая обуславливает успех

теории Кона-Шэма в практических применениях. Условно такие аппроксимации можно поделить на два типа: LDA (local-density approximation) и GGA (generalized gradient approximation). Ранее обменная часть для однородного газа уже была вычислена, в атомных единицах записывается в виде:

Выражение для LDA получается, если:

$$E_{XC}^{LDA} = \int v_{XC}(n(r)) n(r) dr, \quad (1.17)$$

где  $v_{XC}(n)$  — есть обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа.

$$v_X(n) = -\frac{0,458}{r_s(n)}, \quad (1.18)$$

где  $r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$ .

Способ вычисления корреляционной части энергии для малой электронной плотности впервые предложил Е.П. Вигнер [117].

$$v_C(n) = -\frac{0,88}{r_s(n) + 7,8}. \quad (1.19)$$

Также имеется интерполяционная формула, которая позволяет получить выражение для обменно-корреляционной энергии при любой плотности [118; 119]:

$$v_{XC}(n) = -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln \left(1 + \frac{11,4}{r_s(n)}\right). \quad (1.20)$$

Выражение (1.20) было проверено прямым вычислением методом Монте-Карло и справедливо с точностью  $\pm 1\%$ .

GGA приближение получается путём учёта неоднородного распределения электронной плотности. Выражение для обменно-корреляционной энергии разлагается по степеням градиента плотности.

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}^{LDA} + \int f(n(r), |\nabla n(r)|) n(r) dr, \quad (1.21)$$

где  $f(n(r), |\nabla n(r)|)$  — функция, для которой получено приближённое выражение.

## Решение уравнения Конна-Шэма

Уравнение Конна-Шэма позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного приближения 1.11. Ниже приведится схема для случая, когда учитывается спин электрона:

1. Задается некоторая плотность («затравочная» или initial guess):  $n(r)$ .
2. Вычисляется потенциал, например, по формулам типа:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_{KS}(r) &= \mathbf{v}_{ext}(r) + \mathbf{v}_H(r) + \mathbf{v}_{XC}(r), \quad \mathbf{v}_H = \int \frac{n(r')}{|r - r'| dr'}, \\ \mathbf{v}_{XC}(n) &= -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln \left( 1 + \frac{11,4}{r_s(n)} \right).\end{aligned}$$

3. Находится волновая функция  $\Psi_{i\sigma}$  и энергии  $\epsilon_{i\sigma}$  согласно (1.11).

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Вышеприведённая процедура повторяется, пока не выполнены определённые критерии сходимости (рисунок 1.14). Метод контроля — сходимость функционала полной энергии.

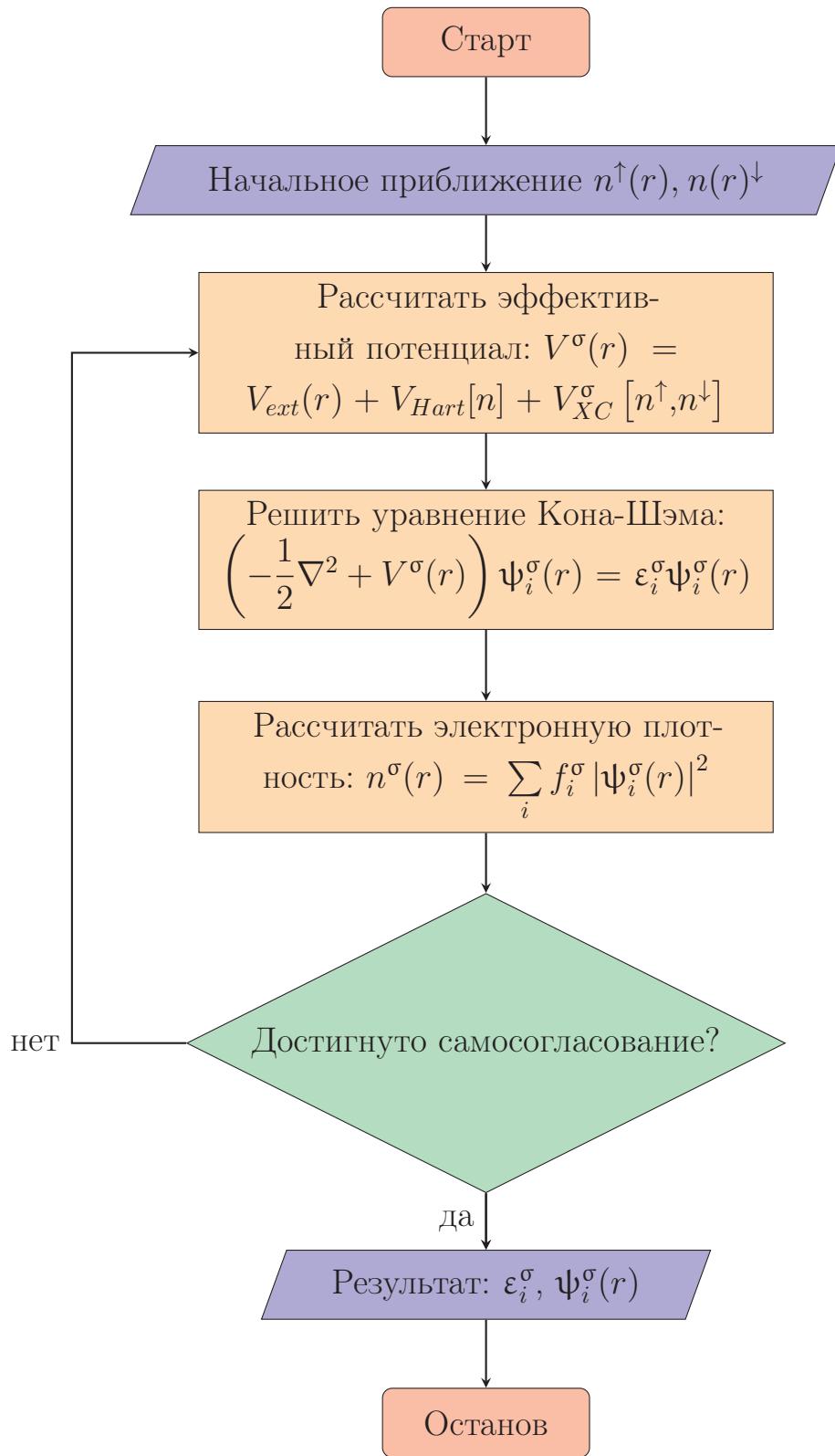


Рисунок 1.14 — Блок схема решения уравнения Кона-Шэма.

### 1.7.2 Метод матриц плотности

Формализм матриц плотности, основан на утверждении о том, что среднее статистическое значение любой физической величины  $\Phi$  выражается через статистический оператор  $\hat{\rho}$ .

$$\langle \Phi \rangle = \text{Sp} (\hat{\rho} \hat{\Phi}), \quad \text{Sp } \hat{\rho} = 1, \quad (1.22)$$

где  $\hat{\Phi}$  — оператор, отвечающий физической величине  $\Phi$ .

Оператор  $\hat{\rho}$  в свою очередь удовлетворяет уравнению Лиувилля:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \equiv \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}, \quad (1.23)$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан квантовой системы.

Начальное условие для квантовой системы представляется в виде:

$$\hat{\rho}(-\infty) = \hat{\rho}_0, \quad (1.24)$$

где  $\hat{\rho}_0$  — равновесный оператор Гиббса.

Подробное изложение вывода формулы Кубо-Гринвуда приведено в книге [109]. Ниже представлена полученная формула:

$$\begin{aligned} \text{Im } \varkappa = -\pi \sum_{s_1, s} f_0(\varepsilon_s) [1 - f_0(\varepsilon_{s_1})] \times \\ \times \{B_{s_1 s} \Phi_{ss_1} \delta(\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega) - B_{ss_1} \Phi_{s_1 s} \delta(\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s + \hbar\omega)\}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Ниже показан вывод формулы, которая используется программой SIESTA.

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega), \quad (1.26)$$

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{n,m} f_{nm}(\vec{k}) \frac{r_{nm}^i(\vec{k}) r_{nm}^i(\vec{k})}{\omega(\vec{k}) - \omega} = \frac{\varepsilon_{ij}(\omega) - \delta_{ij}}{4\pi}, \quad (1.27)$$

где  $n, m$  — номера энергетических уровней;

$\Omega$  — нормализующий объём;

$\omega_{mn}(\vec{k}) = \omega_m(\vec{k}) - \omega(\vec{k})$  — разница между частотами уровней в атоме;

$$\begin{cases} r_{nm}^i(\vec{k}) = \frac{\varphi_{nm}^i(\vec{k})}{i\omega_{nm}} & \omega_n \neq \omega_m \\ r_{nm}^i(\vec{k}) = 0 & \omega_n = \omega_m \end{cases} \quad \text{матричные элементы оператора координаты } \hat{r};$$

$\varphi_{nm}^i(\vec{k}) = m^{-1}p_{nm}^i(\vec{k})$ , где  $m$  — масса свободного электрона,  $p_{nm}^i$  — матричный элемент оператора импульса.

$f_{mn}(\vec{k}) = f_m(\vec{k}) - f_n(\vec{k})$  — функция заполнения Ферми, которая представляется выражением:

$$f_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (1.28)$$

где  $E_i$  — энергия  $i$ -того уровня,  $g_i$  — степень вырождения  $i$ -того уровня,  $\mu$  — химический потенциал,  $kT$  — тепловая энергия.

В расчёте учитываются только дипольные переходы.

По определению:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}^{(1)}(\omega) \quad (1.29)$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости представляется формулой (1.30):

$$\text{Im } \varepsilon_{ij}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar\pi} \sum_{n,m} \int d\vec{k} f_{nm}(\vec{k}) \frac{\varphi_{nm}^i(\vec{k})\varphi_{nm}^j(\vec{k})}{\omega_{mn}^2} \delta(\omega - \omega_{mn}(\vec{k})). \quad (1.30)$$

Однако, в SIESTA недиагональные элементы не рассчитываются:

$$\text{Im}[\varepsilon^0(\vec{n}, \omega)] = 2 \times 4\pi/V_{cell} \int dk^3 \sum_i \sum_j f_i(1-f_j) \frac{|\langle \Phi_i(\vec{k}) | \vec{\nabla} \vec{n} | \Phi_j(\vec{k}) \rangle|^2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2} \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j \pm \omega). \quad (1.31)$$

Формула (1.31) (в системе единиц Хартри) позволяет получить частотную зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости [14; 15; 120], которая является модификацией известной формулы Кубо-Гринвуда [109, с. 299] (формула (1.25)). Данный метод используется в подпрограмме Optical, входящей в пакет квантово-механических расчётов SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).

Затем с помощью соотношений Крамерса-Кронига (1.31) (специальные утилиты в пакете SIESTA) восстанавливается действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\operatorname{Re} \epsilon(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} \epsilon(z)}{z - \omega} dz. \quad (1.32)$$

Интеграл в формуле (1.32) берётся в смысле главного значения.

Получить информацию об анизотропии оптических свойств с помощью программы SIESTA можно, рассчитав диагональные компоненты тензора комплексной диэлектрической проницаемости. Это можно сделать, задав направления напряжённости или волнового вектора в декартовых координатах, и, получая зависимости от энергии электромагнитной волны соответствующих компонент диэлектрической проницаемости. Например, в статье [95] производился расчёт независимых диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости в связи с орторомбической структурой кристаллов, которая является оптически биаксиальной.

## 1.8 Выводы по первой главе

Проведён анализ литературы, который выявил основные тенденции в области исследований оптических свойств наноструктур, такие как:

1. Современные методы синтеза позволяют получать наноструктуры сложной геометрии с высокой точностью, следовательно, при описании взаимодействия таких структур с электромагнитным полем важно учитывать размерные эффекты и эффекты пространственной дисперсии.
2. Различные типы наноструктур предоставляют широкое разнообразие их применений при взаимодействии таких структур с высокочастотным электромагнитным полем.
3. Для описания такого взаимодействия можно использовать методы квантовой механики (матриц плотности, теория функционала плотности) с учётом допустимых ограничений.

Также определены области применимости макро- и микротеорий при описании оптических параметров сред. Так макротеория применима лишь для наноструктур, в которых слабо выражены размерные эффекты или пространственное ограничение носителей заряда и квазичастиц, существующих в каждой конкретной наноструктуре. Полуклассический подход справедлив для длин волн значительно превосходящих атомные размеры. Для оптического диапазона это условие выполняется.

Выбраны типы наноструктур для расчёта с классификацией по пространственным измерениям и типу запрещённой зоны: металлы (определенные конфигурации борных, боронитридных нанотрубок, титан) и полупроводники (определенные конфигурации борных, боронитридных нанотрубок, оксид титана, кремний, арсенид галлия, силицен).

Проведённый обзор литературы указывает на актуальность проблемы исследования и необходимость учёта эффектов анизотропии и пространственной дисперсии в наноструктурах.

## Глава 2. Расчёт диагональных элементов тензора комплексной диэлектрической проницаемости из первых принципов

В данной главе изложены результаты расчётов диэлектрической проницаемости с использованием программы SIESTA и выбранного полуклассического подхода. Наноматериалы являются анизотропными веществами. Для описания оптических свойств наноструктур нужно учитывать, что диэлектрическая проницаемость является тензором второго ранга.

### 2.1 Тензор диэлектрической проницаемости из первых принципов

В данной диссертационной работе будет использоваться полуклассический подход, т.е. излучение будет рассматриваться как плоская волна, а вещество как квантовая система. В полуклассическом подходе искомый тензор представляется формулой [1]:

$$\varepsilon_{ij}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = \left(1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e^2}{m_{\alpha}}\right) \delta_{ij} - \frac{4\pi c^2}{h\omega^2 V} \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k}) M_{mn}^j(\vec{k})}{\omega - \omega_m + \omega_n} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k}) M_{nm}^j(\vec{k})}{\omega + \omega_m - \omega_n} \right]. \quad (2.1)$$

Данная формула учитывает релаксацию, взаимодействующих с электромагнитным полем свободных носителей заряда (квазичастиц) путём введения комплексной частоты и основана на расчёте матричных элементов электромагнитных переходов при взаимодействии квантовой системы с электромагнитным излучением. Формула (2.1) предполагает наличие информации о базисе собственных волновых функций и собственных энергиях гамильтониана рассчитываемых структур. Таким образом, требуется найти набор волновых функций для данной квантовой системы и набор собственных значений. Для нахождения данных наборов можно воспользоваться одним из существующих программных пакетов, например, ABINIT, SIESTA. Каждый из них, в свою очередь, в свою

очередь использует подход псевдопотенциала, в разы ускоряющий расчёт. Далее подставим полученные наборы в формулу для тензора диэлектрической проницаемости и получим искомую зависимость.

Для определения матричных элементов  $M_{mn}^j(\vec{k})$  необходимо знать вид волновых функций. Для их получения взята программа SIESTA, которая использует метод МО ЛКАО. В качестве базисных функций выбираются НАО (numerical atomic orbitals), которые представляют собой численное решение уравнения Конга-Шэма для изолированного псевдоатома с теми же приближениями (обменный функционал, псевдопотенциал), что и для конденсированной системы.

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) R_l(r) = E_l R_l(r). \quad (2.2)$$

Решение данного уравнения производится методом Нумерова. Базисная функция представляется в виде:

$$\varphi_{Ilm}(\vec{r}) = R_{Ilm}(|\vec{r}_I|) Y_{lm}(\hat{r}_I). \quad (2.3)$$

Базис характеризуется размером (количеством функций на один атом), диапазоном (пространственным расширением орбиталей), формой радиальной части. В качестве угловой части – функции бесселя. Интересно то, что базисные функции строятся для изолированных атомов, а используются в конденсированном веществе. Это делается для большей гибкости при описании различных систем. Однако было решено использовать численные данные о базисных функциях, которыми оперирует SIESTA. В данной программе они представлены в виде:  $\Psi_\mu = \sum_v C_{\mu v} R_v$ , где  $C_{\mu v}$  – коэффициенты при базисных волновых функциях  $R_v$  радиальная часть, которых представлена таблично, а угловая аналитически.

Таким образом,

$$\Psi_\mu = \sum_v C_{\mu v} R_v(r) Y_v(\theta, \varphi). \quad (2.4)$$

Далее переобозначим  $\Psi_v \equiv \Psi_{n0}$  – полная функция состояния системы.

Для расчёта тензора диэлектрической проницаемости нужно знать компоненты матричных элементов, которые находятся, исходя из того, что:

$$M_{nm}(\vec{k}) = \langle \Psi_{n0} | \hat{M}(\vec{k}) | \Psi_{m0} \rangle = \int_V \Psi_{n0}^* \hat{M}(\vec{k}) \Psi_{m0} dV, \quad (2.5)$$

$$\hat{M}(\vec{k}) = - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( \hat{p}_{\alpha} e^{i\vec{k}\vec{r}} + e^{i\vec{k}\vec{r}} \hat{p}_{\alpha} \right), \quad (2.6)$$

$$\hat{p}_{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\alpha}} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} + \frac{1}{r_{\alpha}} \frac{1}{\partial \theta_{\alpha}} + \frac{1}{r_{\alpha} \sin \theta_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial \varphi_{\alpha}} \right), \quad (2.7)$$

Далее подставляем (2.7) в (2.6) и результат в выражение для матричного элемента (2.5):

$$M_{nm}(\vec{k}) = \int_V \Psi_{n0}^* \left[ -\frac{Ne}{2mc} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left( e^{i\vec{k}\vec{r}} \Psi_{m0} \right) + e^{i\vec{k}\vec{r}} \left( -i\hbar \frac{\partial \Psi_{m0}}{\partial \vec{r}} \right) \right) \right] dV. \quad (2.8)$$

Чтобы получить компоненты матричного элемента, необходимо умножить слева на единичный вектор:

$$\vec{n}_x \hat{p}_{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}. \quad (2.9)$$

Тогда получаем:

$$\hat{M}_x(k_x) = - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( \hat{p}_{\alpha} e^{ik_x r} + e^{ik_x r} \hat{p}_{\alpha} \right). \quad (2.10)$$

Аналогично для  $\hat{M}_y(k_y)$  и  $\hat{M}_z(k_z)$ .

Из формулы определяющей матричный элемент видно, что для решения задачи нужно знать частные производные волновой функции по декартовым координатам.

$$\frac{\partial}{\partial q_{\alpha}} \Psi_m(r, \theta, \varphi) = \frac{\partial \Psi_m(r, \theta, \varphi)}{\partial r_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} + \frac{\partial \Psi_m(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta_{\alpha}} \frac{\theta_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} + \frac{\partial \Psi_m(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi_{\alpha}} \frac{\varphi_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}}, \quad q = x, y, z. \quad (2.11)$$

Учитывая (2.4) преобразуем выражение выше:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial q_{\alpha}} \left( \sum_{\nu} C_{\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi) \right) = \\ & = \sum_{\nu} C_{\nu} \left[ Y_{\nu}(\theta, \varphi) \frac{\partial R_{\nu}(r_{\alpha})}{\partial r_{\alpha}} \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} + R_{\nu}(r) \left( \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \theta_{\alpha}} \frac{\partial \theta_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} + \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi_{\alpha}} \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial q_{\alpha}} \right) \right], \\ & \quad q = x, y, z. \quad (2.12) \end{aligned}$$

Очевидно, необходимо найти производные по пространственным координатам. Ниже приведены результаты.

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin\theta \cos\varphi & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin\theta \sin\varphi & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos\theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \sin\theta \cos\varphi & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \sin\theta \sin\varphi & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \cos\theta \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \sin\theta \cos\varphi & \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \sin\theta \sin\varphi & \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= \cos\theta. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Выражения для компонент матричных элементов после взятия производных упрощаются:

$$M_{nm}^q(\vec{k}) = \int_V \Psi_n^* \left[ - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( -i\hbar \left( ik_q e^{ik_q r_{\alpha}} \Psi_m + e^{ik_q r_{\alpha}} \frac{\partial \Psi_m}{\partial q_{\alpha}} \right) - i\hbar e^{i\vec{k}r_{\alpha}} \frac{\partial \Psi_m}{\partial q_{\alpha}} \right) \right] dV. \quad (2.14)$$

Далее для тождественных частиц (электронов) сумма под знаком интеграла заменяется произведением, раскрывая скобки и вынося константы и общий множитель, находим:

$$M_{nm}^q(\vec{k}) = \sum \frac{e}{2mc} \int_V \Psi_n^* \left[ e^{ik_q r} \left( 2i\hbar \frac{\partial \Psi_m}{\partial q} - \hbar k_q \Psi_m \right) \right] dV. \quad (2.15)$$

Интеграл берётся численно, методом трапеций [121], а производные – двухточечным методом.

$$\begin{aligned} M_{nm}^q(\vec{k}) &= \frac{Ne}{2mc} \int_0^r \int_0^{\theta} \int_0^{\varphi} \Psi_n^* \left[ e^{ik_q r} \left( 2i\hbar \frac{\partial \Psi_m}{\partial q} - \hbar k_q \Psi_m \right) \right] dV \approx \\ &\approx \frac{Ne}{2mc} \left[ h_r h_{\theta} h_{\varphi} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^l \Psi_n^* e^{ik_q r} \left( 2i\hbar \frac{\partial \Psi_m}{\partial q} - \hbar k_q \Psi_m \right) \right], \end{aligned} \quad (2.16)$$

где  $h_r, h_{\theta}, h_{\varphi}$  – шаг численного интегрирования.

Получив матричные элементы, можно рассчитать компоненты тензора диэлектрической проницаемости.

## 2.2 Объёмный и наноразмерный альфа-титан

С точки зрения наноэлектроники титан интересен тем, что он легко образует широкозонный полупроводник диоксид титана на своей поверхности. Зачастую толщина оксидной плёнки составляет нанометры, что по сути делает такую плёнку природнойnanoструктурой. Титан в данном случае играет роль подложки. Также титан может выступать подложкой для выращивания методом литографии островков диоксида титана на своей поверхности. Очевидно, представляет интерес исследовать оптические свойства самого титана.

Основной целью данного пункта является поиск зависимостей диагональных компонент действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости из первых принципов для объёмной фазы и слоёв титана. Дополнительно требуется выявить размерный эффект.

Известно, что титан имеет гексагональную плотноупакованную решётку (рисунке 2.1).

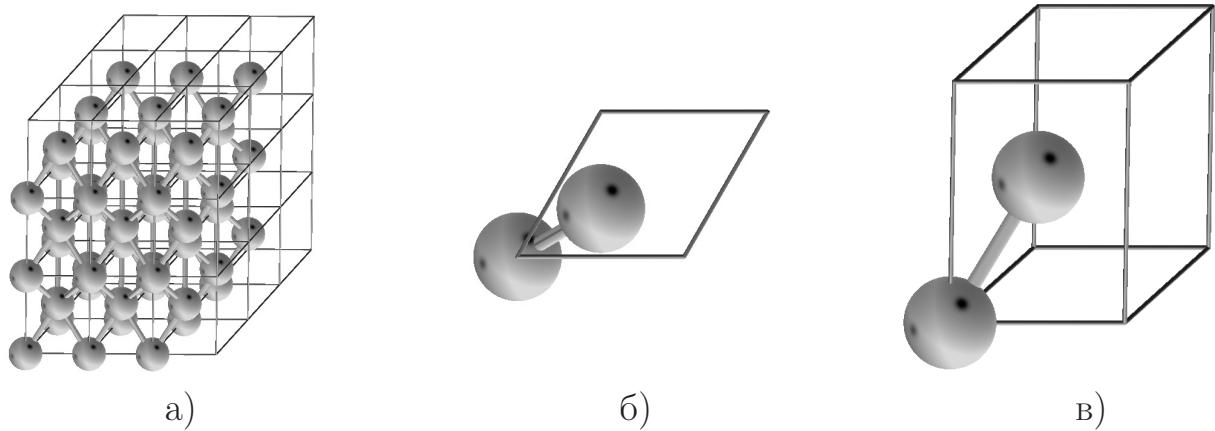


Рисунок 2.1 — Элементарная структура альфа-титана: а) решётка  $3 \times 3 \times 3$ ; б) вид сверху; в) элементарная ячейка.

Для выбора наиболее подходящих параметров расчёта была проведена серия расчётов в диапазоне энергий [0,5:6,7] эВ для поликристаллического титана. На рисунке 2.2 представлены результаты сравнения с экспериментальными данными из работы [122]. Наблюдается хорошее согласие рассчитанных данных с экспериментом, что подтверждает правильность полуклассического подхода.

Незначительные расхождения с экспериментом, предположительно, связаны с выбором базисного набора волновых функций, с помощью которых

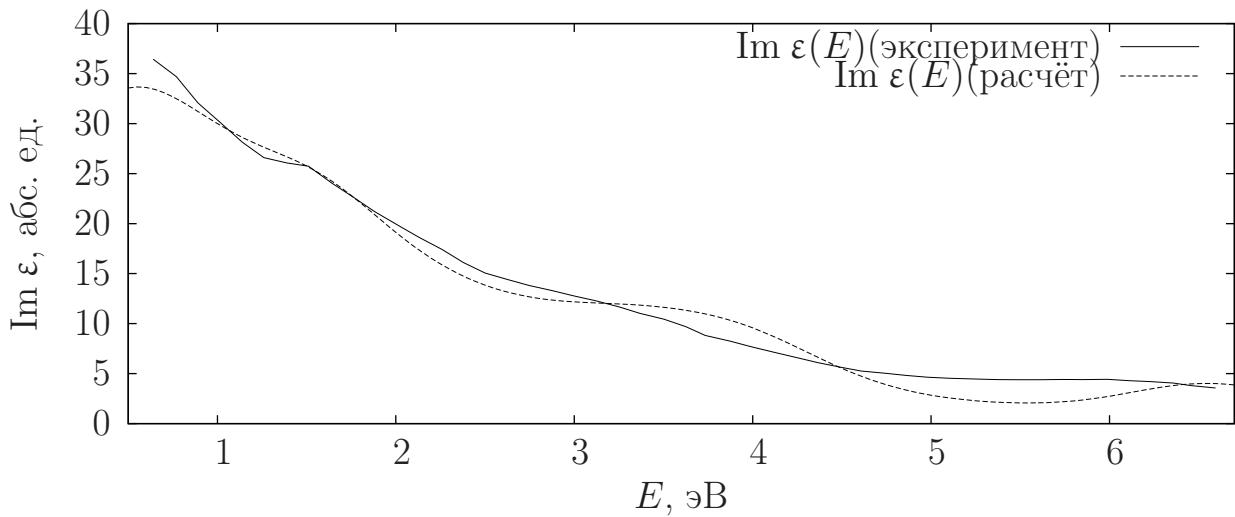


Рисунок 2.2 — Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для объёмной фазы поликристаллического альфа-титана.

производится квантово-механическое описание титана. Более полный базисный набор повысит точность и время расчёта.

Ситуация с действительной частью комплексной диэлектрической проницаемости обстоит сложнее. Сравнение с экспериментальными данными разных авторов [122–124] приведено на рисунке 2.3.

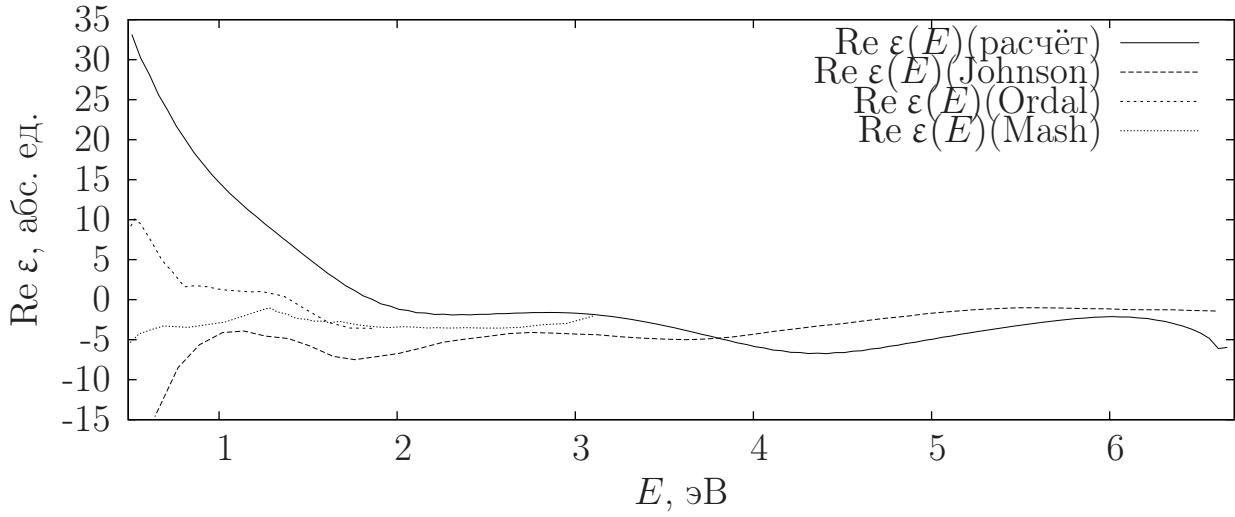


Рисунок 2.3 — Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для объёмной фазы поликристаллического альфа-титана.

Данные зависимости говорят лишь о некотором качественном согласии расчёта с экспериментом в области [0,5:6,7] эВ.

На основе полученных данных был проведён расчёт диагональных компонент диэлектрической проницаемости монокристалла титана, а также слоёв титана в вакууме.

Как известно, компоненты тензора диэлектрической проницаемости монокристалла титана в структуре анатаза имеют два главных значения — в направлении параллельном оси Oz и перпендикулярном к нему.

$$\varepsilon_{ii} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

На рисунке 2.4 представлены расчётные зависимости, которые подтверждают это (расчёт показал, что разница между  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$  значительно меньше, чем между каждой из двух этих зависимостей и зависимостью  $\varepsilon_{zz}$ , поэтому на рисунке 2.3 показаны  $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{yy}$  и  $\varepsilon_{\perp}$ ).

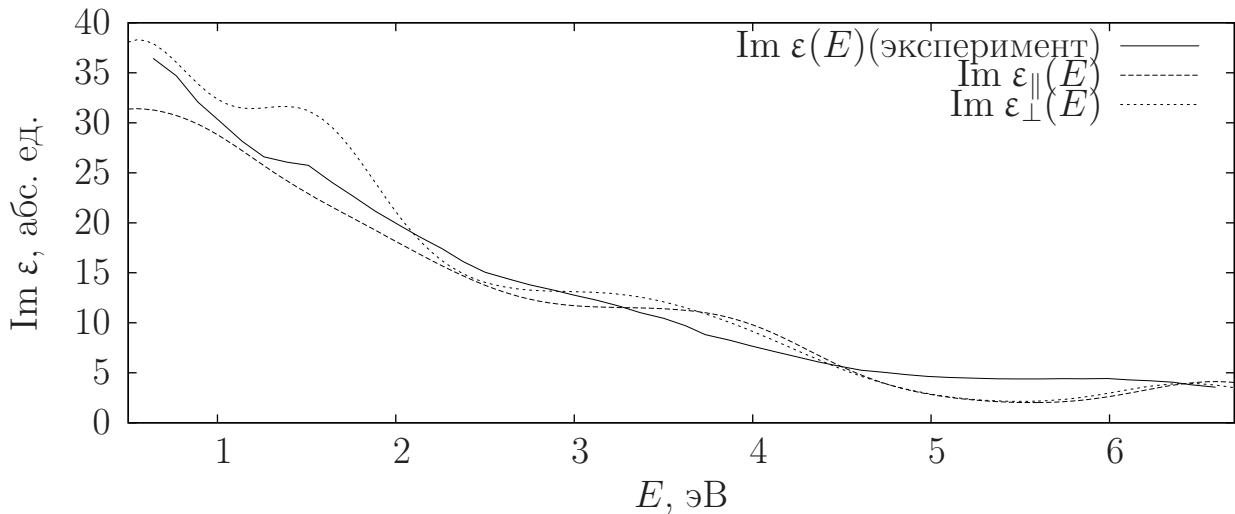


Рисунок 2.4 — Зависимость мнимой части  $\varepsilon_{xx}$  (а) и  $\varepsilon_{zz}$  (б) диэлектрической проницаемости от энергии излучения объемной фазы альфа-титана.

Далее представлены результаты расчётов действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для различных поляризаций электромагнитной волны.

Как и ожидалось в зависимости действительной части присутствуют отрицательные области наряду с пиками мнимой части. Эти два факта говорят о наличии поглощения в условиях необходимых для возбуждения поверхностной электромагнитной волны. Исходя из рисунка 2.5, в действительной части  $\varepsilon$  объемной фазы альфа-титана наблюдаются две отрицательные области в районе 2 и 4,5 эВ соответственно.

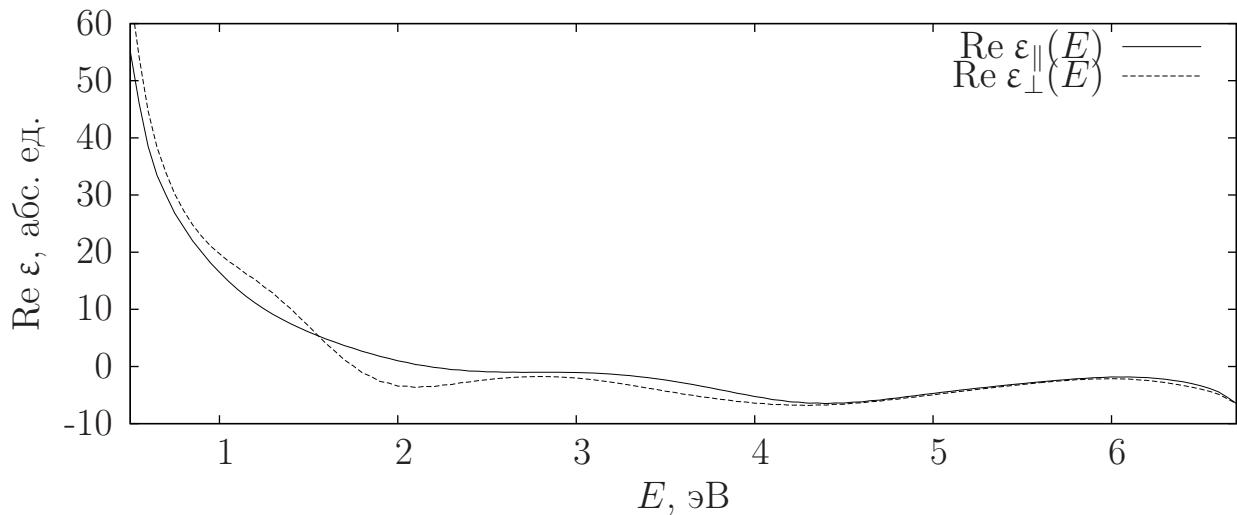


Рисунок 2.5 — Зависимость мнимой части  $\epsilon_{xx}$  (а) и  $\epsilon_{zz}$  (б) диэлектрической проницаемости от энергии излучения объёмной фазы альфа-титана.

Для получения теоретических зависимостей тензора диэлектрической проницаемости монослоя титана была построена элементарная ячейка со слоем вакуума 7,05 нм. Такая модель предполагает отсутствие взаимодействия между слоями по оси OZ. Однако, в отличии от расчёта свойств объёмной фазы альфа-титана, расчёт диэлектрической проницаемости монослоя альфа-титана сопровождался геометрической релаксацией позиций атомов в элементарной ячейке с помощью метода сопряжённых градиентов молекулярной динамики. Параметры элементарной ячейки (2,95; 2,95; 100,0) Å. Для лучшего представления показан слой из нескольких элементарных ячеек в плоскости OXY (рисунок 2.6).

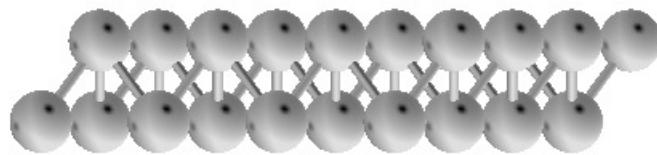


Рисунок 2.6 — Элементарная структура монослоя альфа-титана.

На рисунке 2.7 показаны расчитанные зависимости мнимой части для различных направлений поляризации электромагнитной волны. Как и в случае с объёмной фазой имеем три диагональные компоненты, две из которых являются приблизительно равными (рисунок 2.7(а)). Для выявления размерного эффекта на рисунке 2.7(б) показано сравнение с экспериментальными значениями для объёмной фазы.

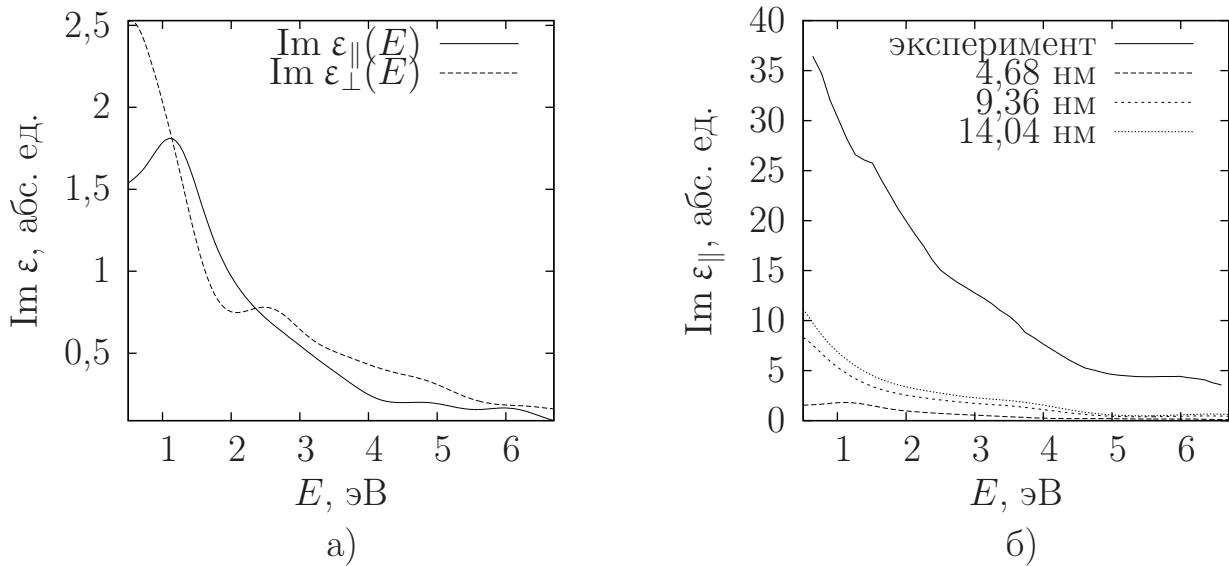


Рисунок 2.7 — Зависимость мнимой части компонент тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{zz}$  монослоя титана (а) и сравнение аналогичных зависимостей для различных толщин в один, три и четыре монослоя с экспериментальными значениями для объёмной фазы альфа-титана (б)

По результатам расчётов определена анизотропия оптических свойств объёмной фазы и монослоя титана, что является нетрадиционной задачей, причём тензор диэлектрической проницаемости имеет ожидаемый вид (как для действительной, так и для мнимой части) (формула (2.17)). Результаты представлены на рисунках 2.8 и 2.9

Из рисунка 2.5(б) хорошо видно уменьшение значений компонент диэлектрической проницаемости слоёв титана в сравнении с объёмной фазой. Однако, помимо этого, важной особенностью является полное исчезновение частот в рассмотренном диапазоне [0,5:6,7] эВ, на которых действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна. При энергии меньшей 0,5 эВ и в действительной, и в мнимой части явно выражены скачок значений и пик поглощения соответственно. Это позволяет предположить, что условия возбуждения поверхностной электромагнитной волны меняются количественно при переходе из объёмно-кристаллического в наноразмерное состояние. В пункте 4.3 настоящей работы условия существования поверхностных поляритонов в области ИК-излучения исследованы более поробно.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о проявлении размерного эффекта и о наличии отрицательных областей в действительной части

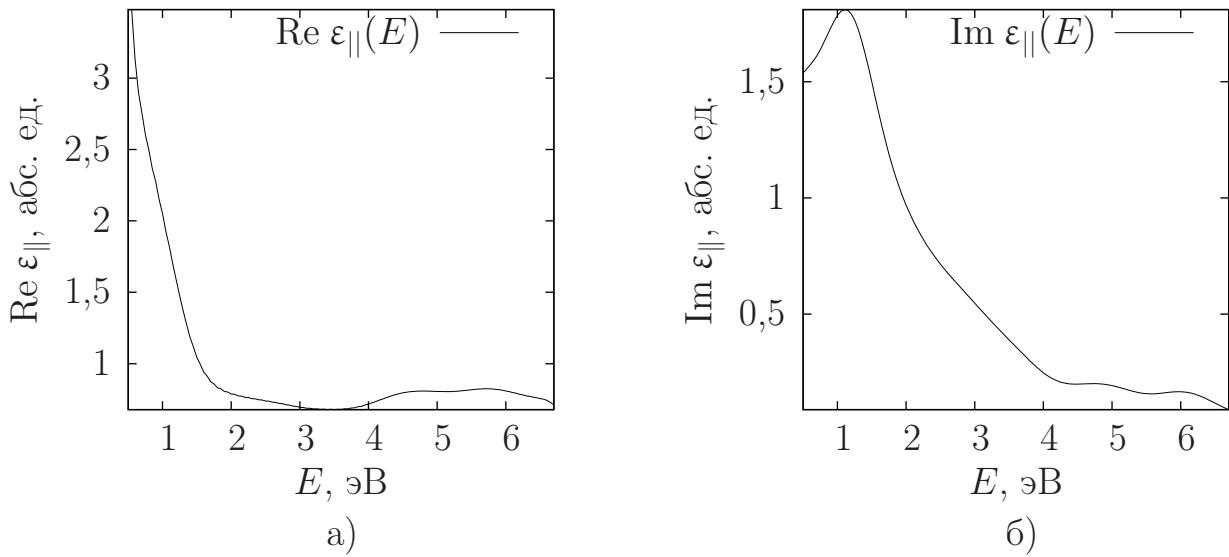


Рисунок 2.8 — Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{\parallel}$  рассматриваемого слоя альфа-титана.

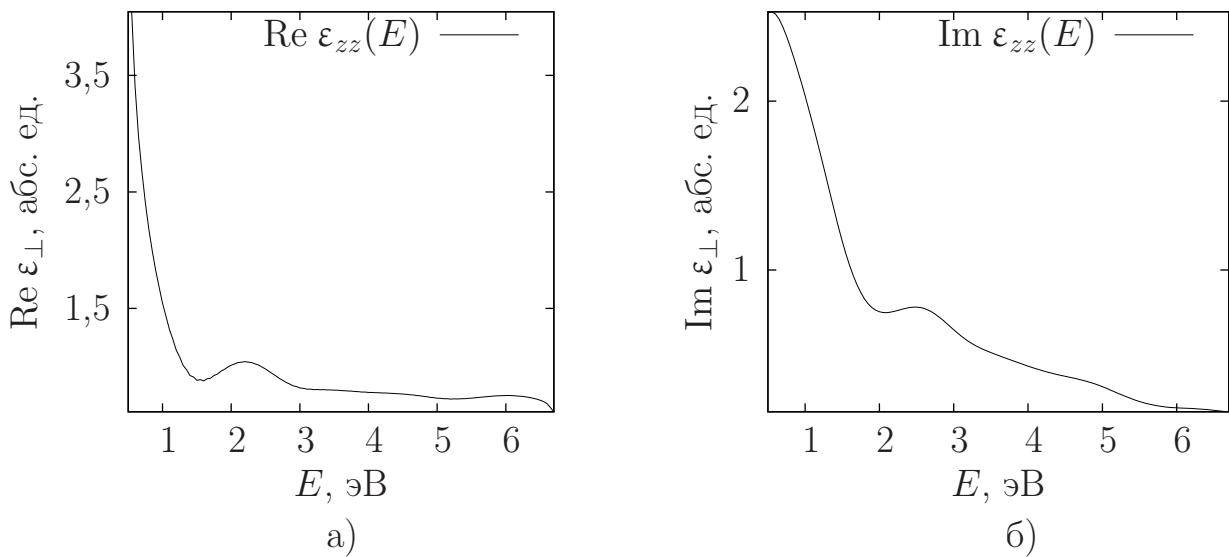


Рисунок 2.9 — Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\varepsilon_z = \varepsilon_{\perp}$  рассматриваемого слоя альфа-титана.

диэлектрической проницаемости, что может представлять интерес при изучении поверхностных поляритонов в объёме и слоях титана.

## 2.3 Объёмный и наноразмерный диоксид титана

Диоксид титана — широкозонный полупроводник. В настоящее время ведутся активные исследования данного материала с целью его применения в фотохимических батареях (ячейках Гретцеля). Особенность диоксида титана является его способность образовывать поры малых размеров (в субмикро- и нанодиапазоне), которые представляют собой развитую поверхность и, очевидно, способны повысить выход фотоэффекта в солнечных панелях. Помимо применения в фотоэлементах интерес представляется в рассмотрении данного материала в качественны элемента наноэлектроники. Вышеизложенное определяет актуальность исследования его оптических свойств.

Известны три кристаллические структуры, в которых диоксид титан может находиться в природе. Это рутил, анатаз и брукит. Последняя является довольно редкой. Образование рутила происходит при достаточно больших размерах кристалла. Нами будет рассмотрен объемный и наноразмерный диоксид титана в форме анатаза.



Рисунок 2.10 — Элементарная структура анатаза: а) вид сбоку; б) вид сверху.

Рисунок 2.11 показывает хорошее согласие с имеющимся данными о виде тензора для структуры анатаза. Наблюдаются совпадение рассчитанных диагональных компонент  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ , как действительной, так и мнимой частей.

При этом также наблюдается отличие третьей диагональной компоненты от предшествующих двух (рисунок 2.12).

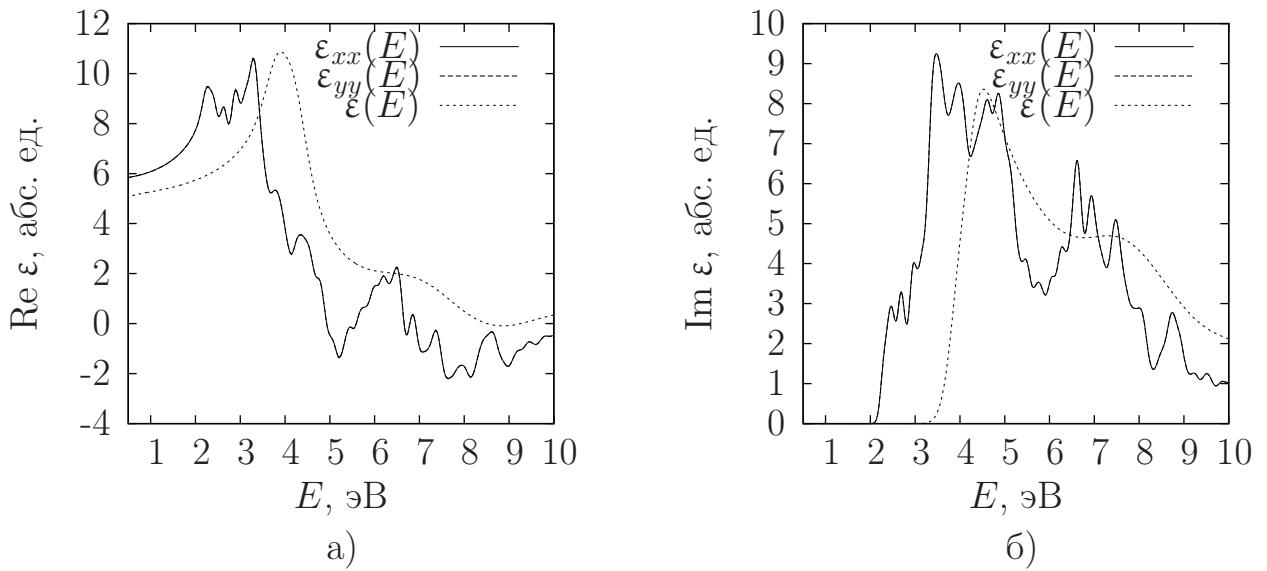


Рисунок 2.11 – Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для направления  $(1;0;0)$  и  $(0;1;0)$ , т. е.  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\parallel}$  объёмной фазы диоксида титана.

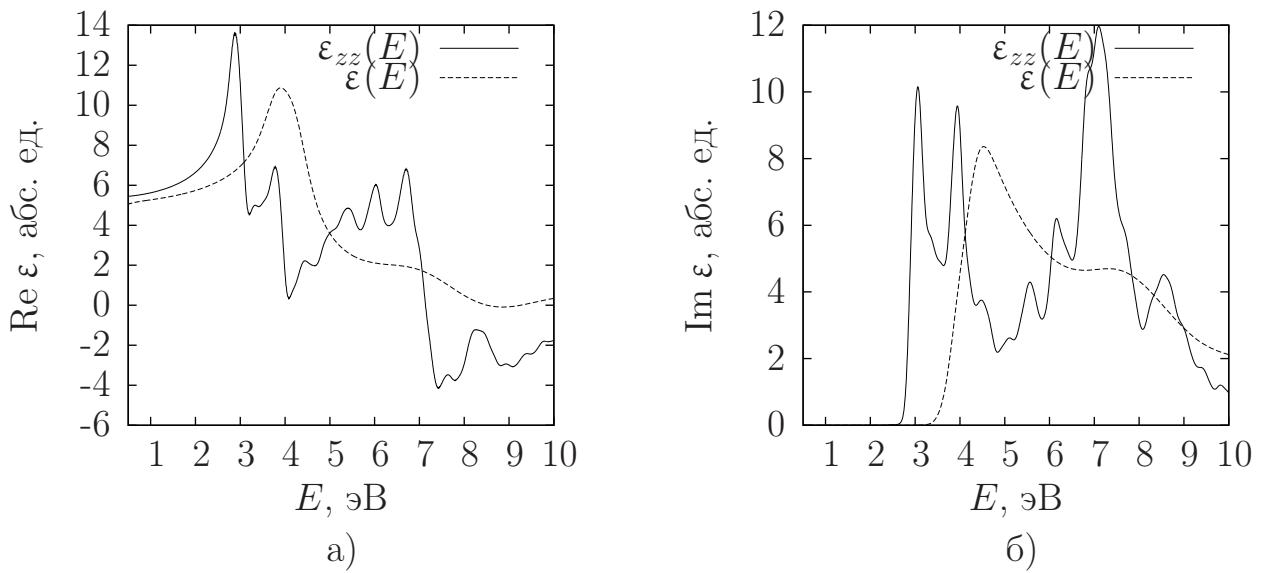


Рисунок 2.12 – Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\epsilon_z = \epsilon_{\perp}$  объёмной фазы диоксида титана.

Из рисунка 2.11 и рисунка 2.12 виден некоторый сдвиг в длинноволновую часть спектра по сравнению с экспериментальными данными из работы [125], что можно объяснить известным из литературы эффектом теории функционала плотности. Данный эффект заключается в завышении значений ширины запрещённой зоны. Тем не менее согласие с экспериментом можно считать

удовлетворительным. Наличие дополнительных пиков объясняется выбором параметра уширения, при его увеличении кривые сглаживаются, однако, варьирование этого параметра (в данном случае эмпирического) позволяет получить спектр диэлектрической проницаемости с большим разрешением. Предположительно, при постановке более точного и чувствительного эксперимента, рассчитанные в данной работе спектры диэлектрической проницаемости с большим разрешением могут получить подтверждение.

Кристаллографическая структура монослоя диоксида титана представлена на рисунке 2.13.

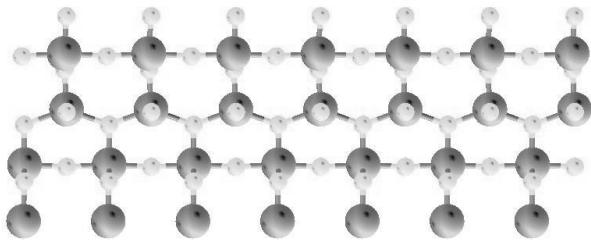


Рисунок 2.13 — Элементарная структура монослоя диоксида титана (анатаз)

Для монослоя диоксида титана после расчёта получены, как и ожидалось, другие зависимости. Важным отличием является отсутствие совпадения  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$

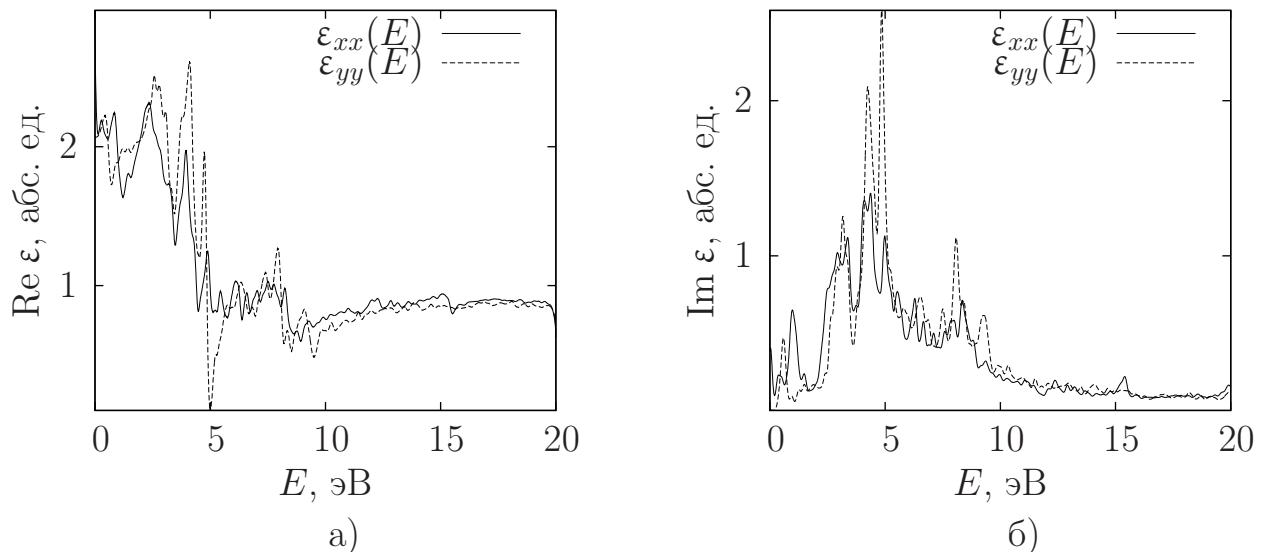


Рисунок 2.14 — Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\varepsilon_z = \varepsilon_{\perp}$  рассматриваемого слоя диоксида титана.

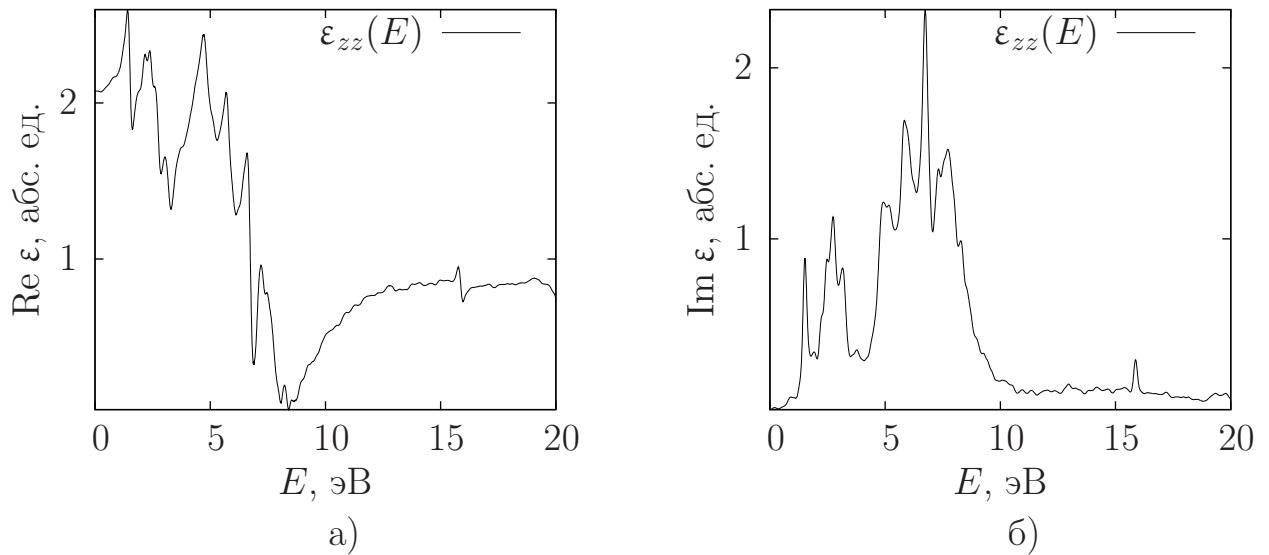


Рисунок 2.15 — Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\epsilon_z = \epsilon_{\perp}$  рассматриваемого слоя диоксида титана.

Тензоры диэлектрической проницаемости для объёмной фазы и монослоя, соответственно:

$$\boldsymbol{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Таким образом, определена анизотропия оптических свойств объёмной фазы и монослоя оксида титана, показано что, в отличии от объёмной фазы, тензор для монослоя имеет не две компоненты, а три.

## 2.4 Борные нанотрубки

Синтез борных нанотрубок в 2004 году [126] и начало исследований их физико-химических свойств в дальнейшем неизбежно привело к тому, что данную аллотропную форму бора стали рассматривать с точки зрения применения в наноэлектронике.

Борные нанотрубки могут существовать в различных модификациях: триангулярной и  $\alpha$ -структурках.

Рассмотрим триангулярную структуру (рисунок 2.16).

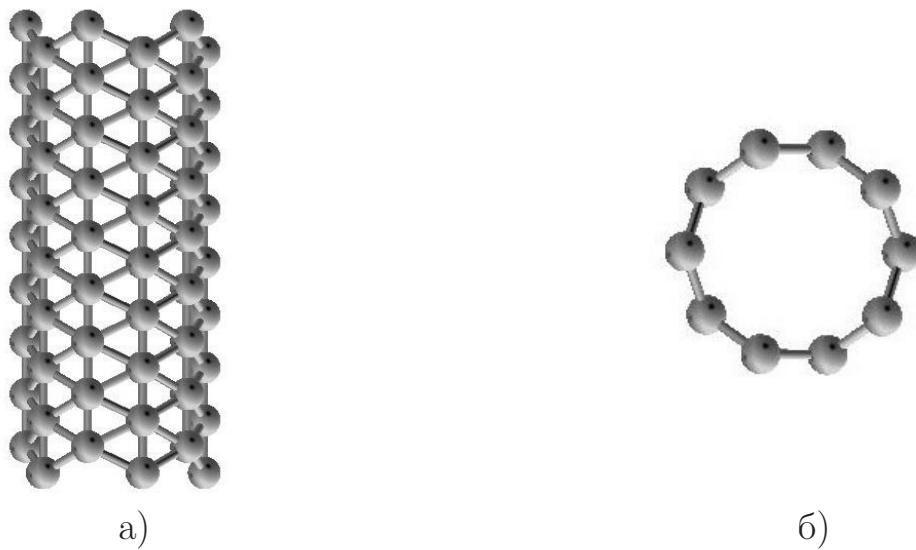


Рисунок 2.16 — Элементарная структура триангулярной борной трубы (5;0), тип зиг-заг: а) вид сбоку; б) вид сверху

Из первых принципов произведены расчёты действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости борных нанотрубок. Симулляция взаимодействия света с веществом осуществлялась с помощью программы SIESTA.

На рисунке 2.17 отчётливо видны два пика на графике энергетической зависимости мнимой части и две отрицательных области на графике энергетической зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Первый пик лежит в оптических частотах, а второй в ближнем ультрафиолете. Данная информация позволяет сделать интересный вывод о том, что в районе частот, соответствующих данным энергиям предположительно могут возбуждаться поверхностные поляритоны. При этом направление

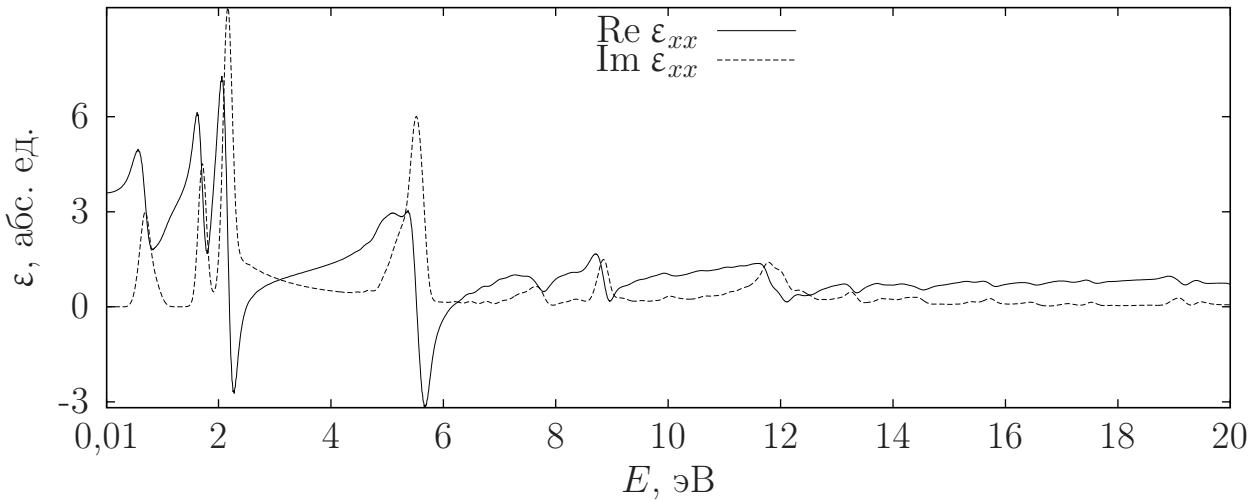


Рисунок 2.17 — Зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компоненты  $\epsilon_{xx}$  борной нанотрубки.

падающей электромагнитной волны перпендикулярно длине нанотрубки. На рисунке 2.18 показаны аналогичные зависимости для  $zz$  компоненты обеих частей диэлектрической проницаемости. Очевидно, что в направлении параллельном длине нанотрубке отсутствуют отрицательные области в зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости.

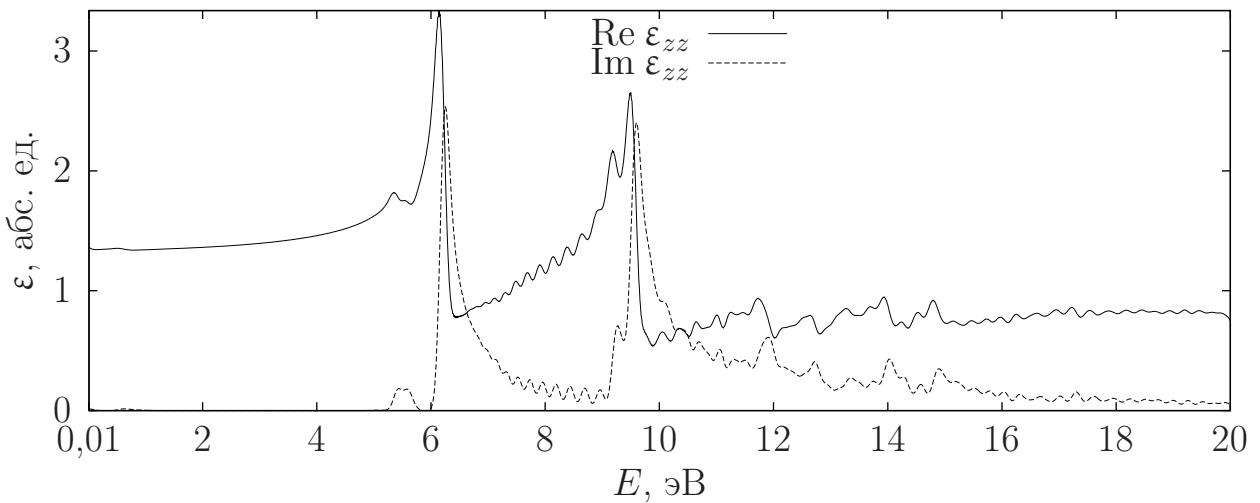


Рисунок 2.18 — Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компоненты  $\epsilon_{zz}$  борной нанотрубки

На рисунке 2.19 представлены зависимости  $\text{Re } \epsilon_{xx}$  и  $\text{Re } \epsilon_{yy}$ , которые как и следовало ожидать практически не отличаются в силу симметрии нанотрубки в этих направлениях.

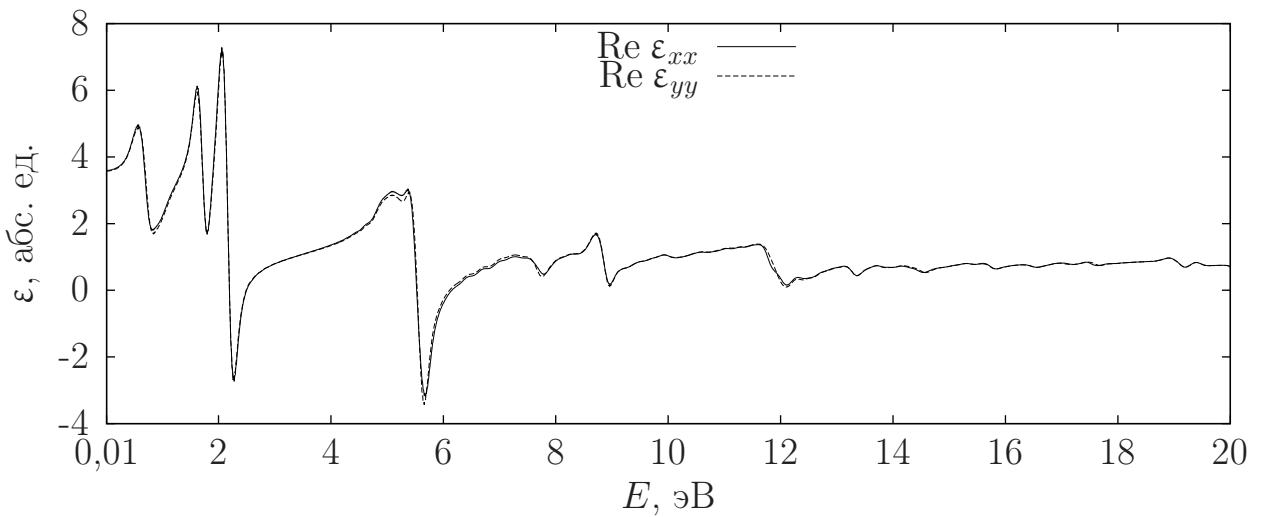


Рисунок 2.19 — Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$  борной нанотрубки.

Установлено, что борные трубы обладают оптической анизотропией, при чём тензор диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\epsilon(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Борные нанотрубки обладают интересными особенностями в удобных с точки зрения экспериментальной науки областях спектра, однако, в рассмотренной модели не учитывались дефекты структуры, которые, как правило, оказывают сильное влияние на физические свойства материалов. Поэтому ниже будут рассмотрены борные нанотрубки с дефектами замещения атомом азота и углерода, а также проведено сравнение свойств с бездефектной структурой.

Интерес к нанотрубкам с дефектами подтверждается рядом работ. Например, в работе [127] изучается магнетизм в дефектных односленных боронитридных нанотрубках с помощью теории функционала плотности. В работе [128] указывается на существенный характер влияния дефектов в нанотрубках (примеси, вакансии, топологические дефекты). Важное приложение нашли дефектные боронитридные нанотрубки [129] и нанотрубки допированные кислородом [130] в области создания лазеров на нанотрубках. В работах указывается способ создания излучателя благодаря распаду экситона на дефекте с излучением света. Интенсивность излучения определяется качеством формирования дефекта.

На рисунке 2.20 показаны элементарные ячейки бездефектной нанотрубки и нанотрубки с двумя типами дефектов.

Ниже излагаются результаты исследования оптических свойств нанотубулярных форм бора. Получены энергетические зависимости мнимой и действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для геометрии, представленной на рисунке 2.20.

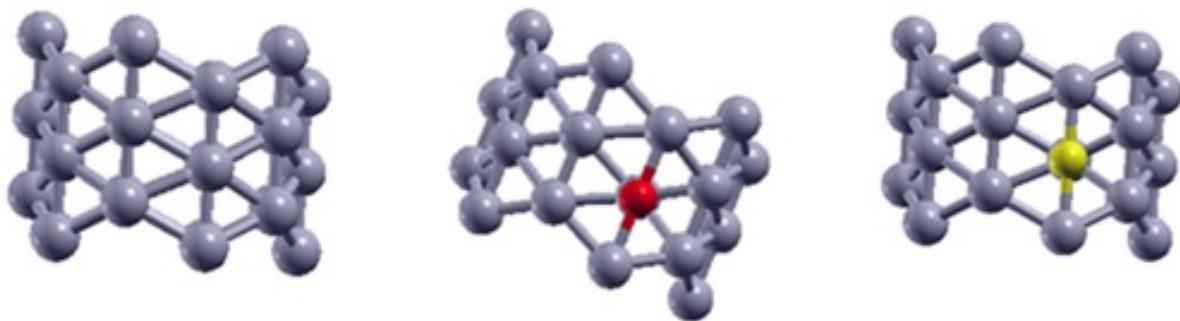


Рисунок 2.20 — Элементарная ячейка борных нанотрубок без дефектов (слева), с дефектом замещения азотом (в центре) и с дефектом замещения углеродом (справа).

Моделирование структуры борных трубок проводилось с использованием метода DFT представленного в SIESTA. Расчёты велись в формализме обобщённого градиентного приближения (GGA,PBE) с использованием базиса орбиталей DZP с отсеканием энергий больших 300,0 ридберг. Для оптимизации структуры чисто борной трубы использовался метод молекулярной динамики сопряжённых градиентов (CG). Оптимизация структур с дефектами не проводилась. Параметр сходимости самосогласованного функционала  $10^{-4}$ . В моделировании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом использовался р-поляризованный свет при нулевом угле падения по отношению к оси нанотрубки. Параметр уширения пиков – 0,1 эВ. Псевдопотенциалы были взяты с сайта [131]. Расчёт производился, исходя из того, что нанотрубка является одномерным кристаллом, пространственной дисперсией пренебрегалось, оценивался вклад состояний со всеми значениями волновых векторов зоны Бриллюэна.

На рисунках 2.21 и 2.22 представлены зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости для компоненты  $\epsilon_{zz}$  борных нанотрубок с дефектами.

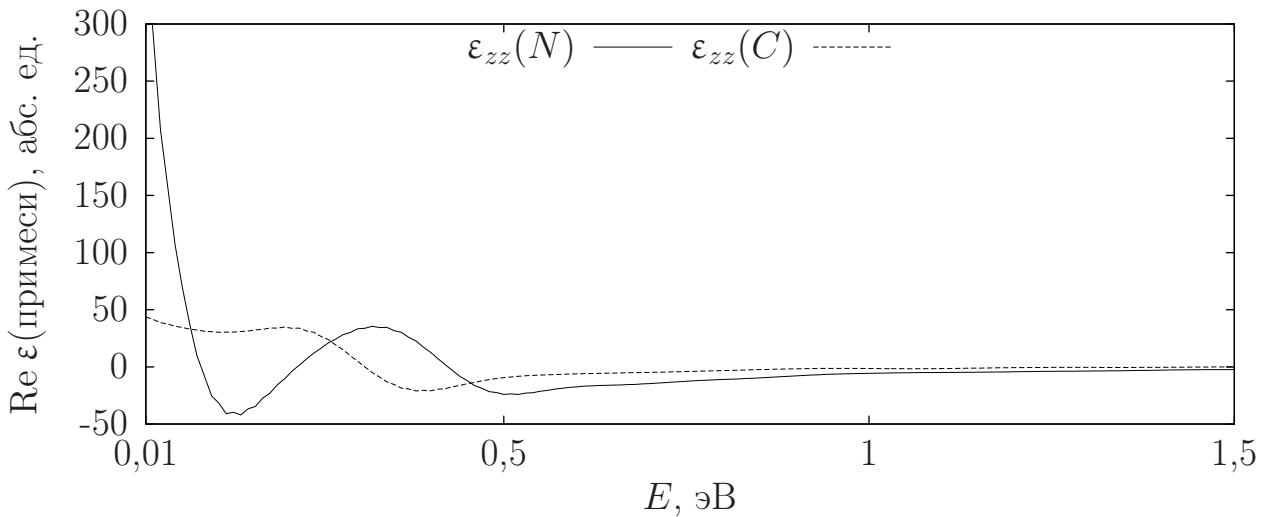


Рисунок 2.21 — Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компоненты  $\epsilon_{zz}$  борной нанотрубки с дефектами замещения азотом и углеродом.

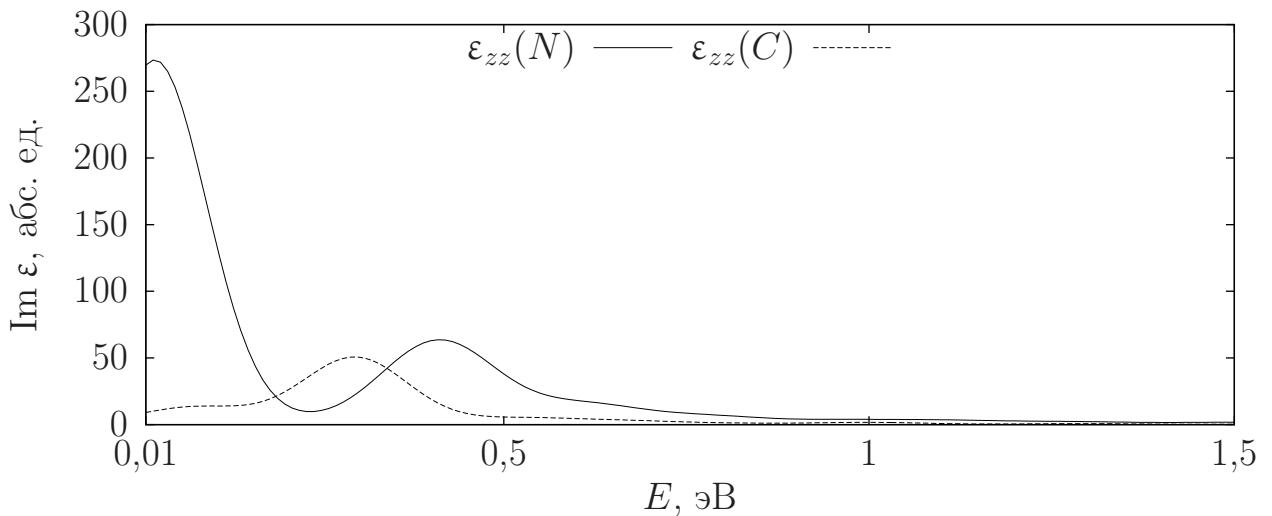


Рисунок 2.22 — Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компоненты  $\epsilon_{zz}$  борной нанотрубки с дефектами замещения азотом и углеродом.

На рисунках 2.21 и 2.22 очевидно заметное изменение оптических постоянных при введении небольшого количества примесей. На рисунке 2.21 наблюдается отрицательная область в действительной части диэлектрической

проницаемости на энергиях от 0,3 до 1,78 эВ для борной нанотрубки с дефектом замещения углеродом, а также на промежутке [0,09:0,21] эВ и от 0,43 эВ до конца расчётного промежутка для замещения атомом азота.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что введение примесей сильно влияет на зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. В случае введения в качестве примеси атома углерода (один атом на 19 атомов бора), в действительной части наблюдается отрицательная область, а в случае введения атома азота – две отрицательные области. Отрицательные области отсутствуют в чисто борных нанотрубках. Происходит сдвиг пика в этой зависимости в область с меньшими энергиями, который также приводит к сдвигу пика поглощения.

## 2.5 Боронитридные нанотрубки

Нитрид бора стал первым материалом предложенным для создания неуглеродных нанотрубок [132]. Является широкозонным полупроводником, что делает его интересным материалом для исследований его оптических свойств.

Из первых принципов произведены расчёты действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости боронитридных нанотрубок, а также определена возможность существования поверхностных поляритонов в данных материалах. Симуляция взаимодействия света с веществом осуществлялась с помощью программы SIESTA. В расчётах использован обменно-корреляционный функционал GGA(PBE), релаксация геометрической структуры проводилась методом сопряжённых градиентов (CG).

На рисунке 2.23 приведена атомная структура исследуемой боронитридной нанотрубки промежуточной хиральности (4;2).

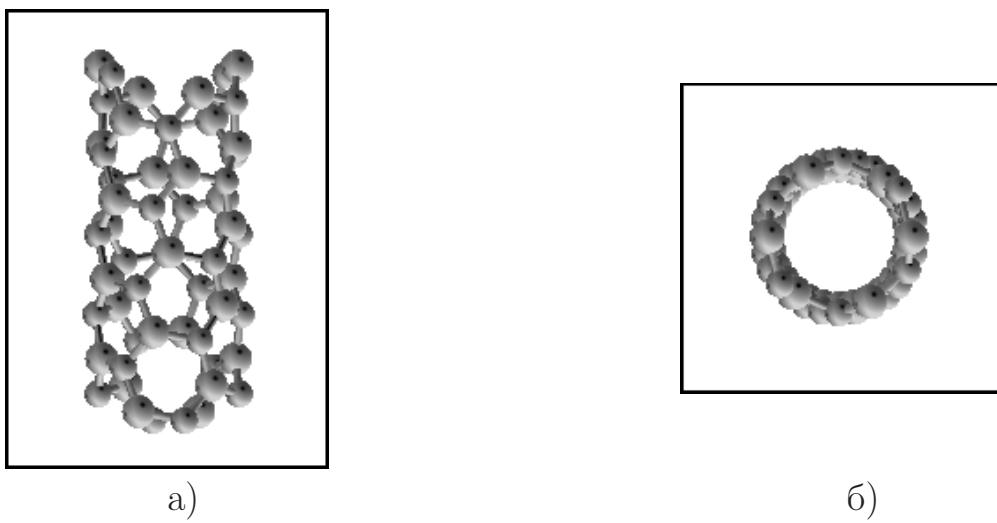


Рисунок 2.23 — Элементарная структура боронитридной трубы (4;2): а) вид сбоку; б) вид сверху.

На рисунках 2.24 и 2.25 показано сравнение диагональных компонент  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$  с компонентой  $\varepsilon_{zz}$ .

Из графика на рисунке 2.24 видно, что в отличии от борных нанотрубок у нанотрубок нитрида бора различаются компоненты  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$ . Это можно объяснить тем, что нитрид бора является бинарным соединением азота и бора. Соответственно, нанотрубка является несимметричной по отношению к перпендикулярным пространственным направлениям.

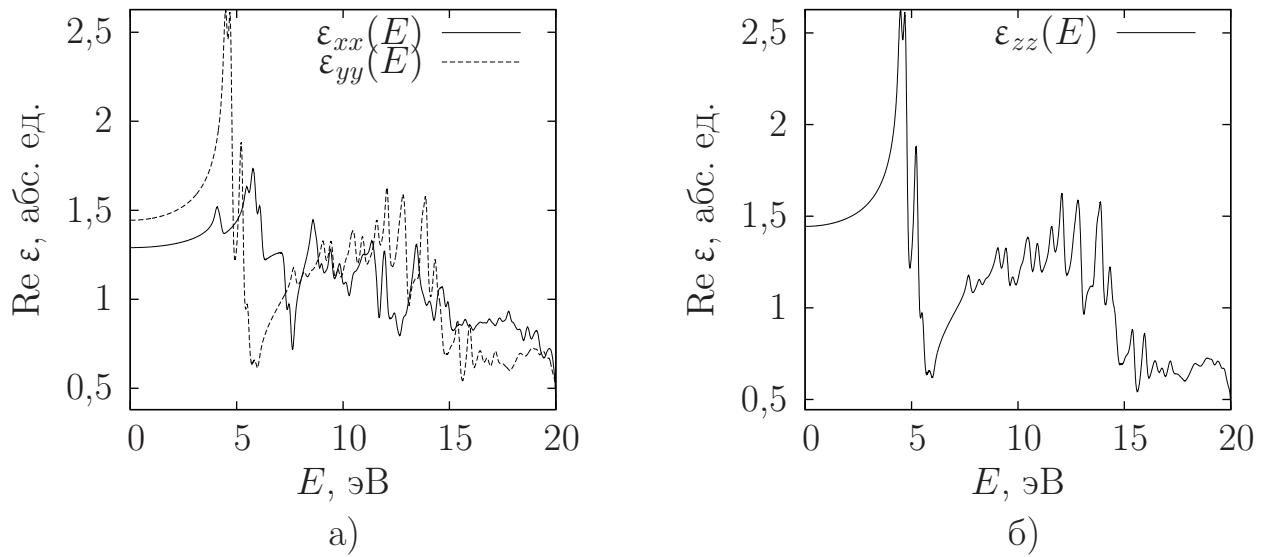


Рисунок 2.24 — Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для трёх диагональных компонент  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  и  $\epsilon_{zz}$  боронитридной нанотрубки.

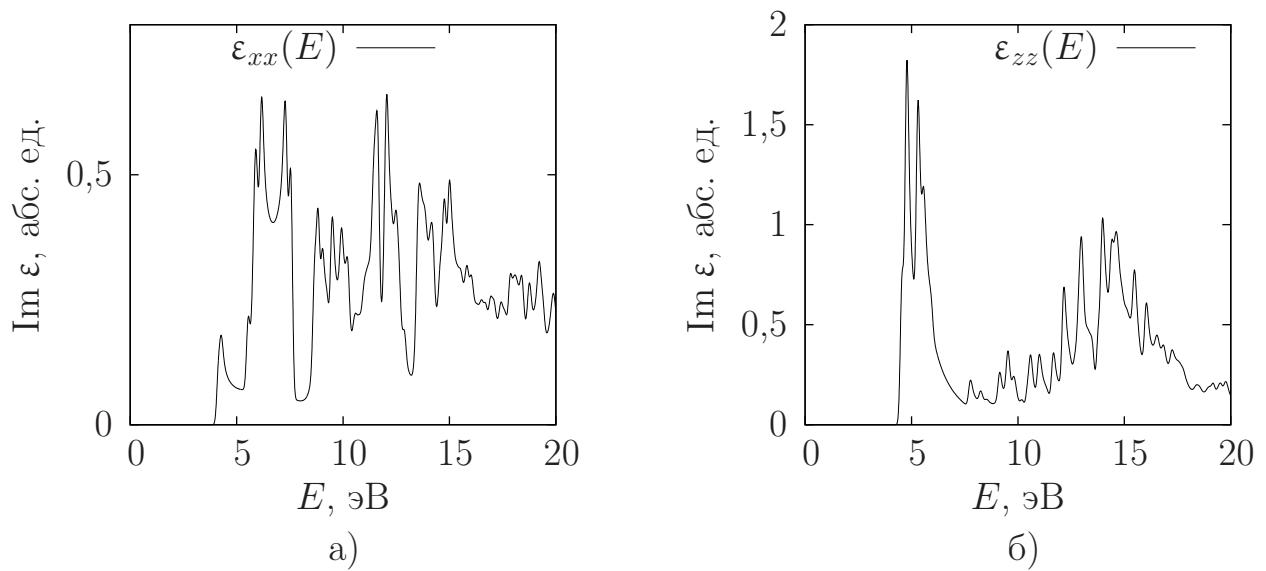


Рисунок 2.25 — Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии излучения для трёх диагональных компонент  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  и  $\epsilon_{zz}$  боронитридной нанотрубки.

Установлено, что боронитридные трубы обладают оптической анизотропией, причём тензор диэлектрической проницаемости имеет вид (2.20):

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Данный вид тензора отличает их от борных нанотрубок, у которых  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$  практически одинаковы.

Важное приложение нашли боронитридные нанотрубыки [129] с дефектами и нанотрубыки допированные кислородом [130] в области создания лазеров на нанотрубках. В приведённых работах указывается способ создания излучателя благодаря распаду экситона на дефекте с излучением света. Интенсивность излучения определяется качеством формирования дефекта.

Из первых принципов с использованием метода DFT произведён расчёт частотной зависимости для действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости боронитридных нанотрубок с дефектами замещения атома бора атомом углерода (рисунок 2.26).

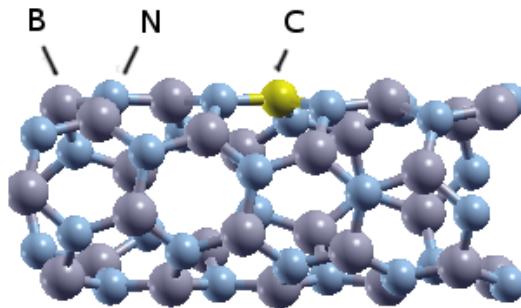


Рисунок 2.26 — Элементарная структура боронитридной трубки (4;2) с дефектом замещения атома бора на атом углерода.

Была выбрана нанотрубка с хиральностью (4;2). Моделирование структуры боронитридных нанотрубок и процесса взаимодействия света с боронитридной нанотрубкой осуществлялось с помощью программы SIESTA. Расчёты велись в формализме обобщённого градиентного приближения (GGA,PBE) с использованием базиса орбиталей DZP с отсеканием энергий больших 300,0 ридберг. Оптимизация структуры с дефектом замещения не проводилась. Параметр сходимости самосогласованного функционала  $10^{-4}$ . В моделировании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом использовался р-поляризованный свет при нулевом угле падения по отношению к оси нанотрубки. Параметр уширения пиков – 0,1 эВ. Псевдопотенциалы были взяты с сайта

[131]. Действительная часть вычислялась на основе мнимой с помощью соотношений Крамерса-Кронига. На рисунках 2.27 и 2.28 показаны энергетические зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости.

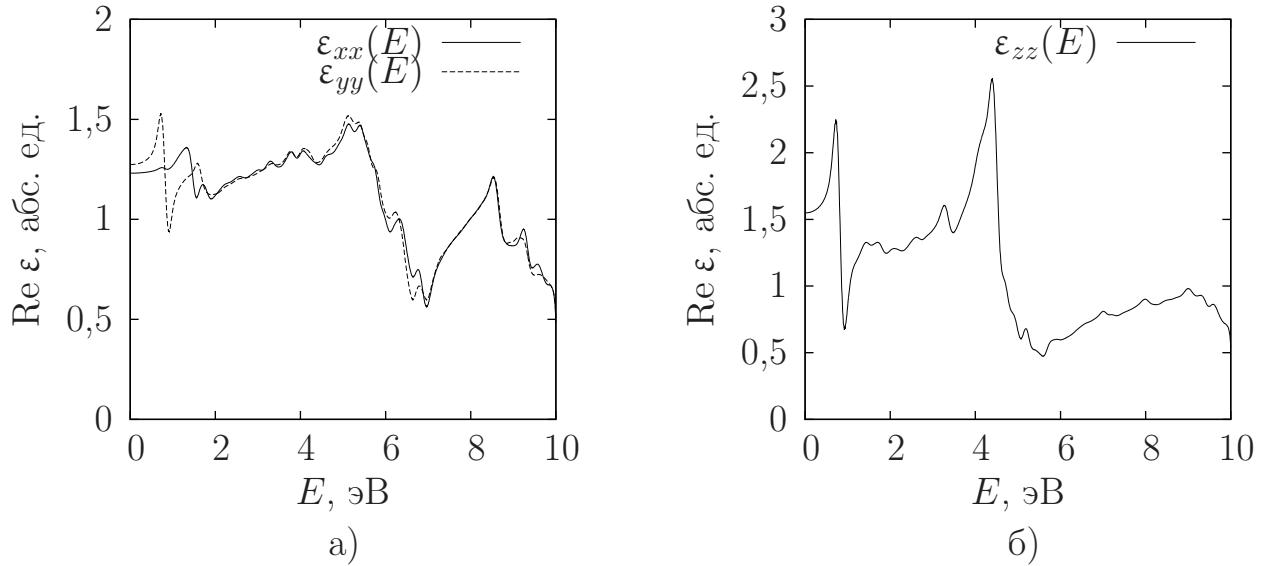


Рисунок 2.27 — Зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от энергии излучения для боронитридной нанотрубки с дефектом замещения (а) для компонент  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ , (б) для компоненты  $\epsilon_{zz}$ .

Как и следовало ожидать тензор диэлектрической проницаемости имеет вид (2.20). На рисунке 2.29 приведено сравнение рассчитанных зависимостей диэлектрической проницаемости боронитридной нанотрубки с дефектом замещения и без него.

Из рисунка 2.29 видно, что дефект структуры заметно изменяет вид зависимости диэлектрической проницаемости от энергии излучения. Добавление всего одного атома углерода на 56 атомов, используемого в расчёте кластера нанотрубки (рисунок 2.26), оказывает существенное влияние на результат расчёта. Расчётный метод оптических характеристик материалов, представленный в пакете SIESTA, может быть использован для анализа оптических свойств нанотрубок с дефектами, что, как показал анализ литературы, представляет интерес в практических приложениях.

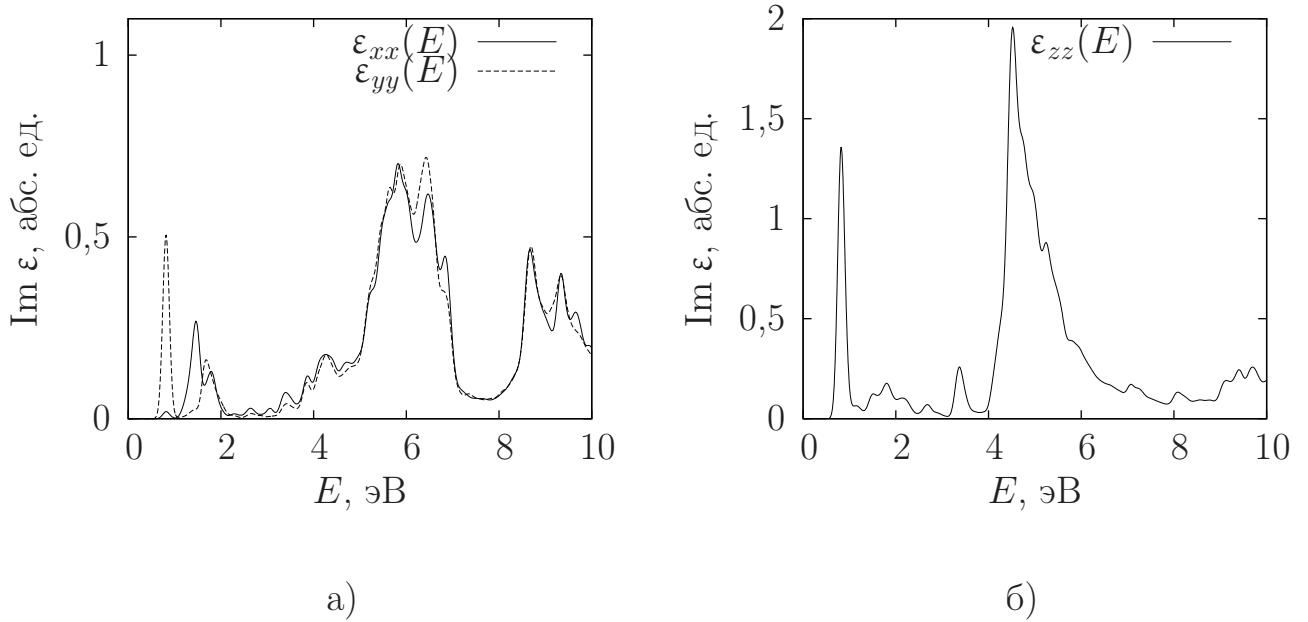


Рисунок 2.28 — Зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от энергии излучения для боронитридной нанотрубки с дефектом замещения (а) для компонент  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ , (б) для компоненты  $\epsilon_{zz}$ .

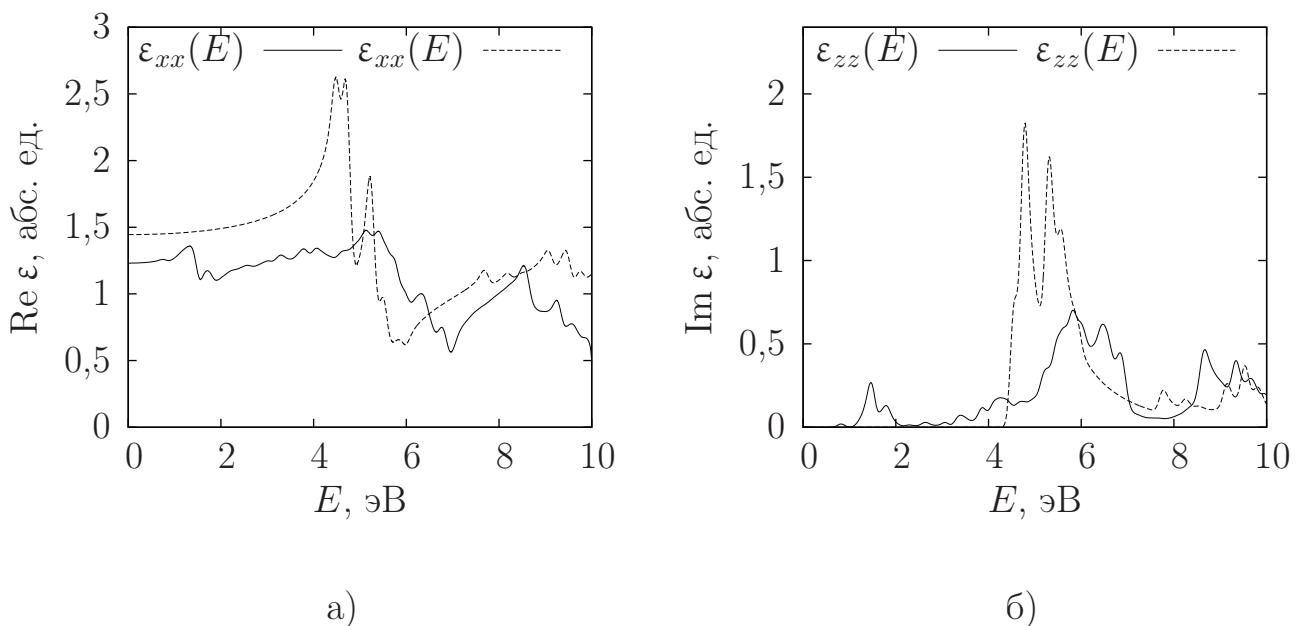


Рисунок 2.29 — Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости от энергии излучения для компонент  $\epsilon_z = \epsilon_{\perp}$  рассматриваемого слоя диоксида титана.

## 2.6 Выводы по второй главе

В данной главе проведён расчёт диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости для объёмных титана и диоксида титана, монослоёв титана и диоксида титана, борных и боронитридных нанотрубок (идеальных и с дефектами замещения), а также силицина. Таким образом, проведены исследования оптических свойств двумерных (монослои) и одномерных (нанотрубки) наноструктур. Полученные зависимости говорят о существенном влиянии размерного эффекта на оптические свойства наноструктур, указывают на изменение симметрии тензора диэлектрической проницаемости среды при переходе в наноразмерное состояние.

Расчёты показали, что существенное влияние на оптические свойства оказывают симметрия и химический состав. Также нужно отметить сильнейшее влияние примесей на диэлектрическую проницаемость исследованных наноструктур.

Для указанных материалов найдены тензоры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, что составляет научную новизну диссертационного исследования.

На защиту выносятся результаты последовательного учёта анизотропии для кристаллов титана, оксида титана, а также титана, оксида титана, силицина, борных и боронитридных нанотрубок.

Полученные результаты опубликованы в работах [8; 16—20; 22].

## Глава 3. Диэлектрическая проницаемость с учётом пространственной дисперсии

### 3.1 Учёт пространственной дисперсии для монокристаллического кремния и арсенида галлия

Явление пространственной дисперсии заключается в зависимости диэлектрической проницаемости от трёх компонент волнового вектора. Проявления пространственной дисперсии - дисперсия естественной оптической активности (гиротропия), заключающаяся в повороте вектора электрического (магнитного) поля при прохождении через среду, появление добавочных волн. Учёт пространственной дисперсии вызывает необходимость исследовать оптическую анизотропию кубических кристаллов [1]. Оптическая активность изучается наряду с метаматериалами [91—93; 133], а также *ab initio* методами [87; 134].

Изучать пространственную дисперсию сейчас необходимо в силу того, что зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, в свое время, произвела революционный прорыв в электронике. Пространственная дисперсия в конкретных материалах может помочь найти механизмы управления диэлектрической проницаемостью веществ, составляющих приборную базу электроники, ещё и с помощью дополнительных рычагов. Такими рычагами могут стать проекции волнового вектора в декартовой системе координат. Зависимость диэлектрической проницаемости от волнового вектора и есть явление пространственной дисперсии. Это явление существенно в том случае, когда длина волны сравнима с размерами пространственных неоднородностей среды [135]. В качестве таких пространственных неоднородностей можно рассматривать наноструктуры. Таким образом, целью данной работы является расчёт зависимости тензора диэлектрической проницаемости от волнового вектора для различных типов наноструктур. На основе информации о тензоре можно построить электродинамику наноструктур с учётом пространственной дисперсии. Для достижения поставленной цели требуется найти матричные элементы дипольных переходов с учётом эффекта размерности, появляющегося, когда

длина волны излучения становится сопоставимой с характерным размером среды, т.е. выполняется условие  $a \ll \lambda$ , где  $a$  — характерный параметр среды,  $\lambda$  — длина волны излучения.

В полупроводниках и диэлектриках существуют связанные пары электронов и дырок, так называемые, экситоны. Уровни этих квазичастиц оказывают порой сильное влияние на оптические свойства вещества. Детальное знание зонной структуры с учётом экситонного спектра важно при описании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Квантовомеханический расчёт показал, что энергии экситонных состояний зависят не только от частоты внешнего электромагнитного излучения  $\omega$ , но и от волнового вектора  $\vec{k}$ .

Отклик на внешнее электромагнитное воздействие с произвольными частотами  $\omega$  и волновыми векторами  $\vec{k}$  можно описывать с использованием выражения для тензора комплексной диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}_{ij}(\omega, \vec{k})$ . Для возмущённых состояний системы  $N$  заряженных частиц с зарядом  $e$  и массой  $m$  диэлектрический тензор определяется выражением (2.1). Для простоты рассмотрим выражение, учитывающее только переходы из основного состояния [4].

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = & \left( 1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e^2}{m_{\alpha}} \right) \delta_{ij} - \\ & - \frac{4\pi c^2}{\hbar \omega^2 V} \sum_n \left[ \frac{\vec{M}_i^{n*}(\vec{k}) \vec{M}_j^n(\vec{k})}{\omega - \omega_n} - \frac{\vec{M}_i^n(-\vec{k}) \vec{M}_j^{n*}(-\vec{k})}{\omega + \omega_n} \right]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Для простейшей модели независимых атомов или молекул изотропной системы с центром инверсии диэлектрическая проницаемость определяется матричными элементами  $\vec{M}_j(\vec{k} = 0)$ :

$$\vec{M}_j^n(\vec{k}) = \langle n | \hat{\vec{M}}_j(\vec{k}) | 0 \rangle,$$

$$\hat{\vec{M}}_j(\vec{k}) = -\frac{Ne}{2mc} \left( \hat{p}_j e^{i\vec{k}\vec{r}} + e^{i\vec{k}\vec{r}} \hat{p}_j \right),$$

$$\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j},$$

где  $q_j$  — декартовы координаты.

Соответственно получаем:

$$\hat{M}_j(\vec{k})|0\rangle = \frac{i\hbar Ne}{2mc} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left( ik_j|0\rangle + 2\frac{\partial|0\rangle}{\partial q_j} \right),$$

$$|0\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} R_{\nu}(\vec{r}) Y_{\nu}(\theta, \varphi), \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial|0\rangle}{\partial \vec{r}} = \sum_{\nu} c_{\nu} \left[ \frac{\partial R_{\nu}(r)}{\partial r} Y(\theta, \varphi) + \frac{R(r)_{\nu}}{r} \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \frac{R_{\nu}(r)}{rsin\theta} \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right]. \quad (3.3)$$

Формулы (3.2) и (3.3) содержат известные сферические части в комплексной форме, а также численные радиальные части и коэффициенты, которые можно получить одним из известных пакетов квантовых расчётов, например, ABINIT, SIESTA и т.д.

В окрестности резонанса экситонного перехода пространственную дисперсию можно учесть, введя зависимость  $\omega_{\perp}(\vec{k})$ . Этот случай соответствует движущимся экситонам в кристалле, например, такое перемещение может происходить от одной молекулы к другой. В приближении эффективной массы дисперсия энергии экситона:

$$\omega_{\perp}(\vec{k}) = \omega_{\perp} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{exc}}, \quad (3.4)$$

где  $1/M_{exc} = (1/m_n + 1/m_p)/m_e$  - эффективная масса экситона, как сумма эффективных масс электрона и дырки,  $m_e = 9,10938356 \times 10^{-31}$  кг - масса электрона в вакууме.

Соответственно, выражение для диэлектрической проницаемости с учётом пространственной дисперсии:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = 1 + \sum_n \frac{F_n}{\omega_{\perp}^2(\vec{k}) - \omega^2}. \quad (3.5)$$

В предельном случае ( $\vec{k} = 0$ ) приходим к выражению:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \vec{k} = 0) = 1 + \sum_n \frac{F_n}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}, \quad (3.6)$$

где  $F_n$  - силы осцилляторов дипольных переходов,  $\omega_{\perp}$  - соответствующие частоты переходов.

Простейшим случаем расчёта диэлектрической проницаемости с учётом пространственной дисперсии является изотропная среда. В первом приближении такой средой может быть кремний. Для кремния  $m_n = 1,08m_e$   $m_p = 0,56m_e$ .

Для получения сил осцилляторов и частот дипольно-разрешённых экситонных переходов в кремнии был использован пакет ABINIT. В таблице 2 приведены некоторые соответствующие значения искомых величин.

Таблица 2 — Примеры расчётных значения сил осцилляторов и частот дипольно-разрешённых экситонных переходов в кремнии.

$\omega_{\perp}$ , эВ	$F_n$ , абс. ед.
3,22639990	15,7539997
3,26830006	28,0330009
3,29749990	10,7340002
3,30929995	88,5729980
3,33780003	26,4990005

Для получения тензора диэлектрической проницаемости на основе  $F_n$  и  $\omega_n$  была написана программа на языке ФОРТРАН 95. На рисунке 3.1 представлен трёхмерный график частотной и пространственной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, а на рисунке 3.2 — график той же зависимости, но для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости кремния.

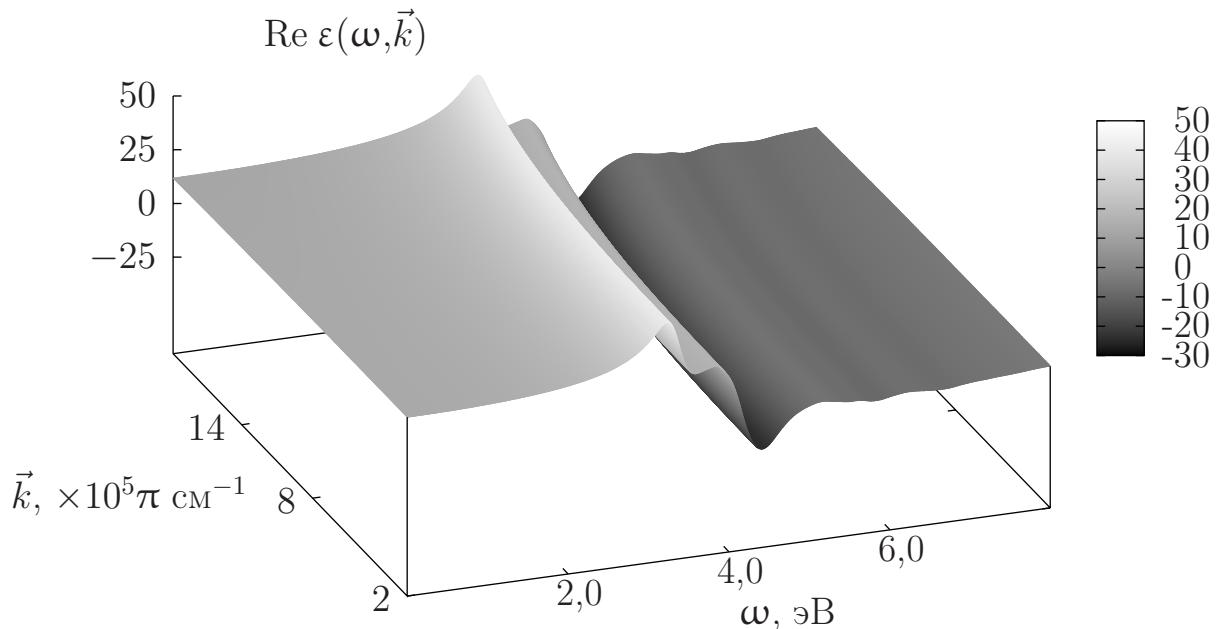


Рисунок 3.1 — Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для кремния.

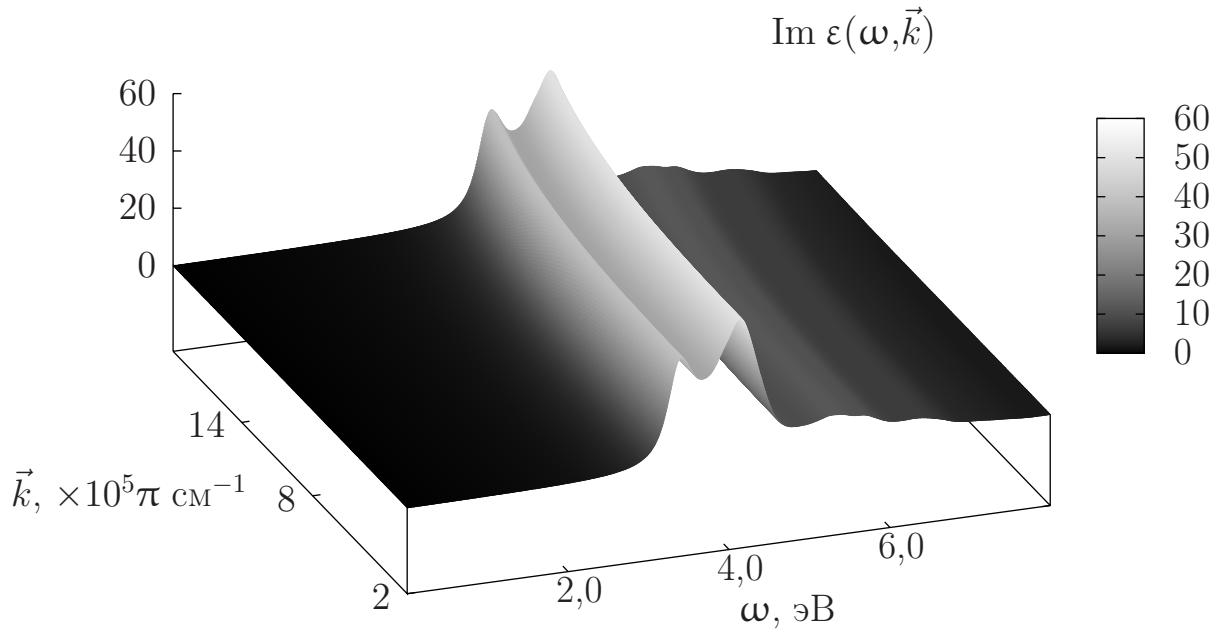


Рисунок 3.2 — Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для кремния.

Для подтверждения правильности расчётов на рисунке 3.3 показано сравнение расчётной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты в эВ с экспериментальной значениями из работы [136].

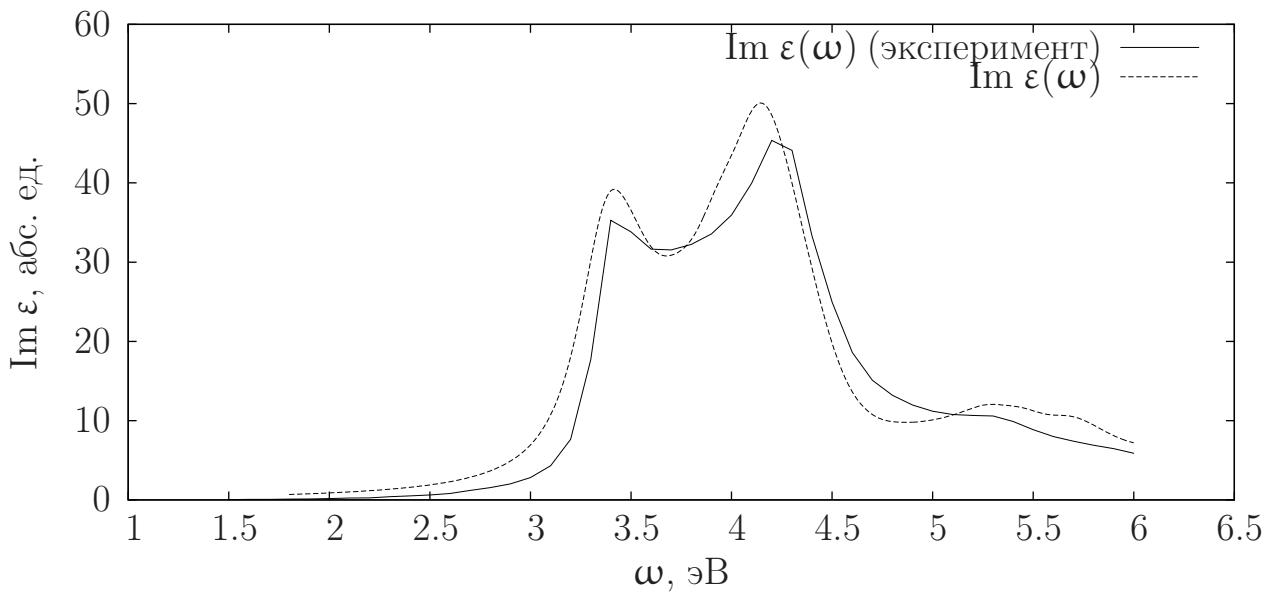


Рисунок 3.3 — Расчётная энергетическая зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости без учёта пространственной дисперсии в сравнении с экспериментальной из работы [136].

На рисунке 3.4 представлено сравнение зависимостей  $\varepsilon(\omega)$  кристаллического кремния для различных значений волнового вектора  $\vec{k}$ .

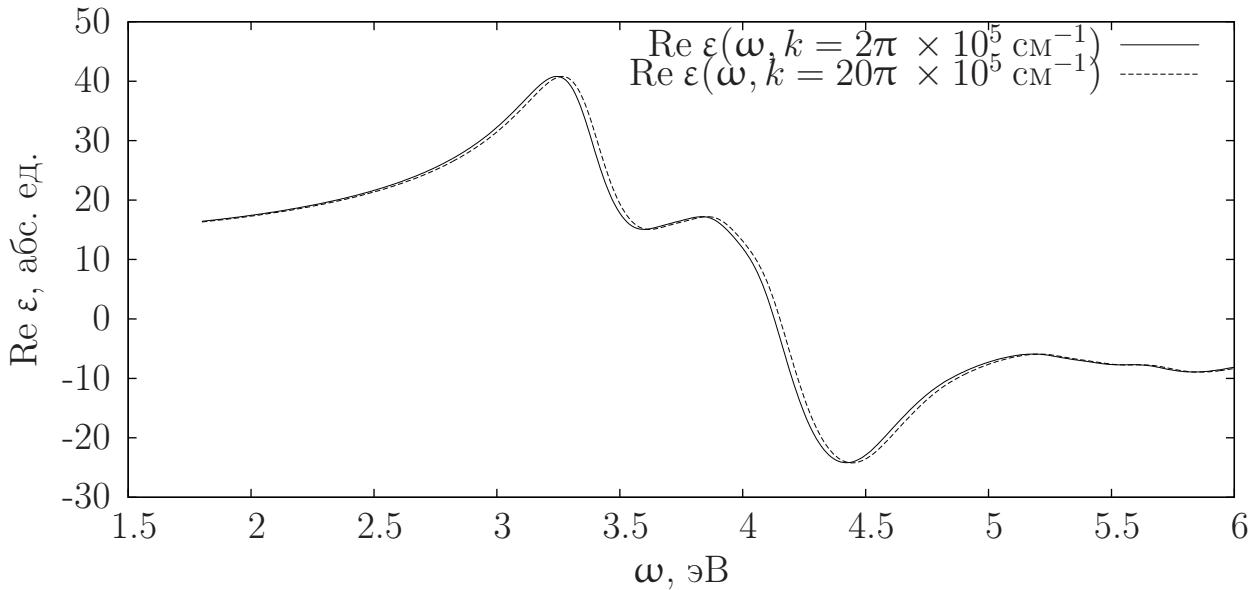


Рисунок 3.4 — Энергетическая зависимость диагональных компонент действительной части комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллического кремния для различных значений волнового вектора  $\vec{k}$ .

Известно, что в кремнии отсутствует сильная пространственная дисперсия, однако, исходя из данных рисунка 3.4 можно утверждать, что при значениях волнового вектора электромагнитной волны, соответствующего УФ-диапазону, присутствует слабая пространственная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости от этого волнового вектора.

Исходя из формулы 3.4, видно, что чем меньше эффективная масса экситона в материале, тем больше пространственная дисперсия. Очевидно, для наблюдения большего эффекта можно подобрать материал с малыми значениями эффективных масс электрона и дырки. Таким материалом является, например, арсенид галлия. Из литературы известно [137; 138], что эффективная масса электрона  $m_n = 0,067m_e$ , дырки  $m_p = 0,083m_e$ . Результаты расчёта действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости с учётом экситонных состояний для арсенида галлия представлены на рисунке 3.5.

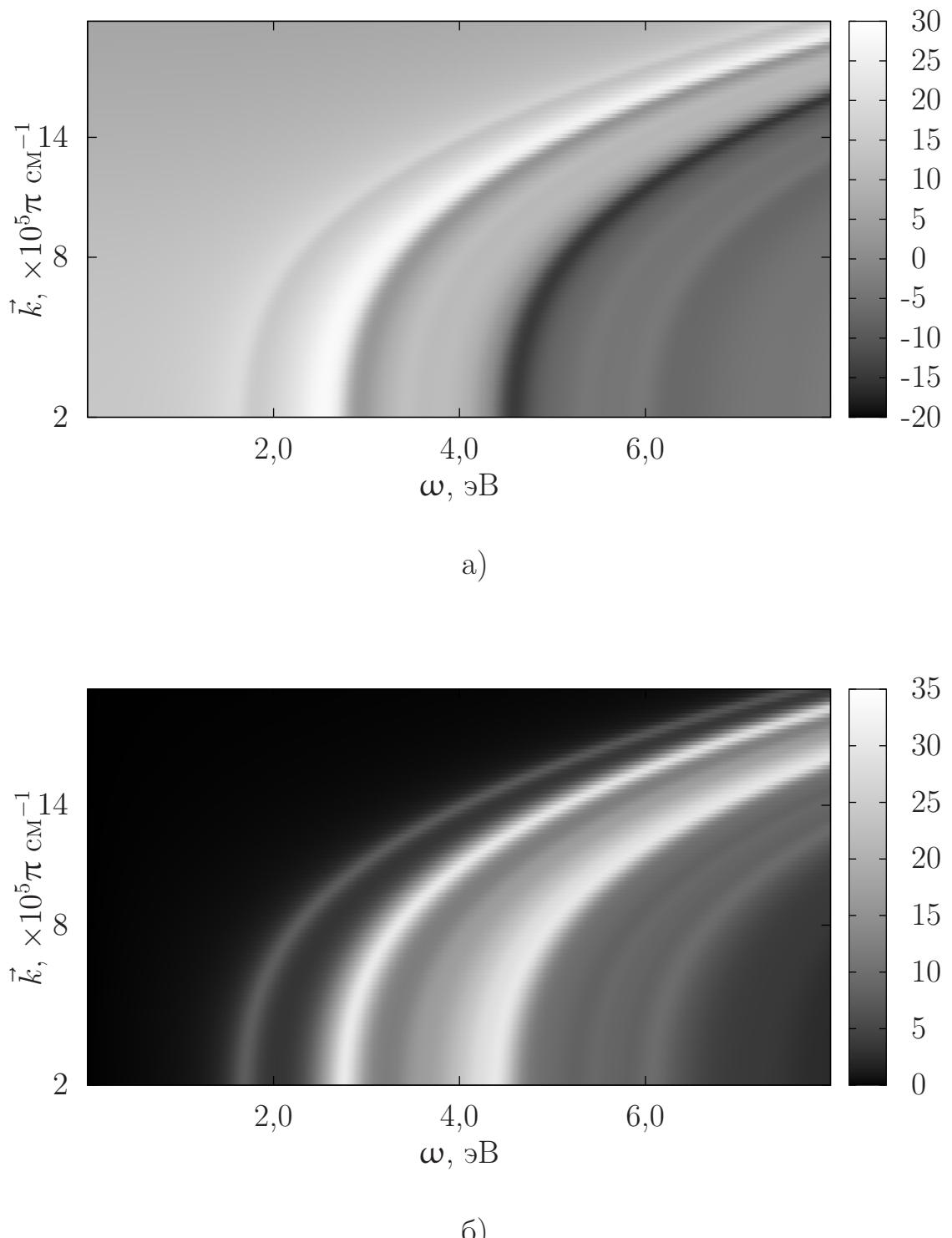


Рисунок 3.5 — Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для арсенида галлия: а) действительная часть; б) мнимая часть.

### 3.2 Диэлектрическая проницаемость силицина при учёте анизотропии и пространственной дисперсии

Силицин – двумерный материал, является полупроводником. В последнее время он и устройства на его основе довольно активно изучаются [139–142]. Пока нет отработанной технологии получения данного материала в силу его низкой стабильности [139]. Однако, структурные, электрические и оптические свойства в силу их особенности продолжают исследоваться [89; 143; 144]. На рисунке 3.6 представлена молекулярная структура силицина, он состоит из монослоя атомов кремния, однако, в отличии от графена в силицине не все атомы расположены в одной плоскости, образуя рельеф.

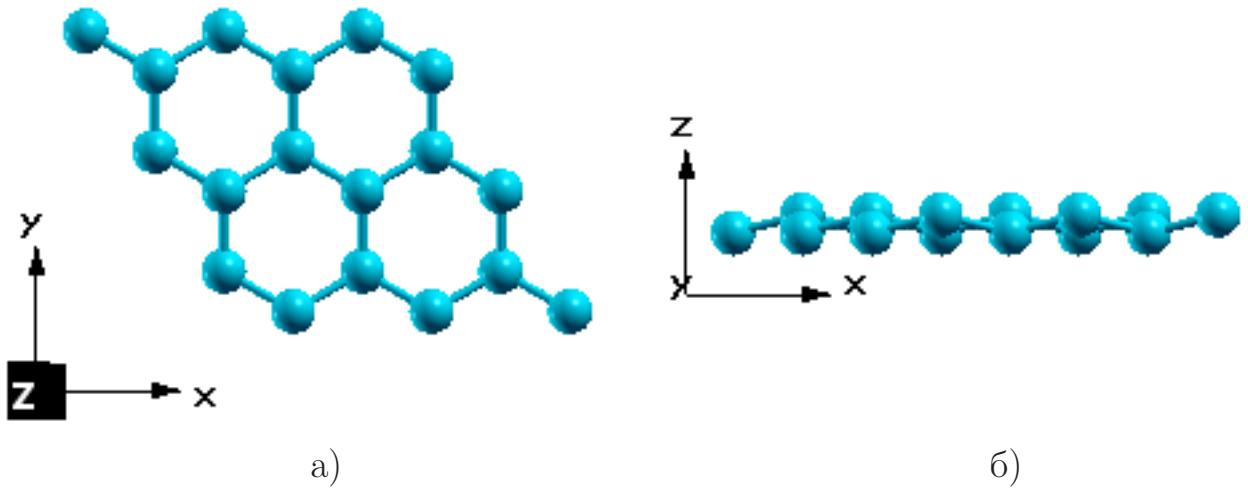


Рисунок 3.6 — Молекулярная структура силицина: вид сверху (а), вид сбоку (б).

На рисунке 3.7(а) показаны рассчитанная зависимость от частоты и волнового вектора для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости. Результаты представленные на рисунке были получены на основе значений сил осцилляторов и частот переходов полученных с использованием ABINIT. Из литературы [145] были взяты значения эффективных масс электрона  $m_n = 0,326$  и  $m_p = 0,420$  соответственно (в единицах масс электрона в вакууме). Для плёнок объёмная зона Бриллюэна вырождается в плоскость. На рисунке 3.7(б) представлена карта значений мнимой части диэлектрической проницаемости для монокристаллического кремния в тех же диапазонах частот и волновых векторов.

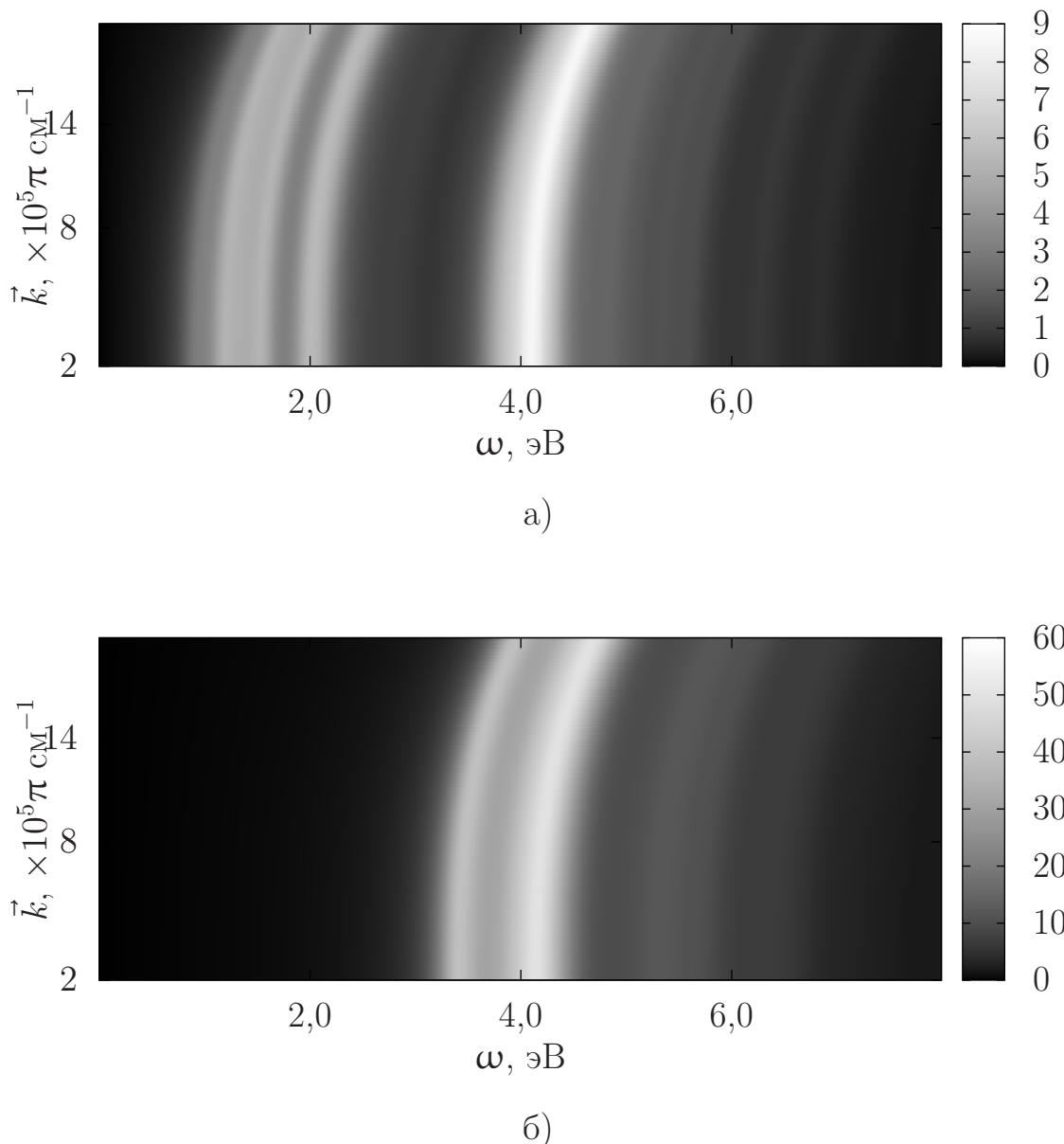


Рисунок 3.7 — Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для: а) силицина; б) монокристаллического кремния.

Из представленных зависимостей видно, что несмотря на одинаковый химический состав, оптические свойства силицина и монокристаллического кремния сильно разнятся, это обусловлено их микроскопическим строением. В зависимости силицина появляются заметно выраженные дополнительные криволинейные поверхности. Однако, следует заметить, что при энергиях порядка 4,0 эВ и у силицина и у кремния наблюдаются относительно большие значения

диэлектрической проницаемости. Значения диэлектрической проницаемости силицина закономерно меньше, т.к. меньше значения сил осцилляторов дипольных переходов. Обусловлено это тем, что используемый метод расчёта в ABINIT предполагает использование вакуумного промежутка в элементарной ячейке силицина. Таким образом, значение нормирующего объёма элементарной ячейки у силицина значительно больше, чем у кремния. Этим объясняется значительное различие в значениях компоненты  $\epsilon_{zz}$  от  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$  (рисунок 3.8)

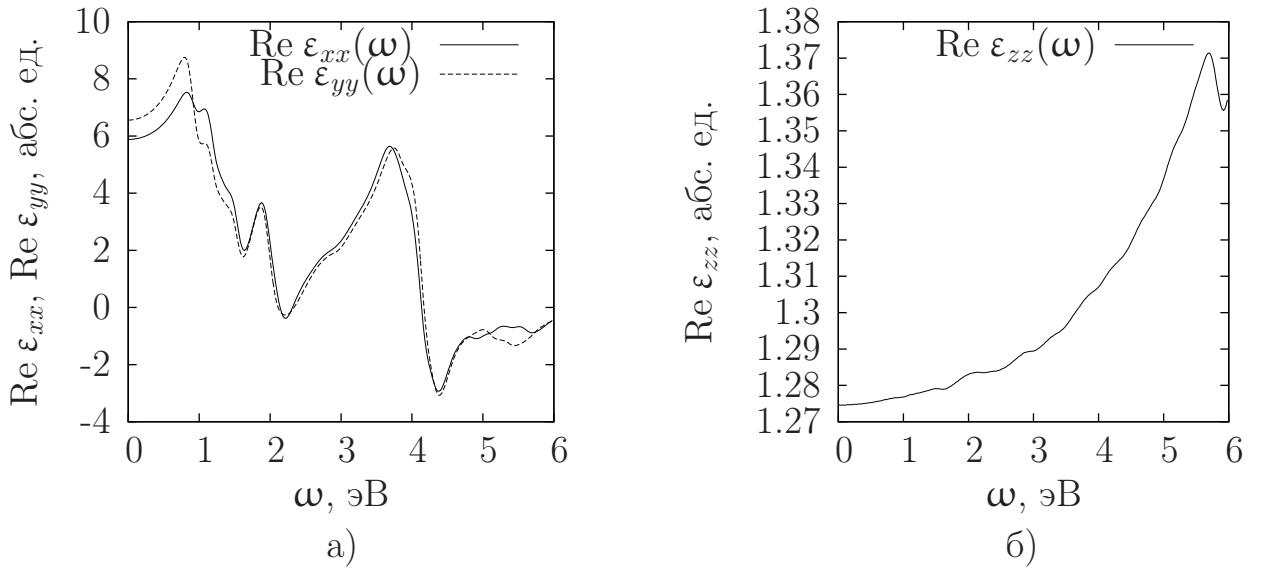


Рисунок 3.8 — Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для силицина: а) компоненты  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ ; б) компонента  $\epsilon_{zz}$ .

Согласие между компонентами  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$  неполное, особенно в области ИК-диапазона. Также при сравнении со значениями диэлектрической проницаемости монокристаллического кремния можно утверждать, что наблюдается заметное различие в характере зависимости (рисунок 3.9).

В отличии от кремния, силициен имеет три различные диагональные компоненты 3.7.

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

Полученные результаты позволяют утверждать, что при переходе кремния в наноразмерное состояние происходит изменение различных параметров

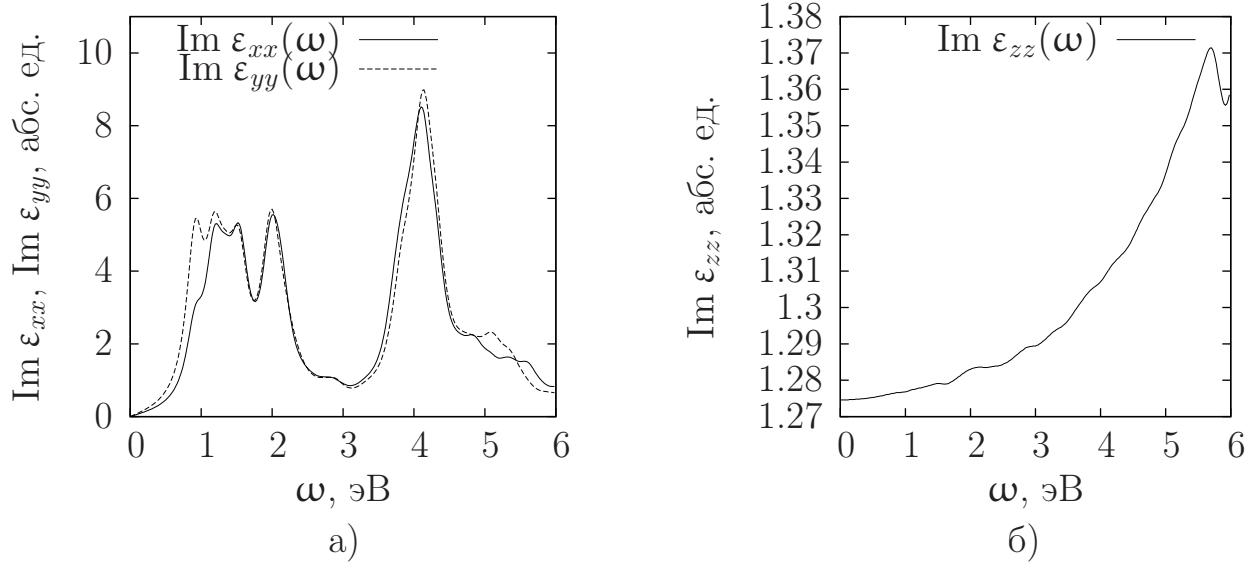


Рисунок 3.9 — Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для силицина: а) компоненты  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ ; б) компонента  $\epsilon_{zz}$ .

его свойств, влияющих на зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора. К таким параметрам можно отнести значения эффективных масс, энергий переходов с учётом экситонных состояний и их сил осцилляторов. Как следствие изменяются значения диагональных компонент, сам вид тензора, в котором отсутствуют одинаковые компоненты, в отличии от кремния. Это говорит об оптической анизотропии кремния. Также изменяются зависимости диэлектрической проницаемости от волнового вектора. Однако, следует отметить, что в целом в зависимостях диэлектрической проницаемости кремния и силицина имеется общий характер, который объясняется, очевидно, одинаковым химическим составом.

### 3.3 Выводы по третьей главе

В данной главе проведено моделирование действительной части комплексной диэлектрической проницаемости наноплёнки силицина с использованием полуклассической теории. Исследуемый материал представлялся как квантовая система, кристалл описывался моделью элементарной ячейки, взаимодействие с электромагнитным излучением учитывалось по теории возмущений, волновые функции рассчитывались путём решения уравнения Кона-Шэма (теории функционала плотности), для формирования базисных волновых функций использовался формализм псевдопотенциала, молекулярные орбитали формировались методом МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей). Также были применены поправки, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие ( $GW$ ) для корректировки ширины запрещённой зоны у полупроводников, учитывались экситонные состояния при расчёте зависимости от частоты и волнового вектора комплексной диэлектрической проницаемости при решении уравнения Бета-Салпетера.

Методика расчёта проверялась на примерах хорошо изученных кристаллах кремния и арсенида галлия, результаты сравнивались с известными данными из других работ.

Получены графики зависимостей диагональных компонент комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора на примере модельного монослоя силицина. Характер зависимости в определённых диапазонах волновых векторов существенно нелинейный. Учёт пространственной дисперсии позволяет значительно более точно описывать электродинамикуnanoструктур. Учёт полученной зависимости при разработке устройств наноэлектроники и фотоники может позволить более гибко управлять электромагнитным полем внутри структуры путём соответствующей настройки внешнего источника электромагнитного излучения.

Новизна научных результатов главы заключается в том, что впервые произведён расчёт диагональных компонент комплексной диэлектрической проницаемости с учётом анизотропии и пространственной дисперсии для объёмных кристаллов кремния, арсенида галлия и монослоя силицина с использованием метода, совмещающего в себе квантовый и классический подходы.

На защиту выносится зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для силицина.

Результаты по теме расчёта компонент диэлектрической проницаемости от волнового вектора и частоты опубликованы в работах [7; 21; 23; 24].

## Глава 4. Процессы с участием поверхностных поляритонов

Как известно, в веществе поверхностные поляритоны существуют в области резонанса между фотонами внешнего электромагнитного излучения и элементарными возбуждениями среды (плазмонами, экситонами, фононами и т.д.). На графике дисперсионной зависимости поверхностных поляритонов это соответствует областям с сильной зависимостью энергии (частоты) от волнового вектора. Таким образом, изначально поверхностные поляритоны являются квазичастицами, при описании которых необходимо учитывать пространственную дисперсию диэлектрической проницаемости. Также при определённых значениях параметров, определяющих дисперсионную зависимость, могут быть получены области этой зависимости с отрицательным наклоном некоторых ветвей, что говорит об отрицательной групповой скорости поверхностных поляритонов. В свою очередь знание условий существования таких поверхностных поляритонов может помочь при создании метаматериалов с отрицательным преломлением в оптических частотах.

В данной главе будут рассмотрены процессы с участием поверхностных поляритонов, вычислены условия их существования с использованием подхода, учитывающим квантовый расчёт диэлектрической проницаемости. Также будут рассмотрены условия отрицательного преломления в структуре с переходным слоем и металлической плёночнойnanoструктуре с использованием разных моделей для диэлектрической проницаемости, проведён их сравнительный анализ.

### 4.1 Поверхностные поляритоны на границе титан — вакуум

В работе на основании полученной из первых принципов комплексной диэлектрической проницаемости проводится анализ частотно-угловых спектров отражения от слоя Ti в режиме НПВО с возбуждением поверхностных поляритонов при условии строгого соответствия соотношению Крамерса-Кронига для действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости [109; 114].

#### 4.1.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость титана

С помощью программы SIESTA [131] нами были рассчитана частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости объемного титана. Моделирование структуры титана проводилось с использованием метода DFT представленного в SIESTA. Эта программа сочетает в себе нормированные псевдопотенциалы с локальными базисными функциями. Расчёты велись в формализме приближения локальной спиновой плотности (LDA, CA) с использованием базиса орбиталей DZP с отсеканием энергий больших 300,0 ридберг. Для оптимизации структуры использовался метод молекулярной динамики сопряжённых градиентов (CG). Параметр сходимости самосогласованного функционала равен  $10^{-4}$ . Параметры элементарной ячейки альфа-титана: 2,95; 2,95; 4,68; 90,0; 90,0; 120,0 (указаны длины единичных векторов в ангстремах и углы между ними в градусах). В моделировании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом использовался р-поляризованный свет при нормальном падении на плоскость (001) титана. Параметр релаксации носителей заряда в эВ — 0,005 эВ. Псевдопотенциалы были взяты с сайта [146].

На рисунке 4.1 приведены графики зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в среднем инфракрасном частотном диапазоне.

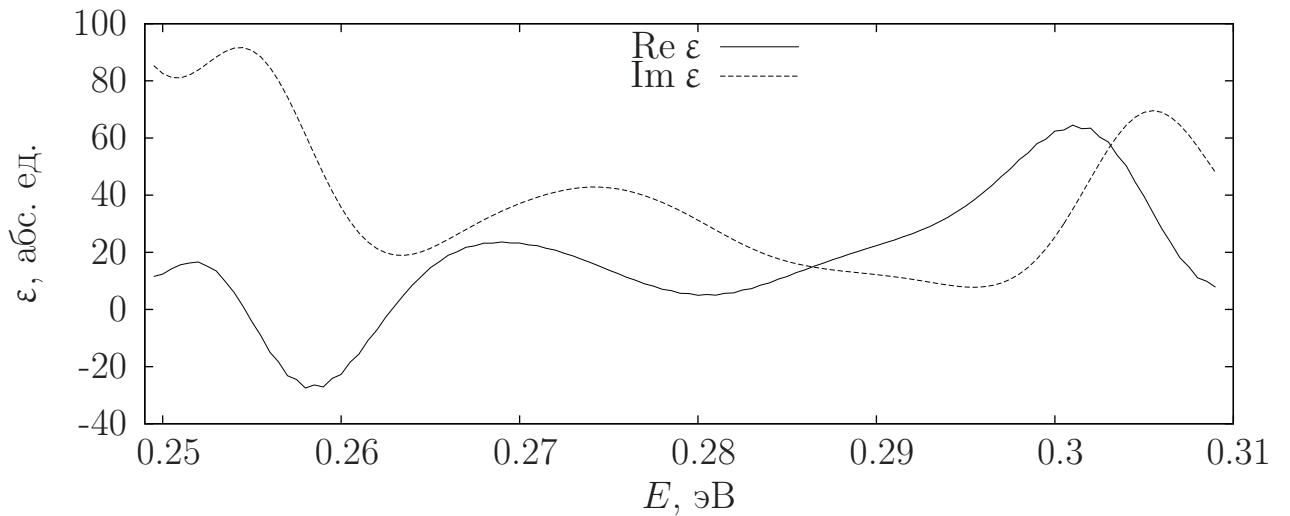


Рисунок 4.1 — Энергетическая зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости титана.

Из этого графика видно, что, начиная с частоты 0,2550 эВ, реальная часть диэлектрической проницаемости становится отрицательной. В этом случае, в принципе, возможно возникновение на границы сред поверхностных поляритонов — нормальных возбуждений диспергирующей среды, распространяющихся вдоль ее границы раздела.

#### 4.1.2 Поверхностные поляритоны на границе титан — вакуум

Исследуем условия существования поверхностных волн на границе среды в области отрицательных  $\text{Re } \epsilon$  в соответствии с [14]. Рассмотрим случай р-поляризации. Уравнение Гельмгольца для поля  $\vec{H}$  имеет вид

$$\Delta \vec{H}_y + \frac{\omega^2}{c^2} \mu \vec{H}_y = 0. \quad (4.1)$$

Поле вблизи границы для поверхностной волны имеет вид

$$\vec{H}_y = \vec{n}_y H_0 e^{\kappa z} e^{i(k_{\parallel}x - \omega t)}. \quad (4.2)$$

Подставляя это выражение в уравнение Гельмгольца, получаем для параметра затухания по оси  $Z$  выражение

$$\kappa = \pm \sqrt{k_{\parallel}^2 - k_0^2 \epsilon}, \quad k_0 = \omega/c. \quad (4.3)$$

Из уравнений Максвелла можно получить следующую связь между компонентами магнитного и электрического полей

$$ik_0 \epsilon \vec{E}_x = \kappa \vec{H}_y. \quad (4.4)$$

Выбор знака перед параметром затухания определяется из условий

$$z < 0, \quad \kappa = +\kappa_1 \quad (4.5)$$

$$z > 0, \quad \kappa = -\kappa_2. \quad (4.6)$$

Применяя граничные условия нерерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей, получаем следующие соотношения:

$$\frac{\kappa_1}{\epsilon_1} + \frac{\kappa_2}{\epsilon_2} = 0. \quad (4.7)$$

Перенесем второе слагаемое направо:

$$\frac{\kappa_1}{\epsilon_1} = -\frac{\kappa_2}{\epsilon_2}. \quad (4.8)$$

Если теперь возвести в квадрат обе части этого равенства и провести несложные преобразования, то можно получить окончательно дисперсионное уравнение для поверхностных поляритонов

$$k_{\parallel}^2 = k_0^2 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (4.9)$$

Введем безразмерную величину

$$N_{\parallel} = \frac{k_{\parallel}}{k_0}. \quad (4.10)$$

Тогда получим дисперсионное уравнение, выраженное через  $N_{\parallel}$ :

$$N_{\parallel}^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (4.11)$$

Мы провели многочисленные расчеты по поиску областей существования поверхностных поляритонов для объемного Ti, имеющего комплексную диэлектрическую проницаемость, представленную в предыдущем разделе. На рисунке 4.2 приведена частотная зависимость комплексной величины постоянной распространения поверхностной волны  $N_{\parallel}$ .

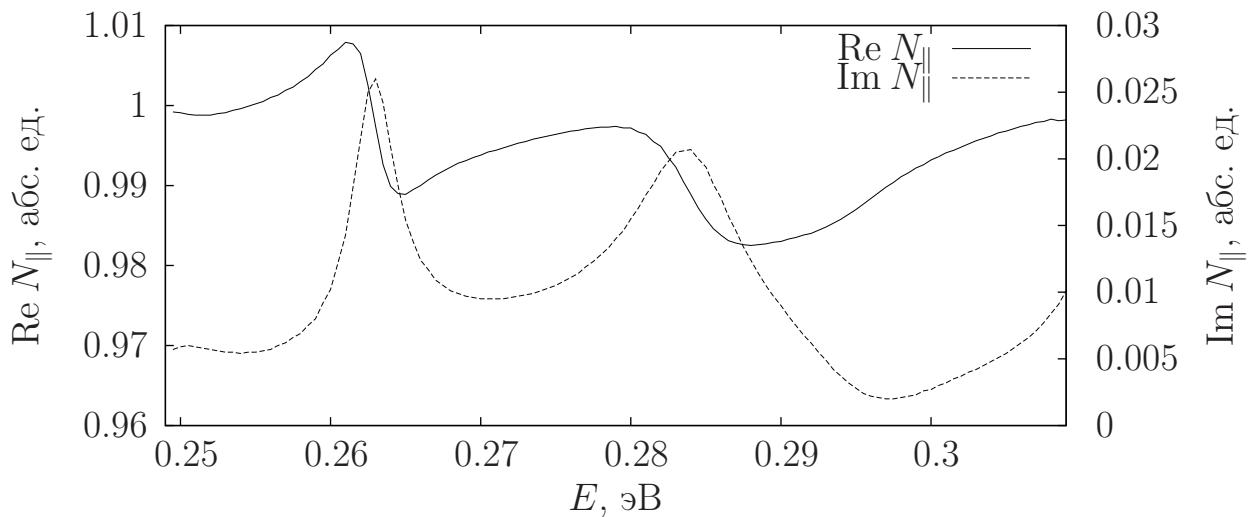


Рисунок 4.2 — Энергетическая зависимость действительной и мнимой частей величины  $N_{\parallel}$  — постоянной распространения поверхностной волны вдоль оси Z.

#### 4.1.3 Коэффициент отражения и пропускания в режиме НПВО

Для выяснения особенностей частотной зависимости энергетических коэффициентов отражения и пропускания нами были проведены многочисленные расчеты этих величин для геометрии, изображенной на рисунке 4.3.

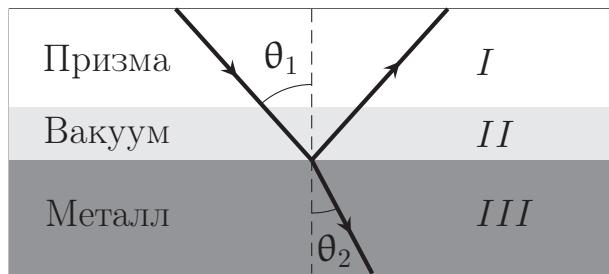


Рисунок 4.3 – Геометрия отражения электромагнитной волны.

Мы выбирали диэлектрическую проницаемость среды  $I$  достаточно большой для реализации режима нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)  $\epsilon_1 = 20,0$ , толщина слоя вакуума  $II$  равна  $d_0 = 3,25$  мкм. На рисунке 4.4 приведён трехмерный график частотно-углового спектра отражения, из которых выбирались наиболее приемлемые условия для возбуждения поверхностного поляритона.

На рисунке 4.5 изображена частотная зависимость энергетических коэффициентов отражения и пропускания для угла падения - являющегося характерным углом, как это будет видно из дальнейшего рассмотрения.

Из рисунка 4.5 видно, что в области  $E = 0,261$  эВ наблюдается минимум коэффициента отражения и максимум коэффициента пропускания. Подчеркнем, что в рассматриваемом случае коэффициент пропускания значительно меньше коэффициента отражения. В области указанного пика наблюдается наибольшее проникновение волны в третью среду.

Нами был проведен более тщательный анализ возбуждения поверхностного поляритона вблизи энергии 0,261 эВ ( $\lambda = 4,75$  мкм), отвечающей пику на рисунке 4.5. Для этого был рассчитан угловой спектр отражения в геометрии рисунка 4.3.

На рисунке 4.6 изображен угловой спектр энергетических коэффициентов отражения и пропускания при изменении угла падения от  $0^\circ$  до  $15^\circ$ . Все остальные параметры такие же, как и при расчете частотных спектров.

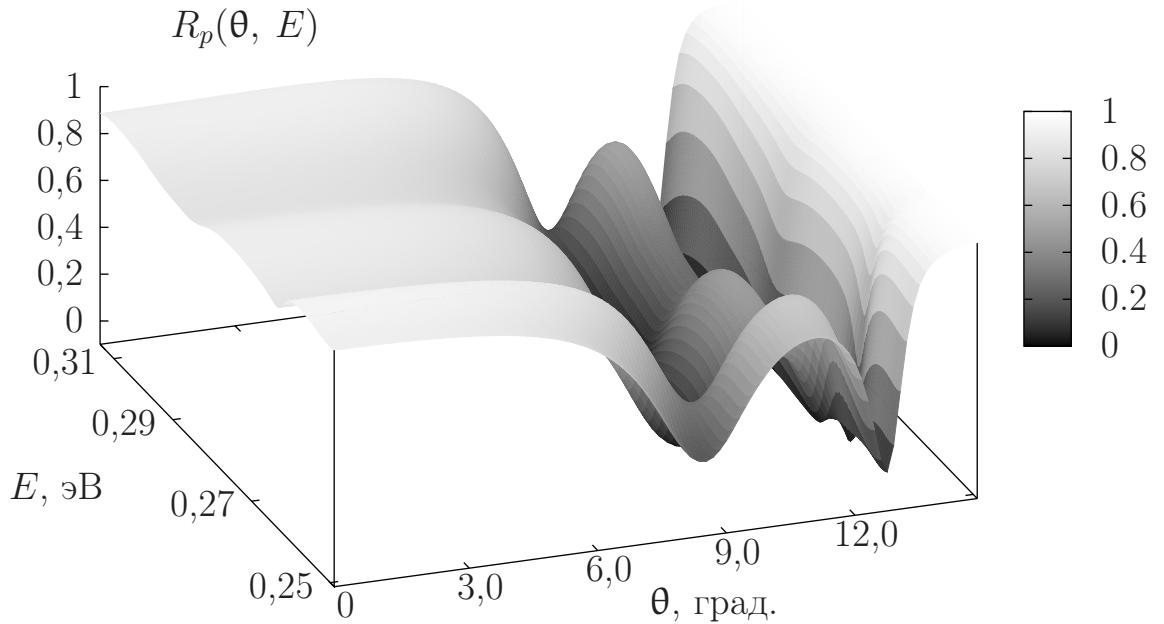


Рисунок 4.4 — Частотно-угловая зависимость энергетического коэффициента отражения  $R_p$  для геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

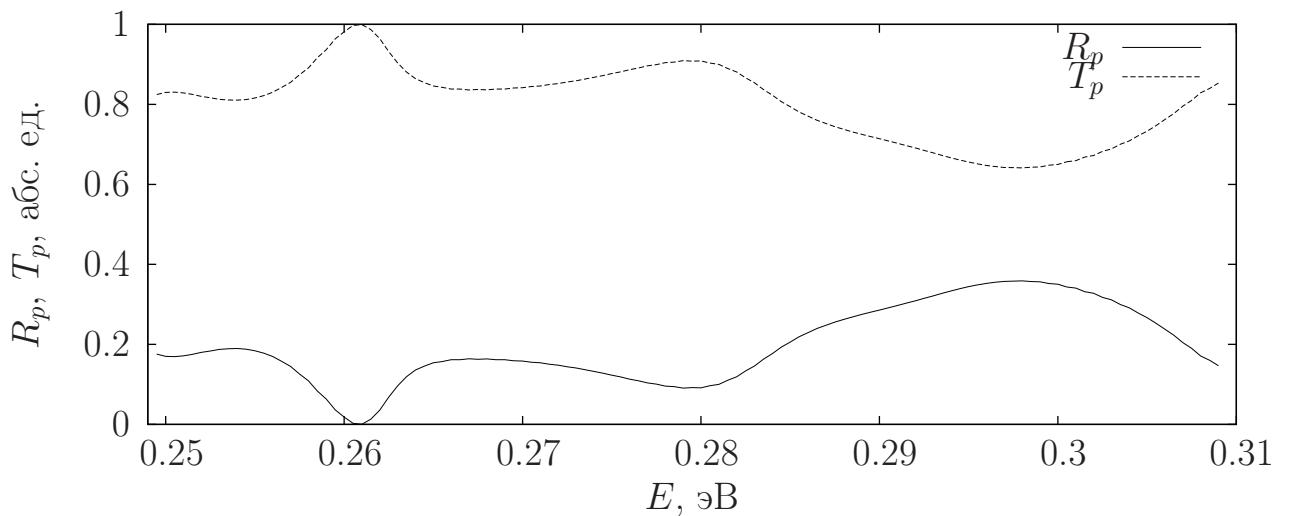


Рисунок 4.5 — Энергетическая зависимость энергетических коэффициентов отражения  $R_p$  и пропускания  $T_p$  для геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

Виден провал энергетического коэффициента отражения на угле  $\theta = 13,05^\circ$ . Именно при таком угле падения в геометрии рисунка 4.3 возбуждается поверхностный поляритон. Для демонстрации этого нами был проведен

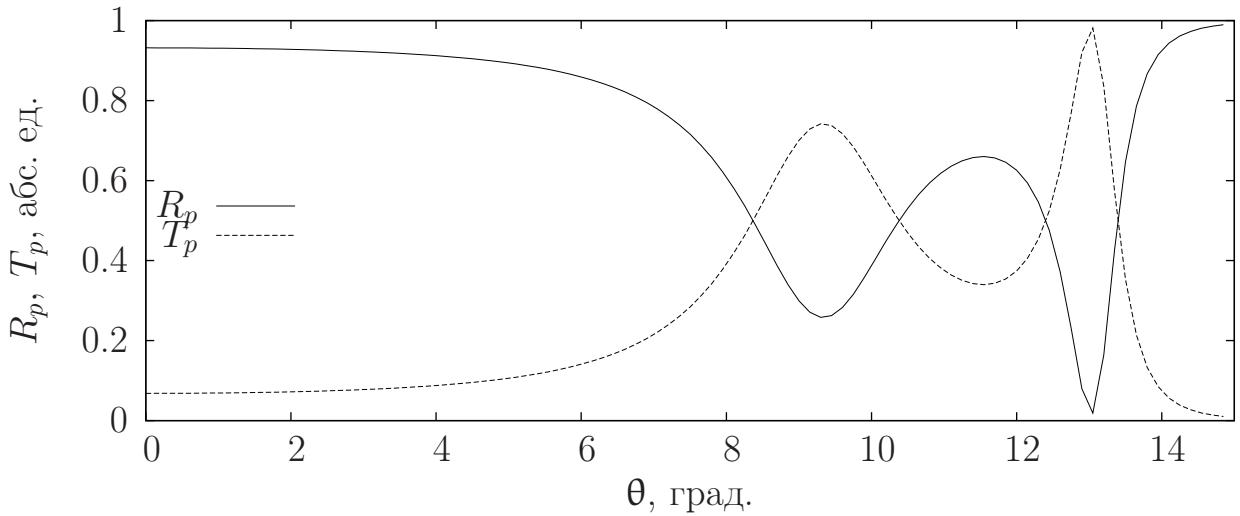


Рисунок 4.6 — Угловая зависимость энергетических коэффициентов отражения  $R_p$  пропускания  $T_p$  для геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

расчет величины знаменателя (обозначим его  $cbp$ ) комплексного коэффициента отражения  $R_p$  для р-поляризации, а также модуля этого знаменателя. На рисунке 4.7 и рисунка 4.8 изображены эти величины.

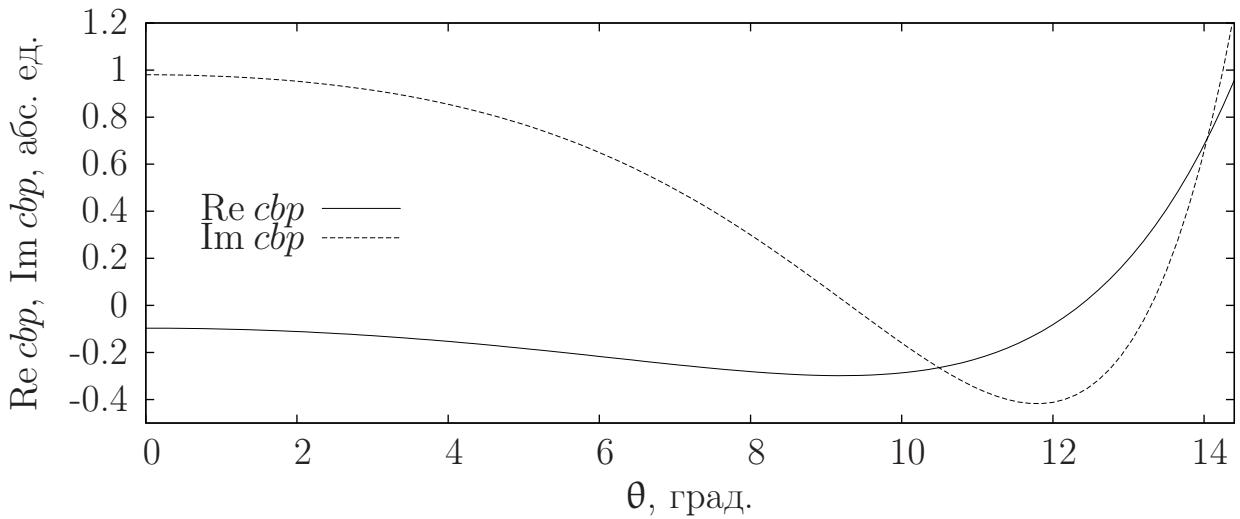


Рисунок 4.7 — Угловая зависимость действительной и мнимой частей знаменателя  $cbp$  комплексного коэффициента отражения  $R_p$  для р-поляризации в геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

Из этих рисунков видно, что пики на угловом спектре отвечают минимальным значениям модуля знаменателя коэффициента отражения. При отсутствии мнимой части диэлектрической проницаемости знаменатель обращается в нуль и это отвечает возбуждению поверхностного поляритона. Но такой случай (обычно рассматриваемый при анализе поверхностных волн на

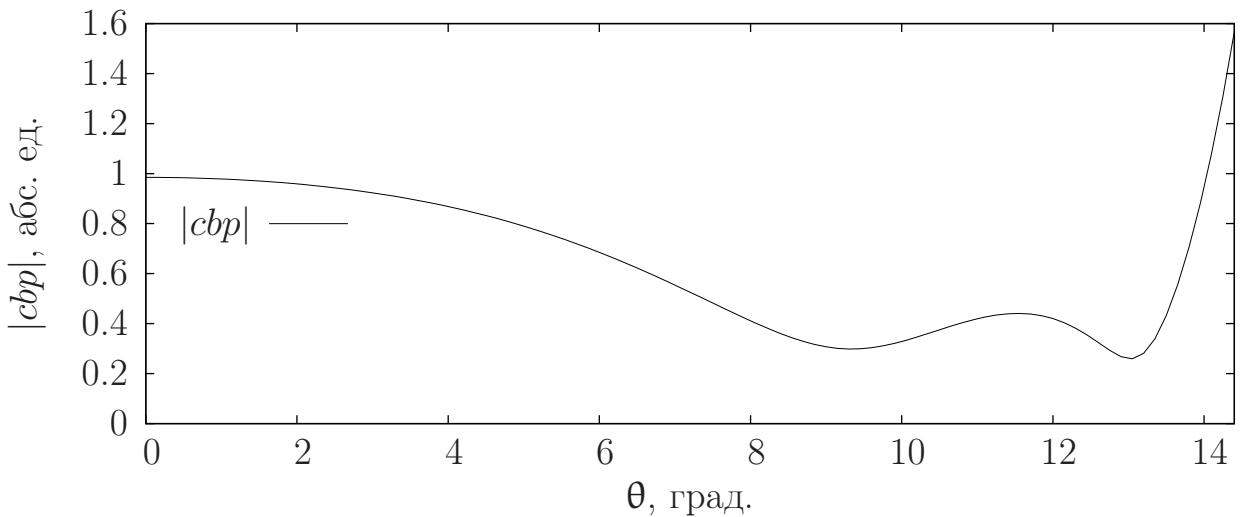


Рисунок 4.8 — Угловая зависимость модуля  $|cbp|$  знаменателя  $cbp$  комплексного коэффициента отражения  $R_p$  для р-поляризации в геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

границе) является идеализацией и не соответствует действительности, потому что действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости должны удовлетворять соотношению Крамерса-Кронига. В нашем расчете диэлектрической проницаемости  $T_i$  это соотношение положено в основу.

Наконец еще одним свидетельством правильности расчётов является сравнительная зависимость величины  $N_{\parallel}$ , реализуемой в геометрии рисунка 4.3 и аналогичной величины, являющейся решением дисперсионного уравнения 4.11 для поверхностного поляритона

$$N_{\parallel} = \operatorname{Re} N_{\parallel} + \operatorname{Im} N_{\parallel}. \quad (4.12)$$

Для  $N_{\parallel}$  имеем выражение

$$N_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_I} \sin \theta. \quad (4.13)$$

На рисунке 4.9 показаны угловые зависимости указанных величин.

Из этого рисунка мы видим, что эти величины совпадают как раз в области угла падения  $\theta = 13,05^\circ$ , т.е. реализуемая при таком угле падения величина  $N_{\parallel}$ , ровно такая, которая необходима для возбуждения поверхностного поляритона.

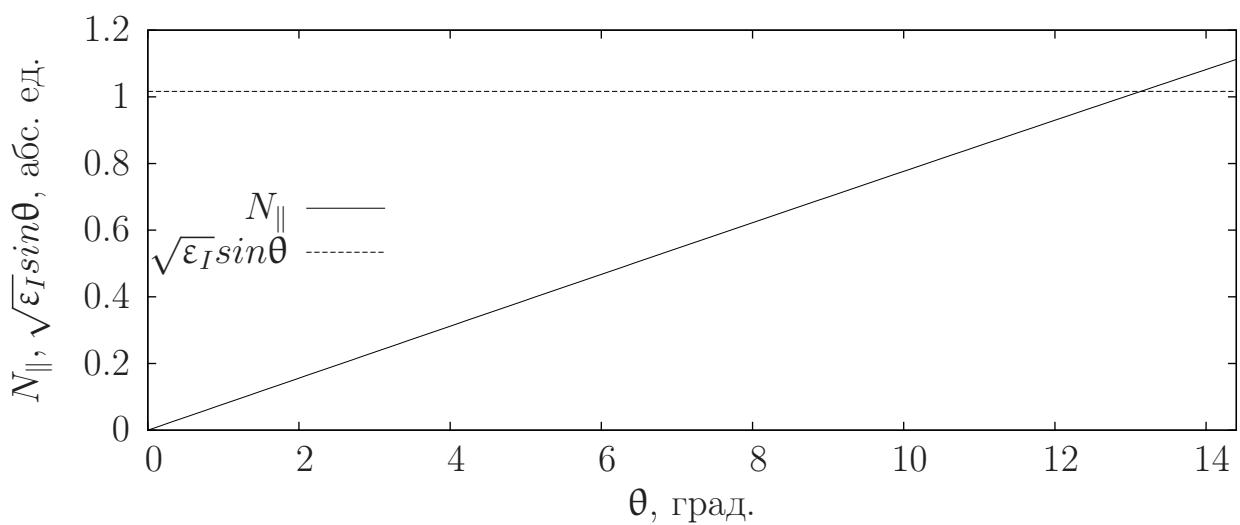


Рисунок 4.9 — Угловая зависимость величины  $N_{\parallel}$  и  $\sqrt{\varepsilon_I} \sin \theta$  в геометрии отражения, показанной на рисунке 4.3.

## 4.2 Поверхностные поляритоны с отрицательной групповой скоростью в структуре с переходным слоем

На основе существующей теории поверхностных поляритонов представленной в работах [3; 4; 147] рассмотрен случай тонкого макроскопического изотропного слоя и выведен закон дисперсии для поверхностных поляритонов (4.14).

Как видно из формулы (4.14) вклад переходного слоя в дисперсионную зависимость поверхностных поляритонов может оказаться существенным при определённых соотношениях частот внешнего электромагнитного излучения и частот плазменных колебаний в металлах.

$$\frac{\kappa_1}{\varepsilon_1} + \frac{\kappa_2}{\varepsilon_2} + k^2 p + \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} q = 0, \quad (4.14)$$

где  $\kappa_i = \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_i}$ ,  $i = 1, 2$ ,  $q = (\varepsilon - \varepsilon_2)d$ ,  $p = \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_2}\right)d$

Проведём моделирование условий, при которых согласно формуле (4.14) могут существовать поверхностные поляритоны с отрицательной групповой скоростью. На рисунке 4.10 показана геометрия задачи (приближение немагнитной среды  $\mu = 1$ ).

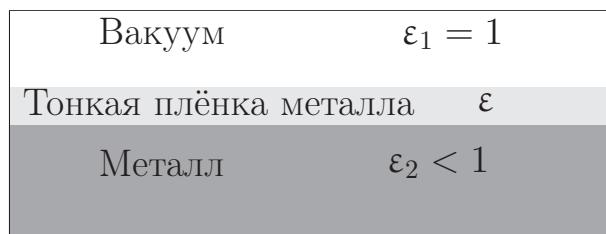


Рисунок 4.10 — К условиям генерации поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью.

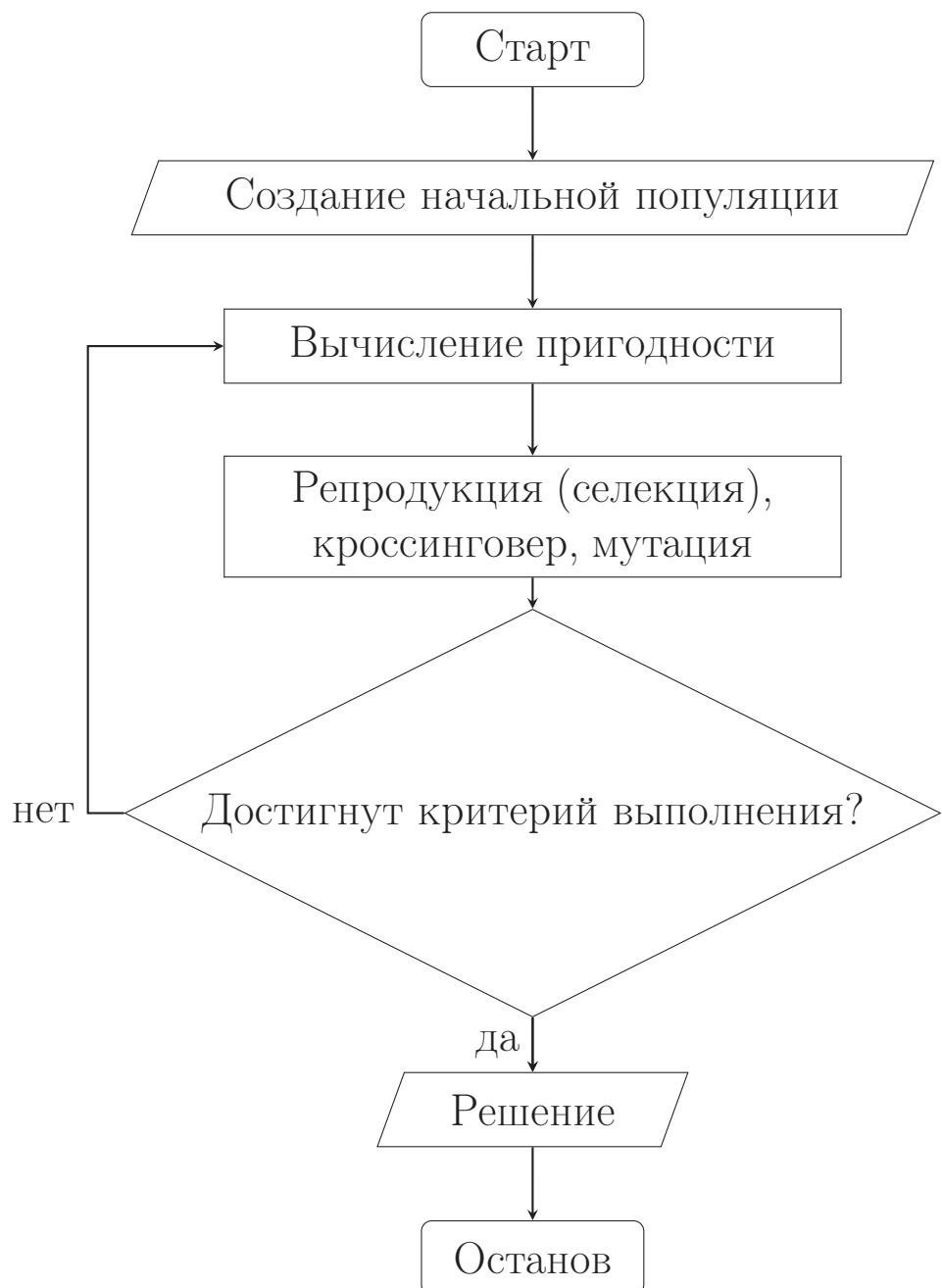


Рисунок 4.11 — Блок-схема генетического алгоритма.

Чтобы достичь цели работы необходимо решить много параметрическую задачу (4.14), подобрать условия для возбуждения поверхностного поляритона. Для решения уравнения (4.14) был выбран генетический алгоритм случайно-направленного поиска, который относится к семейству эмпирических. Суть данного метода заключается в подражании процессу микроэволюции и отбора по принципу «выживает сильнейший». Терминология данного метода заимствована из биологии. На рисунке 4.11 показана блок-схема алгоритма.

Также для аппроксимации полученной зависимости использованы полиномы Чебышева одиннадцатого порядка. Данная аппроксимация нужна для получения выражения для первой производной частоты по волновому вектору.

Для реализации генетического алгоритма был выбран язык программирования C++. Написана программа, позволяющая найти закон дисперсии  $\omega(k)$  для поверхностных поляритонов в исследуемых наноструктурах. Для определённости были выбраны материал подложки (вольфрам) и тонкой плёнки (олово). Толщина плёнки - 50 нм, диэлектрические проницаемости олова и вольфрама задавались простейшими зависимостями Друде (первое и второе уравнение в формуле (4.15) соответственно). Для вакуума  $\epsilon_1 = 1$ .

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.15)$$

$$\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_{p2}^2}{\omega^2}. \quad (4.16)$$

Расчёт каждой точки дисперсионной зависимости проводился отдельно, с разной точностью. В таблице 3 показана часть вывода программы с параметрами расчёта.

Таблица 3 — Пример вывода программы.

Частота $\omega$ , Гц	Волновой вектор $k$ $\text{см}^{-1}$	Толщина плён- ки, см	Плазменная частота олова $\omega_p$ , Гц	Плазменная частота вольфрама $\omega_{p2}$ , Гц	Точность расчёта
4.69698e+14	18235.5	5e-06	1.08498e+16	1.40367e+16	(0.00169914)
5.87815e+14	154717	5e-06	1.08498e+16	1.40367e+16	(0.000815363)
2.7596e+14	163855	5e-06	1.08498e+16	1.40367e+16	(0.00632848)
1.51895e+14	165529	5e-06	1.08498e+16	1.40367e+16	(0.000579965)
3.76385e+14	161737	5e-06	1.08498e+16	1.40367e+16	(0.00323846)

На рисунке 4.12 показан результат решения уравнения (4.14) для рассматриваемого случая.

Групповая скорость, как известно, выражается в виде:

$$\vec{V}_g = \frac{d\omega}{d\vec{k}}. \quad (4.17)$$

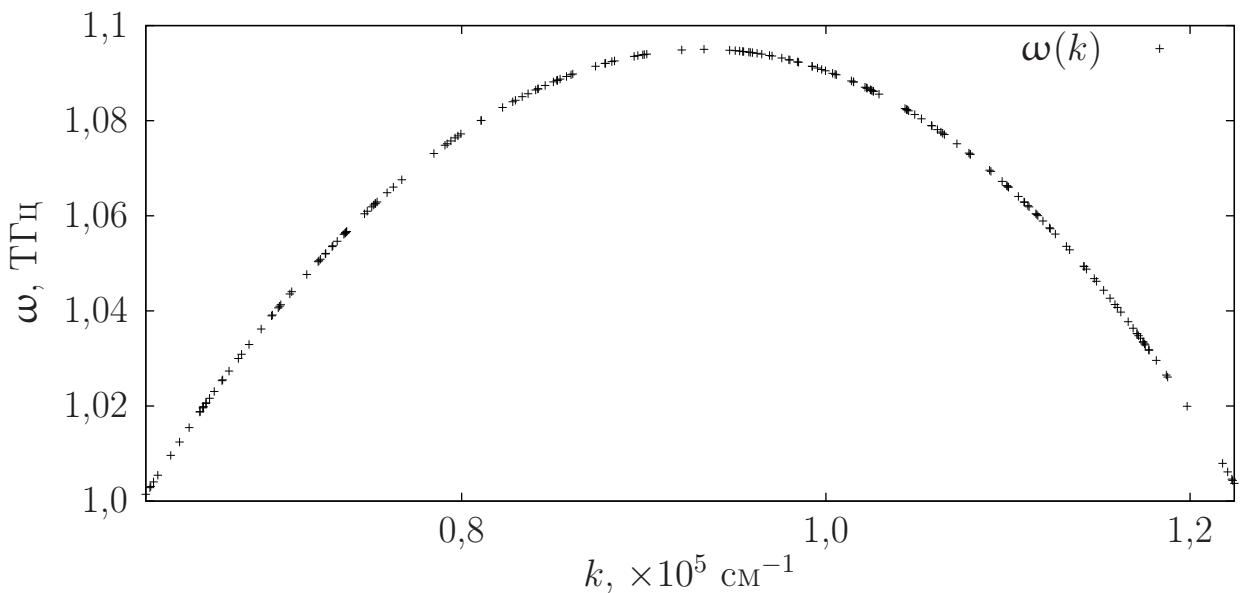


Рисунок 4.12 — Дисперсионная кривая поверхностных поляритонов в структуре подложка вольфрама — тонкая плёнка олова.

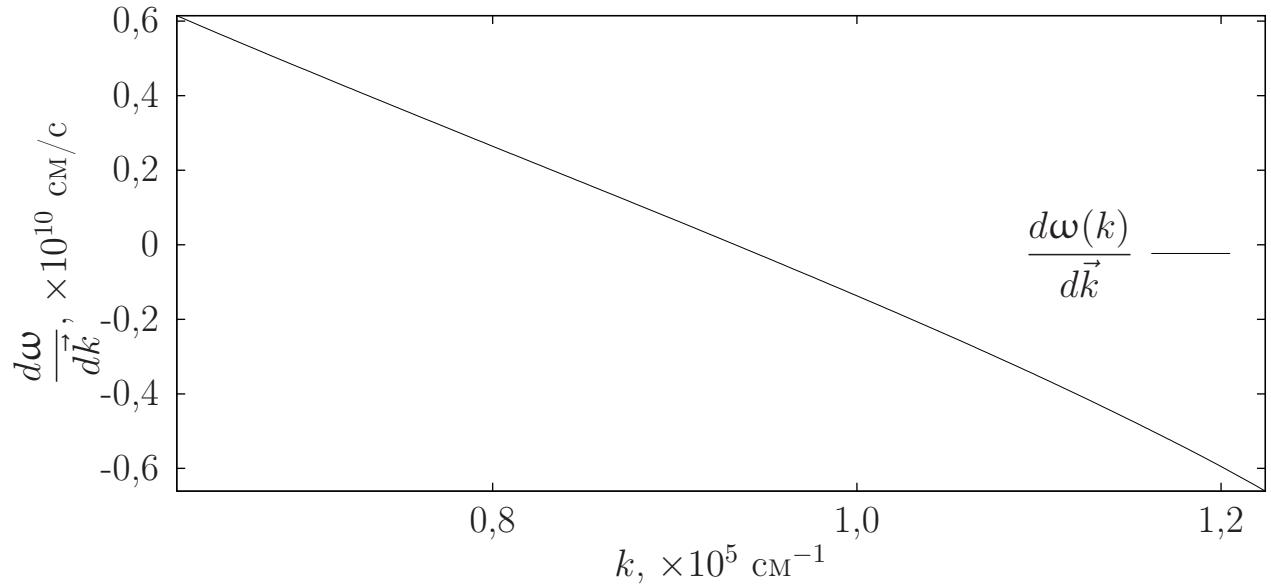


Рисунок 4.13 — Зависимость групповой скорости от волнового вектора для структуры подложка вольфрама — тонкая плёнка олова.

По аппроксимации зависимости с использованием полиномов Чебышёва двенадцатого порядка на рисунке 4.12 построена первая производная  $\frac{d\omega(\vec{k})}{d\vec{k}}$ . На данном рисунке изображена область перехода из положительных значений групповой скорости в отрицательные.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что возбуждение поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью в изотропном приближении возможны в области частот от 1,0 ТГц до порядка 1,1 ТГц,

волновых векторов порядка не менее  $94000 \text{ см}^{-1}$ . Из рисунка 4.13 можно заключить, что кривая имеет пологий спад, во основном линейного характера, во всей области значений волновых векторов представленных на рисунке.

### 4.3 Отрицательная групповая скорость поверхностных поляритонов в металлической плёночной наноструктуре

Проявление широкого интереса к поверхностным плазмон-поляритонам в металлических наноструктурах с отрицательной групповой скоростью вызван тем, что исследования условий возбуждения таких квазичастиц может помочь при создании метаматериалов и реальных устройств, работающих на эффектах отрицательной групповой скорости. Актуальность исследований в данной области подтверждается рядом работ. Так исследования плёночных наноструктур с отрицательной групповой скоростью плазмон-поляритонов проводились в работах [148; 149]. В работе [150] проведено численное моделирование условий возбуждения плазмон-поляритонов в тонкой металлической плёнке с V-профилем поверхности. Распространение плазмон-поляритонов в тонкой металлической плёнке на поверхности одномерного фотонного кристалла изучалось в работе [151].

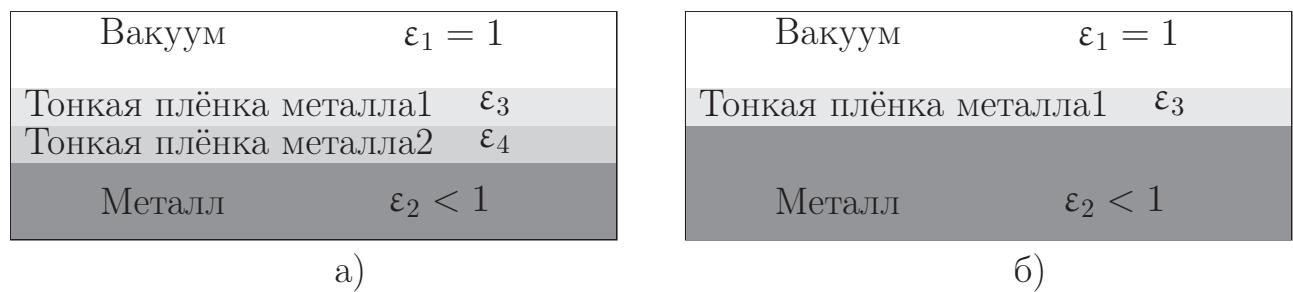


Рисунок 4.14 – Геометрия задачи для (а) плёночной структуры на металлической подложке; (б) тонкой плёнки на металлической подложке

Формулу аналогичную (4.14) можно получить и для плёночной структуры (в виде двух слоёв с параметрами  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_4$ ). Известно, что вклад плёнок в дисперсионное уравнение носит аддитивный характер, т.е. порядок следования

слоёв на подложке не меняет решения дисперсионного уравнения. Дисперсионное уравнение для структуры, представленной на рисунке 4.14а, имеет вид (в изотропном случае):

$$(\beta_1 + \beta_2)A + (\beta_1 - \beta_2)B * \exp(-2\kappa_2 d) = 0, \quad (4.18)$$

$$\text{где } A = (\beta_1 + \beta_2)(\beta_3 + \beta_4)A + (\beta_1 - \beta_2)(\beta_3 - \beta_4)B \exp(-2\kappa_3 l)$$

$$B = (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 + \beta_4)A + (\beta_2 + \beta_3)(\beta_3 - \beta_4)B \exp(-2\kappa_3 l)$$

$$\beta_i = \varepsilon_i / \kappa_i; \kappa_i = \sqrt{2\pi\nu(\kappa_x^2 - \varepsilon_i)}, i = 1, 2, 3, 4$$

В данном случае  $d$  и  $l$  – толщины каждой из плёнок.

Постановка задачи, решаемой в настоящей работе: найти условия, при которых в двухслойной структуре возможно существование нормальных волн в виде поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью. На рисунке 4.14а показана геометрия задачи (приближение немагнитной среды  $\mu = 1$ ).

Для определённости возмём плёночные структуры и Ag-Pt-Al. Сравним полученные результаты с результатами для структур Ag-Al и Pt-Al.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить многопараметрические задачи (4.14), (4.18), а также подобрать условия для возбуждения поверхностного плазмон-поляритона с отрицательной групповой скоростью. Для решения уравнения (4.18) был выбран один из эмпирических алгоритмов случайно-направленного поиска (генетический). Для аппроксимации полученной зависимости использованы полиномы Чебышева двенадцатого порядка. Данная аппроксимация нужна для получения выражения для первой производной частоты по волновому вектору. Для реализации генетического алгоритма был выбран язык программирования C++. Написана программа, позволяющая найти закон дисперсии  $\omega(k)$  для поверхностных поляритонов в исследуемыхnanoструктурах. Для определённости были выбраны материал подложки (алюминий) и тонкие плёнки (платина, серебро). Толщины плёнок при расчётах полагались равными толщине 10 элементарных ячеек для каждого металла. Таким образом, толщина плёнки Pt – 3,920 нм, Ag – 4,086 нм, диэлектрические проницаемости всех металлов задавались простейшими зависимостями Друде (формула (4.19)). Использовались значения плазменных частот для объёмных материалов, параметры  $\omega_p$  для nanoструктур в виде наносфер можно

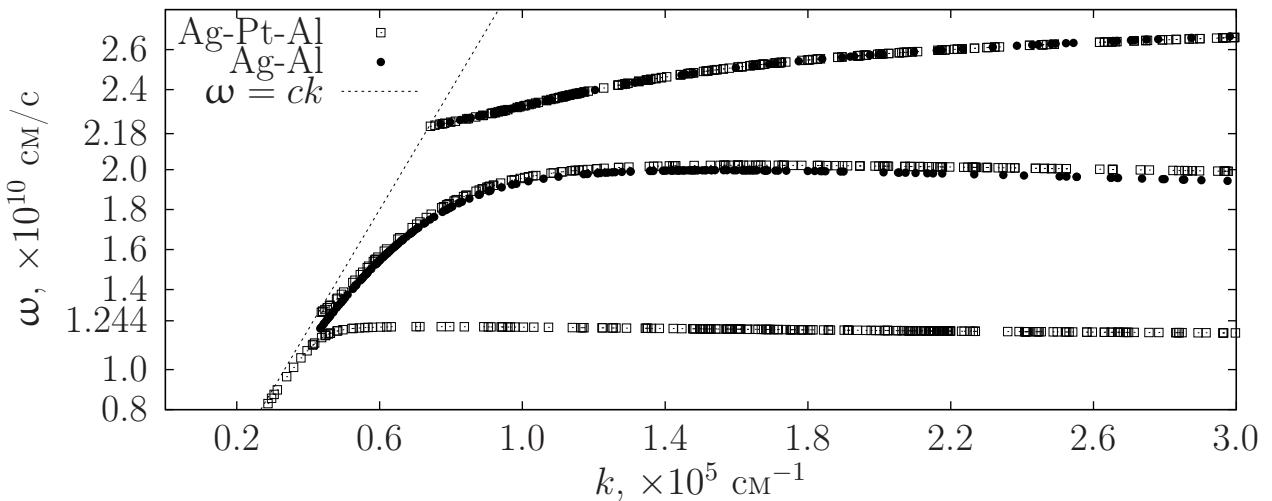


Рисунок 4.15 — Дисперсионные кривые однослоиной структуры Ag-Al в сравнении с двухслойной – Ag-Pt-Al. Прямая линия соответствует дисперсионной зависимости фотона в вакууме

найти в [152]. Для серебра, платины и алюминия они, соответственно, равны:  $\omega_p$  (Ag) = 2,18 ПГц,  $\omega_p$  (Pt) = 1,244 ПГц,  $\omega_p$ (Al) = 3,57ПГц. Для вакуума  $\epsilon_1 = 1$ .

$$\epsilon_i = 1 - \frac{\omega_{pi}^2}{\omega^2}, \quad (4.19)$$

где  $\epsilon_i$  — диэлектрическая проницаемость  $i$ -той плёнки и подложки из алюминия. Расчёт каждой точки дисперсионной зависимости проводился отдельно, с разной точностью.

На рисунке 4.15 показан результат решения уравнения (4.18) для случая плёнки платины на подложке алюминия и плёнки серебра на подложке алюминия, а также результаты решения уравнения (4.18) для двухслойной структуры серебро – плата – алюминий.

Как видно из рисунка 4.15, в двухслойной структуре существуют два поверхностных поляритона с отрицательной групповой скоростью – один в серебряной плёнке, второй – в платиновой. В слоистой структуре меняется характер распространения поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью по сравнению с однослоиными структурами. В двухслойной плёночной структуре появляется третья ветвь, которая является общей, аддитивной ветвью для обоих поверхностных поляритонов, что хорошо видно из рисунка 4.15. Данная ветвь лежит между резонансными частотами  $\omega_p(\text{Pt}) = 2,144$  ПГц и  $\omega_2(\text{Ag}) = 2,18$  ПГц. Наблюдается изменение наклона нижней ветви

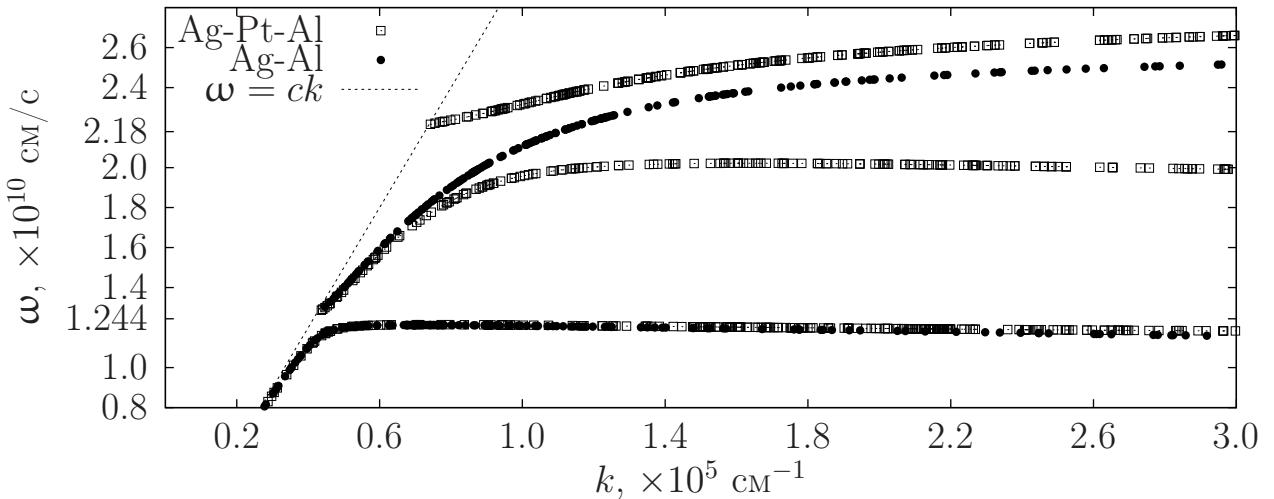


Рисунок 4.16 — Дисперсионные кривые однослоиной структуры Pt-Al в сравнении с двухслойной – Ag-Pt-Al. Прямая линия соответствует дисперсионной зависимости фотона в вакууме

при сравнении дисперсионных зависимостей платины на алюминии и двухслойной структуры (рисунок 4.16) притом, что аналогичное изменения наклона нижней ветви в случае серебра отсутствуют (рисунок 4.15). Это позволяет сделать вполне очевидный и закономерный вывод о том, что наклон дисперсионной кривой промежуточного слоя между плёнкой и подложкой определяется влиянием верхнего слоя.

Также следует отметить значительное отличие средней кривой двухслойной системы от каждой из кривых для однослоиной структуры. Исходя из этого, был проведён сравнительный анализ зависимостей групповых скоростей для различных толщин каждого из слоёв. Было выбрано четыре случая для каждой из ветвей с отрицательным наклоном. По аппроксимации дисперсионных зависимостей для двухслойной структуры построена зависимость первой производной  $d\omega(\vec{k})/d\vec{k}$ , которая, как известно, определяет групповую скорость (4.17):

В скобках на легенде рисунков 4.17 и 4.18 указаны толщины каждого слоя в нанометрах.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности использования данных слоистых структур для тонкой настройки величины отрицательной групповой скорости, что может найти применение в устройствах наноэлектроники и фотоники. Результаты согласуются с работой [12], в которой строились дисперсионные зависимости для различных толщин плёнок серебра.

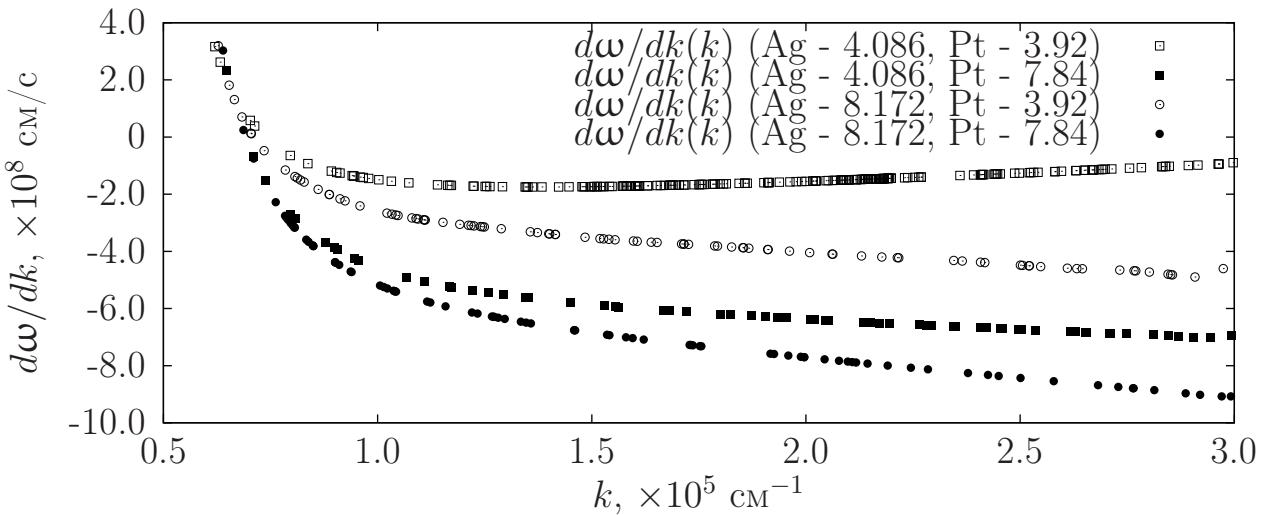


Рисунок 4.17 — Зависимость групповой скорости от волнового вектора электромагнитной волны для различных толщин слоёв в двухслойной структуре Ag-Pt-Al (нижняя ветвь с отрицательным наклоном в дисперсионной зависимости)

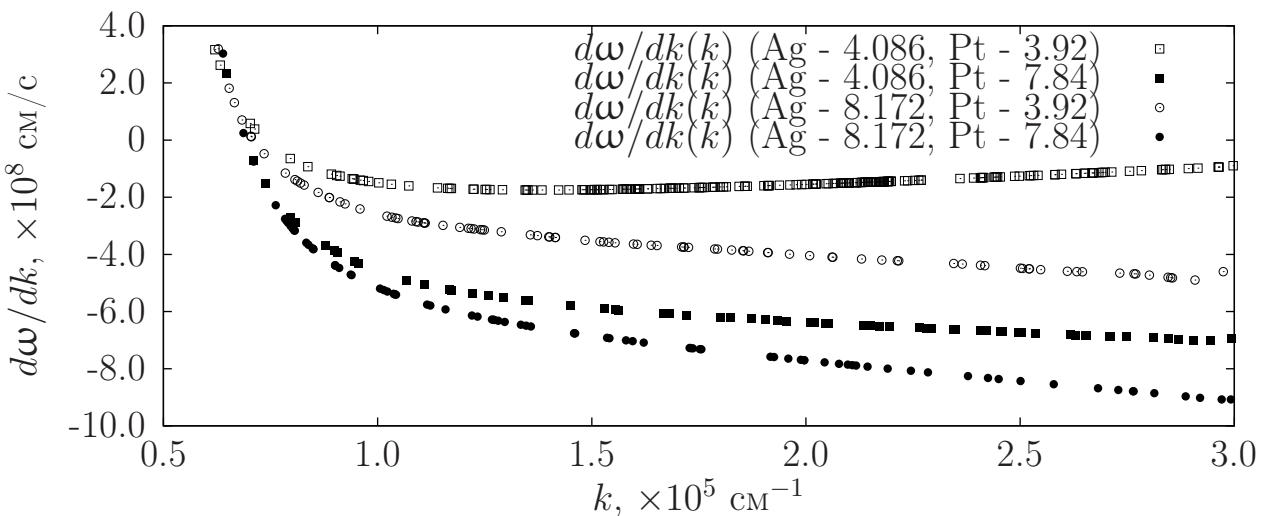


Рисунок 4.18 — Зависимость групповой скорости от волнового вектора электромагнитной волны для различных толщин слоёв в двухслойной структуре Ag-Pt-Al (верхняя ветвь с отрицательным наклоном в дисперсионной зависимости)

В итоге, с использованием генетического алгоритма было решено дисперсионное уравнение для поверхностных поляритонов в слоистой структуре. Использовалось приближение изотропных макроскопических тонких плёнок. Проведено сравнение дисперсионных зависимостей слоистой структуры и одиночных тонких плёнок. Выявлено появление дополнительной ветви в дисперсионной зависимости для двухслойной структуры по сравнению с однослойными. Определены области существования поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью. Проведён анализ дисперсионной зависимости двухслойной структуры для различных толщин, входящих в структуру слоёв. Полученные результаты могут найти применение при постановке соответствующих экспериментов и создании устройств на основе исследовавшихся в работе структур.

#### 4.4 Выводы по четвёртой главе

В данной главе рассчитаны условия существования поверхностной электромагнитной волны (поверхностного поляритона) на поверхности титана. Особенностью расчёта является использование квантовой механики для получения частотной зависимости частей комплексной диэлектрической проницаемости. Важно то, что была выбрана именно зависимость для титана, т.к. в ней были обнаружены отрицательные области в действительной части диэлектрической проницаемости, что является первым необходимым условием существования поверхностного поляритона.

Научная новизна результатов главы заключается в том, что на границе объёмный титан — вакуум теоретически найдены условия возбуждения поверхностного поляритона с использованием значений комплексной диэлектрической проницаемости полученной, рассчитанных из первых принципов. Этими условиями являются: угол падения 13,05 град, температура 300 К, длина волны индуцирующего излучения 4,75 микрон.

Учёт пространственной дисперсии для металлических слоистых наноструктур приводит к возможности существования поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью. В главе рассчитаны диапазоны волновых векторов и частот, при которых теоретически становится возможным отрицательное преломление.

На защиту выносятся полученные условия возбуждения поверхностного поляритона на границе с плёнкой титана с учётом рассчитанных в диссертации электродинамических параметров, а также условия возбуждения поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью в слоистых металлических наноструктурах.

Результаты опубликованы в работах [9], [12], [13].

## Заключение

В работе приведено более адекватное описание электродинамики наноструктур. Именно электромагнитные свойства наноструктур играют определяющую роль при создании элементов наноэлектроники и фотоники.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Обнаруженный эффект влияния анизотропии при рассмотрении диэлектрической проницаемости наноструктур (плёнки титана и силицидна, борные и боронитридные нанотрубки) позволяет более адекватно описать электродинамику этих материалов.
2. Учёт пространственной дисперсии может позволить более гибко управлять поведением электромагнитной волны в веществе, а также создать устройства на основе эффектов зависимости диэлектрической проницаемости не только от частоты (частотная дисперсия), но и от волнового вектора.
3. Микротеория и подход «из первых принципов» позволяет теоретически предсказывать оптические свойства наноструктур для создания наноматериалов с заданными свойствами.

Помимо этого:

1. Проведён расчёт диагональных компонентов тензора диэлектрической проницаемости для борных, боронитридных нанотрубок (идеальных и с дефектами замещения). Полученные зависимости говорят о существенном влиянии размерного эффекта на оптические свойства наноструктур, указывают на изменение симметрии тензора диэлектрической проницаемости среды при переходе в наноразмерное состояние. Полученные результаты опубликованы в работах [8; 16—20; 22];
2. Получены зависимости диэлектрической проницаемости от частоты и волнового вектора для кристаллов кремния, арсенида галлия и силицидна. Характер зависимости в определённых диапазонах волновых векторов существенно нелинейный, причём нелинейность наблюдается в оптическом диапазоне даже для монокристаллического кремния. Учёт пространственной дисперсии позволяет более точно описывать электродинамику наноструктур. Использование зависимости может позволить более гибко управлять электромагнитным полем внутри

- структуры путём соответствующей настройки внешнего источника электромагнитного излучения. Результаты опубликованы в работах [7; 21];
3. Рассчитаны условия существования поверхностной электромагнитной волны (поверхностного поляритона) на поверхности титана. Особенностью расчёта является использование квантовой механики для получения частотной зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Важно то, что была выбрана именно зависимость для титана, т.к. в ней были обнаружены отрицательные области в действительной части диэлектрической проницаемости, что является первым необходимым условием существования поверхностного поляритона. Результаты опубликованы в работе [9];
  4. Рассчитаны условия существования поверхностного поляритона с отрицательной групповой скоростью в тонкой плёнке олова на поверхности вольфрама с использованием генетического алгоритма. Результаты опубликованы в работе [12];
  5. Рассчитаны условия существования поверхностных поляритонов с отрицательной групповой скоростью в слоистых структурах серебра и платины на поверхности алюминия с использованием генетического алгоритма. Результаты опубликованы в работе [13];
  6. Получены 2 свидетельства об официальной регистрации программы для ЭВМ [10; 11].

## Список литературы

1. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учётом пространственной дисперсии и теория экситонов. — Второе. — Москва : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. — 432 с.
2. Виноградова М. Б., Руденко О. В., Сухоруков А. П. Теория волн. — Москва : Наука, 1979. — 188 с.
3. Агранович В. М., Гартштейн Ю. Н. Пространственная дисперсия и отрицательное приломление света // Успехи физических наук. — 2006. — Т. 176, № 10. — С. 1051—1068.
4. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / под ред. В. М. Агранович, Д. Л. Миллс. — Москва : Наука, 1985. — 528 с.
5. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур : монография. — Москва : Издательство Машиностроение-1, 2007. — 316 с.
6. Бакеева И. В. Наноструктуры: основные понятия, классификация, способы получения. — Второе. — Москва : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. — 68 с.
7. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Расчёт элементов тензора комплексной диэлектрической проницаемости для анизотропных материалов // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2015. — Т. 18, № 1. — С. 23—27.
8. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Диэлектрическая проницаемость борных нанотрубок с дефектами замещения // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2015. — Т. 18, № 2. — С. 25—26.
9. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Поверхностные поляритоны на границе объёмный титан — вакуум // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2013. — Т. 16, № 4. — С. 23—26.

10. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Компьютерная программа для расчёта компонентов тензора комплексной диэлектрической проницаемости с учётом анизотропии и пространственной дисперсии. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2016610146, 11 января 2016 г.
11. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Компьютерная программа для расчёта комплексной диэлектрической проницаемости с учётом пространственной дисперсии. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2016610396, 11 января 2016 г.
12. Aleksandrov Y. M., Yatsishen V. V. Surface Polaritons with Negative Group Velocity in Structure with Transition Layer // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016. Vol. 8, no. 1. 01013(3).
13. Aleksandrov Y. M., Yatsishen V. V. Negative Group Velocity of Surface Polaritons in Metal Foil Nanostructure // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. Vol. 9, no. 3. 03039(4).
14. Александров Ю. М., Яцышен В. В. AB INITIO расчет мнимой части комплексной электрической проницаемости наночастиц оксида титана // Вестник ВолГУ. — 2012. — № 6. — С. 21—23. — (10-я сер.)
15. Aleksandrov Y. M., Yatsishen V. V. Calculation of permittivity imaginary part for Titanium Oxide Nanoparticles // 13th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology. INFN – Frascati National Laboratories Frascati. Italy : Nanoscience, Nanotechnology, Oct. 2012.
16. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Анизотропные свойства наноразмерного титана — расчёт тензора комплексной диэлектрической проницаемости // Приоритетные технологии: актуальные вопросы теории и практики. — 2014. — С. 147—151.
17. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Расчёт оптических свойств боронитридных нанотрубок // Приоритетные технологии: актуальные вопросы теории и практики. — 2014. — С. 152—153.

18. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Анизотропные свойства объёмного и наноразмерного оксида титана – расчёт тензора комплексной диэлектрической проницаемости // XII Международная научно-техническая конференция «Физика и технические приложения волновых процессов». — 2014.
19. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Расчёт оптических свойств борных нанотрубок // XII Международная научно-техническая конференция «Физика и технические приложения волновых процессов». — 2014.
20. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Диэлектрическая проницаемость боронитридных нанотрубок с дефектом замещения // Взаимодействие сверхвысокочастотного терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- иnanoструктурами, метаматериалами и биообъектами. — 2015. — С. 31–32.
21. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от волнового вектора для кремния // Органические и гибридные наноматериалы: Пятая конференция с элементами научной школы для молодёжи. — 2015. — С. 79–81.
22. Александров Ю. М., Калита Т., Яцышен В. В. Комплексная диэлектрическая проницаемость нанослойёв титана // XIII Международная научно-техническая конференция «Физика и технические приложения волновых процессов». — 2015. — С. 165–167.
23. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Квантовомеханический расчёт диэлектрической проницаемости железа с учётом пространственной дисперсии в изотропном случае // XIV Международная научно-техническая конференция «Физика и технические приложения волновых процессов». — 2016. — С. 165–167.
24. Александров Ю. М., Яцышен В. В. Квантовомеханический расчёт диэлектрической проницаемости нанокристалла железа с учётом пространственной дисперсии в анизотропном случае // XIV Международная научно-техническая конференция «Физика и технические приложения волновых процессов». — 2016. — С. 13–14.
25. Kelly M. J. Low-dimensional semiconductors: materials, physics, technology, devices. Oxford : Clarendon Press, 1995. 564 p.

26. *Gaponenko S. V.* Optical Properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge : Cambridge university press, 1998. 245 p.
27. *Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.* Quantum dot heterostructures. Hoboken : Wiley, 1999. 338 p.
28. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego : Academic press, 1996. 965 p.
29. Carbon Nanotubes / ed. by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Berlin : Springer, 2001. 448 p.
30. Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов / С. Г. Дорофеев [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2014. — Т. 48, № 3. — С. 375—383.
31. *Yamamoto Sh. Sonobe K., Miyashita T., Mitsuishi M.* Flexible SiO<sub>2</sub> nanofilms assembled on poly(ethylene terephthalate) substrates through a room temperature fabrication process for nanoscale integration // Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3, no. 6. P. 12861293.
32. Controlled synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single-crystalline nanofilms enclosed by (111) facets and their exceptional activity for the catalytic decomposition of ammonium perchlorate / J. Wang [et al.] // CrystEngComm. 2014. Vol. 16, no. 37. P. 86738677.
33. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2005. Vol. 102, no. 30. P. 1045110453.
34. Printed Organic and Molecular Electronics / ed. by D. R. Gamota, K. Brazis P. adn Kalyanasundaram, J. Zhang. Berlin : Springer, 2004. 695 p.
35. Transparent and Flexible Organic Semiconductor Nanofilms with Enhanced Thermoelectric Efficiency / S. H. Lee [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2, no. 20. P. 72887294.
36. Электромагнитные волны вnanoструктурах / С. А. Максименко [и др.] // Фундаментальные и прикладные физические исследования. 2002–2009 гг. — 2012. — С. 180—212.

37. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — Вып. 11. — С. 103—110.
38. Photonic crystals: molding the flow of light / J. D. Joannopoulos [et al.]. Second. Princeton : Princeton University Press, 2008. 286 p.
39. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. — 2005. — Т. 74, № 6. — С. 539—574.
40. Коттон Ф. А., Уолтон Р. Кратные связи металл - металл. — Москва : Мир, 1985. — 535 с.
41. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters / M. Turner [et al.] // Nature. 2008. Vol. 454, no. 7207. P. 981983.
42. Origins of switching field distributions in perpendicular magnetic nanodot arrays / J. M. Shaw [et al.] // Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 101, no. 2. P. 023909.
43. Cubukcu E., Capasso F. Optical nanorod antennas as dispersive one-dimensional Fabry–Pérot resonators for surface plasmons // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 95, № 20. — pages.
44. Photonic molecules doped with quantum dots / B. Moeller [и др.] // Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference and Photonic Applications Systems Technologies. — Optical Society of America, 2004. — IWD4.
45. Red emissive AIE nanodots with high two-photon absorption efficiency at 1040 nm for deep-tissue *in vivo* imaging / Y. Wang [и др.] // Biomed. Opt. Express. — 2015. — Окт. — Т. 6, № 10. — С. 3783—3794.
46. Jang C., Lee S. M., Choi K. C. Optical characteristics of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor in close proximity to Ag nanofilm: emitting layer for mirror-type displays // Opt. Express. — 2012. — Янв. — Т. 20, № 3. — С. 2143—2148.
47. Feng S., Elson J., Overfelt P. Optical properties of multilayer metal-dielectric nanofilms with all-evanescent modes // Opt. Express. — 2005. — Май. — Т. 13, № 11. — С. 4113—4124.

48. Terahertz plasmonic waveguide based on metal rod arrays for nanofilm sensing / B. You [и др.] // Opt. Express. — 2014. — Май. — Т. 22, № 9. — С. 11340—11350.
49. Ku C. S., Chou W. C., Lee M. C. Optical investigations of InN nanodots capped by GaN at different temperatures // Applied Physics Letters. — 2007. — Т. 90, № 13. — С. 132116.
50. Fourier-transform photoabsorption spectroscopy of quantum-confinement effects in individual GeSn nanodots / N. Naruse [и др.] // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94, № 9. — С. 093104.
51. Structure of Si-capped Ge/SiC/Si (001) epitaxial nanodots: Implications for quantum dot patterning / C. W. Petz [и др.] // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 100, № 14. — pages.
52. Golovin A. B., Lavrentovich O. D. Electrically reconfigurable optical metamaterial based on colloidal dispersion of metal nanorods in dielectric fluid // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 95, № 25. — pages.
53. Photoelectrochemical properties of CdS sensitized ZnO nanorod arrays: Effect of nanorod length / S. A. Vanalakar [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Т. 112, № 4. — pages.
54. Optical anisotropy of GaSb type-II nanorods on vicinal (111)B GaAs / T. Kawazu [и др.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Т. 99, № 23. — pages.
55. Polarized Raman scattering of single ZnO nanorod / J. L. Yu [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2014. — Т. 115, № 3. — pages.
56. Hauschild R., Kalt H. Guided modes in ZnO nanorods // Applied Physics Letters. — 2006. — Т. 89, № 12. — pages.
57. Polarization memory in a system of CdSe nanorods / Y. Kravtsova [и др.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Т. 90, № 8. — pages.
58. TiO<sub>2</sub> controlling photoluminescence of AWO<sub>4</sub>(A=Ca,Sr,Ba) nanofilms / R. Jia [и др.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Т. 89, № 4. — pages.
59. Structure and magnetic properties of three-dimensional (La,Sr)MnO<sub>3</sub> nanofilms on ZnO nanorod arrays / H. Gao [и др.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Т. 98, № 12. — pages.

60. *Lee H.-S., Cho M., Lee B.-J.* Size dependence in self-bending mechanism of Ge/Si bilayer nanofilms // Journal of Applied Physics. — 2011. — Т. 109, № 7. — pages.
61. *Kumar S., Sharma P., Sharma V.* CdS nanofilms: Synthesis and the role of annealing on structural and optical properties // Journal of Applied Physics. — 2012. — Т. 111, № 4. — pages.
62. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. — Москва : Наука, 1973. — 720 с.
63. *Круткова Е. Ю.* Оптические свойства анизотропных кремниевых структур: дис. .... канд. / Круткова Е. Ю. — Москва : Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2007.
64. Исследование оптических свойств наноструктур методом модуляционной интерференционной микроскопии / П. С. Игнатьев [и др.] // Оптический журнал. — 2011. — Т. 78, № 1. — С. 26—31.
65. *Wang F., Wei Q. H., Htoon H.* Generation of steep phase anisotropy with zero-backscattering by arrays of coupled dielectric nano-resonators // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 105, no. 12. P. 121112.
66. Optical and electro-optic anisotropy of epitaxial PZT thin films / M. Zhu [et al.] // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107, no. 3. P. 031907.
67. Hydrogen adsorption promoted perpendicular magnetic anisotropy in nano-structured Fe coverage on Pd/W112 faceting surface / C.-C. Chiu [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, no. 24. P. 242403.
68. Femtosecond laser-induced optical anisotropy in a two-dimensional lattice of magnetic dots / I. Razdolski [et al.] // Physical Review B. 2014. Vol. 89, no. 6. P. 064306.
69. Optical anisotropies of single-meander plasmonic metasurfaces analyzed by Mueller matrix spectroscopy / A. Berrier [et al.] // Physical Review B. 2014. Vol. 89, no. 19. P. 195434.
70. Comprehensive control of optical polarization anisotropy in semiconducting nanowires / L. Fang [et al.] // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99, no. 14. P. 141101.

71. Polarization anisotropy of individual core/shell GaAs/AlGaAs nanowires by photocurrent spectroscopy / A. Persano [et al.] // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 98, no. 15. P. 153106.
72. Photoluminescence Polarization Anisotropy in a Single Heterostructured III-V Nanowire with Mixed Crystal Phases / A. F. Moses [et al.] // PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 30th International Conference on the Physics of Semiconductors. Vol. 1399. INFN – Frascati National Laboratories Frascati. Korea : AIP Conference Proceedings, July 2011.
73. Optical anisotropy of semiconductor nanowires beyond the electrostatic limit / J. Zhang [и др.] // Physical Reveiw B. — 2010. — Т. 82, № 15. — 155301(6).
74. Optical anisotropy in self-assembled InAs nanostructures grown on GaAs high index substrate / M. Bennour [et al.] // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, no. 2. 024310(7).
75. Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes / C. Zamora-Ledezma [et al.] // Physical Review E. 2011. Vol. 84, no. 6. P. 062701.
76. *Ахраменко И. Н.* Электромагнитные волны в кристаллах с индуцированной вращающейся анизотропией: дис. .... канд. / Ахраменко И. Н. — Минск : Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, 1993.
77. Epitaxial growth of aligned semiconductor nanowire metamaterials for photonic applications / O. L. Muskens [et al.] // Advanced Functional Materials. 2008. Vol. 18, no. 7. P. 10391046.
78. Surface Optical Modes in Semiconductor Nanowires / S. Dhara [et al.] // Nanowires — Implementations and Applications. InTech, July 2011. Chap. 6. P. 425.
79. Comprehensive Control of Optical Polarization Anisotropy in Semiconducting Nanowires / L. Fang [et al.] // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99, no. 14. P. 141101.
80. Физическая энциклопедия / под ред. А. М. Прохоров. — Москва : Советская энциклопедия, 1988. — 704 с. — Том I.

81. Белотелов В. И. Плазмонные гетероструктуры и фотонные кристаллы с перестраиваемыми оптическими свойствами: дис. ... канд. / Белотелов В. И. — Москва : Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2012.
82. Голуб Л. Е., Порубаев Ф. В. Эффекты пространственной дисперсии при внутризонных переходах в структурах с квантовыми ямами // Физика твёрдого тела. — 2013. — Т. 55, № 11. — С. 2128—2134.
83. Цакаев А.-В. В., Кочерешко В. П. Эффекты пространственной дисперсии экситонов в квантовых ямах селенида цинка // Научно-технические ведомости СПбГПУ. — 2013. — № 3. — С. 48—54. — (Физико-математические науки).
84. Боголюбов А. Н., Мосунова Н. А., Петров Д. А. Математическое моделирование киральных волноведущих систем // Журнал Радиоэлектроники. — 2005. — № 7. — С. 2—39.
85. Гуляев Ю. В., Неганов В. А., Осипов О. В. Новый класс искусственных геометрически-киральных 3D-структур // Доклады Академии наук. — 2008. — Т. 420, № 1. — С. 42—45.
86. Free-standing terahertz chiral meta-foils exhibiting strong optical activity and negative refractive index / J. Wi [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 103, no. 14. 141106(4).
87. Lambert J., Compton R. N., Crawford T. D. The optical activity of carvone: A theoretical and experimental investigation // The Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 136, no. 11. 114512(12).
88. Assembling optically active and nonactive metamaterials with chiral units / X. Xiong [et al.] // AIP Advances. 2012. Vol. 2, no. 4. P. 041413.
89. Structural, electronic, and optical properties of hydrogenated few-layer silicene: Size and stacking effects / Y. Liu [et al.] // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 114, no. 9.
90. Light propagation in an optically active plate with topological charge / Y. Wang [et al.] // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101, no. 17. P. 171114.
91. Dispersionless optical activity in metamaterials / K. Hannam [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, no. 20. 201121(4).

92. *Shadrivov I. V.* Pure nonlinear optical activity in metamaterials // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101, no. 4. 041911(4).
93. Spiral metamaterial for active tuning of optical activity / T. Kan [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, no. 22. P. 221906.
94. Tuning the optical bandgap of TiO<sub>2</sub>-TiN composite films as photocatalyst in the visible light / Z. Xie [et al.] // AIP Advances. 2013. Vol. 3, no. 6. 062129(7).
95. *Koc H., Mamedov A., Deligoz E.* First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> compounds // Solid State Sciences. 2012. Vol. 14, no. 8. P. 12111220.
96. *Laue M.* Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien // Annalen der Physik. — 1905. — Т. 18, № 4. — С. 523—566.
97. *Lamb H.* On Group - Velocity // Proceedings London Mathematical Society. 1904. Vol. 1, no. 1. P. 473479. (2nd ser.)
98. *Мандельштам Л. И.* Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике. — Москва : Наука, 1972. — 440 с.
99. Strong spatial dispersion in nanostructured multilayered metal-dielectric optical metamaterials. Т. 7754. — 2010. — pages.
100. *Chern R.-L.* Spatial dispersion and nonlocal effective permittivity for periodic layered metamaterials // Opt. Express. — 2013. — Июль. — Т. 21, № 14. — С. 16514—16527.
101. Periodic Nanostructures: Spatial Dispersion Mimics Chirality / B. Gompf [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Май. — Т. 106, вып. 18. — С. 185501.
102. *Gomez-Diaz J. S., Mosig J. R., Perruisseau-Carrier J.* Effect of Spatial Dispersion on Surface Waves Propagating Along Graphene Sheets // Antennas and Propagation, IEEE Transactions on. — 2013. — Июль. — Т. 61, № 7. — С. 3589—3596.
103. *Пекар С. И.* Кристаллооптика и добавочные световые волны. — Киев : Наукова думка, 1982. — 296 с.
104. *Пекар С. И.* Добавочные световые волны в кристаллах и экситонное поглощение // Успехи физических наук. — 1962. — Т. 77, № 2. — С. 309—319.

105. Изучение волн Гинзбурга-Пекара в ледяных покровах в микроволновом диапазоне / Г. С. Бордонский [и др.] // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. — 2007. — Т. 1, № 4. — С. 267—272.
106. Изучение механизма образования добавочных электромагнитных волн в ледяных структурах и возможные задачи дистанционного зондирования / Г. С. Бордонский [и др.] // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. — 2013. — Т. 10, № 3. — С. 193—200.
107. Дубовик В. М., Рязанов М. И. Добавочные электромагнитные волны в одноосном кристалле с флуктуациями анизотропии // Физика твёрдого тела. — 2014. — Т. 56, № 9. — С. 1710—1717.
108. Hopfield J. J. Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals // Physical review. 1958. Vol. 112, no. 5. P. 15551567.
109. Давыдов А. С. Теория твёрдого тела. Учебное пособие. — Москва : Наука, 1976. — 646 с.
110. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. — Москва : Мир, 1986. — 664 с.
111. Chen T. S., Wette F. W. de, Kleinman L. Infrared absorption in MgO microcrystals // Physycal Review B. 1978. Vol. 18, no. 2. P. 958962.
112. Martin T. P. Lattice dynamics of ionic microcrystals // Physycal Review B. 1973. Vol. 7, no. 8. P. 39063912.
113. Климов В. В. Наноплазмоника // Успехи физических наук. — 2008. — Т. 178, № 8. — С. 875—880.
114. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — Второе. — Москва : Наука, 1982. — 621 с.
115. Станин А. М. Многоэлектронные эффекты в наноструктурах: метод функционала плотности. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и опто-электроники для информационно-телекоммуникационных систем». — Нижний Новгород : Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007. — 64 с.

116. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. — 1965. — Нояб. — Т. 140, 4A. — A1133—A1138. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
117. *Wigner E., Seitz F.* On the Constitution of Metallic Sodium // Phys. Rev. — 1933. — Май. — Т. 43, вып. 10. — С. 804—810. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.43.804>.
118. *Jones R. O., Gunnarsson O.* The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. — 1989. — Июль. — Т. 61, вып. 3. — С. 689—746. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>.
119. *Gunnarsson O., Lundqvist B. I.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B. — 1976. — Май. — Т. 13, вып. 10. — С. 4274—4298. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.4274>.
120. Optical.pdf [ ]. <http://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Tutorials/Lyon-2007/Optical.pdf>.
121. *Блюмин А. Г., Федотов А. А., Храпов П. В.* Численные методы вычисления интегралов и решения задач для обыкновенных дифференциальных уравнений: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Численные методы». — Москва : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 74 с.
122. *Johnson P. B., Christy R. W.* Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd // Phys. Rev. B. — 1974. — Июнь. — Т. 9, вып. 12. — С. 5056—5070. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.9.5056>.
123. Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths / M. A. Ordal [и др.] // Appl. Opt. — 1988. — Март. — Т. 27, № 6. — С. 1203—1209. — URL: <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-27-6-1203>.
124. *Mash I. D., Motulevich G. P.* Optical Constants and Electronic Characteristics of Titanium // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 1973. — Март. — Т. 36, вып. 3. — С. 516—520.

125. Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range / T. Siefke [и др.] // Advanced Optical Materials. — 2016. — Т. 4, № 11. — С. 1780—1786. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201600250>.
126. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [и др.] // Journal of Physical Chemistry B. — 2004. — Т. 108, № 13. — С. 3967—3969.
127. Moradian R., Azadi S. Magnetism in defected single-walled boron nitride nanotubes // Europhysics Letters. — 2008. — Т. 83, № 1. — С. 17007.
128. Кутлубаев Д. З. Электронная структура углеродных нанотрубок, карбина и металлических нанопроводов с точечными дефектами замещения: дис. ... канд. / Кутлубаев Д. З. — Москва : Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 2012.
129. Efficient Gate-tunable light-emitting device made of defective boron nitride nanotubes: from ultraviolet to the visible / C. Attaccalite [и др.] // Scientific Reports. — 2013. — Т. 3. — С. 1—7.
130. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification / Y. Miyauchi [и др.] // Nature Photonics. — 2013. — Т. 7. — С. 715—719.
131. SIESTA web page [ ]. <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>.
132. Ивановский А. Л. Неуглеродные нанотрубы: синтез и моделирование // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 3. — С. 203—224.
133. Complementary chiral metamaterials with giant optical activity and negative refractive index / Z. Li [et al.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98, no. 16.
134. Vibrational spectroscopic and non-linear optical activity studies on nicotinanilide : A DFT approach / S. Premkumar [et al.] // Proceedings of the 59th DAE Solid State Physics Symposium 2014. Vol. 1665. — Tamilnadu, India : AIP Publishing, Dec. 2014.
135. Левич Б. Г. Курс теоретической физики. — Второе. — Москва : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1969. — 912 с. — Том I.

136. *Aspnes D. E., Studna A. A.* Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B. — 1983. — Янв. — Т. 27, вып. 2. — С. 985—1009. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.985>.
137. *Sze S. M., Kwok K. N.* Physics of Semiconductor Devices. New York : John Wiley Sons, 2006. 832 p.
138. *Harrison W. A.* Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond. New York : Dover Publications, 1989. 582 p.
139. The instability of silicene on Ag(111) / A. Acun [et al.] // Applied physics letters. 2013. Vol. 103, no. 26.
140. *Lian C., Ni J.* Strain induced phase transitions in silicene bilayers: a first principles and tight-binding study // AIP Advances. 2013. Vol. 3, no. 5.
141. *Tahir M., Schwingenschlögl U.* Magnetocapacitance of an electrically tunable silicene device // Applied physics letters. 2012. Vol. 101, no. 13.
142. Epitaxial growth of a silicene sheet / L. Boubekeur [et al.] // Applied physics letters. 2010. Vol. 97, no. 22.
143. *Gu X., Yang R.* First-principles prediction of phononic thermal conductivity of silicene: A comparison with graphene // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117, no. 2.
144. *Wang Z., Feng T., Ruan X.* Thermal conductivity and spectral phonon properties of freestanding and supported silicene // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117, no. 8.
145. *Kondryuk D. V., Kramar V. M., Kroitor O. P.* Concentration-size dependences for the electron energy in Al<sub>x</sub> Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As nanofilms // Semiconductor Physics, Quantum Electronics Optoelectronics. — 2014. — Т. 17, вып. 2. — С. 160—164.
146. Ti.psf [ ]. [http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/Pseudos\\_LDA\\_Abinit/Ti\\_html/Ti.psf](http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/Pseudos_LDA_Abinit/Ti_html/Ti.psf).
147. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons / J. M. Pitärke [и др.] // Reports on Progress in Physics. — 2007. — Т. 70, № 1. — С. 1. — URL: <http://stacks.iop.org/0034-4885/70/i=1/a=R01>.

148. *Liu C., Kong M., Li B.* Tamm plasmon-polariton with negative group velocity induced by a negative index meta-material capping layer at metal-Bragg reflector interface // Opt. Express. — 2014. — Май. — Т. 22, № 9. — С. 11376—11383. — URL: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-22-9-11376>.
149. Negative group velocity of surface plasmons on thin metallic films / Y. Liu [и др.]. — 2006. — URL: <http://dx.doi.org/10.1117/12.681492>.
150. Nanobeam photonic bandedge lasers / S. Kim [и др.] // Opt. Express. — 2011. — Нояб. — Т. 19, № 24. — С. 24055—24060. — URL: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-19-24-24055>.
151. *Konopsky V. N., Alieva E. V.* Long-Range Propagation of Plasmon Polaritons in a Thin Metal Film on a One-Dimensional Photonic Crystal Surface // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Дек. — Т. 97, вып. 25. — С. 253904. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.253904>.
152. *Blaber M. G., Arnold M. D., Ford M. J.* Search for the Ideal Plasmonic Nanoshell: The Effects of Surface Scattering and Alternatives to Gold and Silver // The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Т. 113, № 8. — С. 3041—3045.

## Приложение А

### Вид угловой части базисной функции

$$\begin{aligned}
 Y_{lm} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{lm}(\theta) \\
 \Theta_{lm}(\theta) &= \alpha_m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \\
 \alpha_m &= 1(m \leq 0), (-1)^m(m > 0) \\
 P_l^{|m|}(\cos\theta) &= \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) \\
 P_l(\cos\theta) &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l
 \end{aligned}$$

$$Y_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \cdot \alpha_m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} \left( \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l \right) \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} & Y_{20} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) \\
 Y_{10} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_{2\pm 1} &= \mp \frac{3}{2} e^{\pm i\varphi} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \sin \theta \cos \theta \\
 Y_{1\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} e^{\pm i\varphi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta & Y_{2\pm 2} &= \mp \frac{3}{4} e^{\pm i\varphi} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \sin^2 \theta
 \end{aligned} \quad (A.2)$$

Наконец, для оформления идентификаторов внутри строк (функция `main` и тому подобное) используется `lstinline` или, самое простое, моноширинный текст (`\texttt`).

## Приложение Б

**Код программы по расчёту обобщённого тензора  $\hat{\varepsilon}_{ij}^{(0)}(\omega, \vec{k})$**

```

1      Program EPS
2      use m_readwfx
3      implicit none
4      real(kind=4) time
5      !----- BEGIN
6      call readwfx()
7      call cpu_time(time)
8      print *, time
9      !----- END
10     END program EPS
11     module m_readwfx
12     use precision, only : dp, cp
13     use m_sum_matel
14     implicit none
15     private :: deltf
16     CONTAINS
17     subroutine readwfx()
18     ! *****
19     ! Reads input information from file .WFSX generated by SIESTA
20     ! *****
21     implicit none
22     integer j, nk, nspin, iik, ispin, iispin, iw, indwf
23     logical gamma
24     !----- BEGIN
25     open(30, file='..//files/WFSX/fe.selected.WFSX', form='
unformatted', status='old' )
26     rewind (30)
27     read(30) nk, gamma
28     read(30) nspin
29     read(30) nuotot
30     allocate(iaorb(nuotot), labelfis(nuotot), &
31             iphorb(nuotot), cnfigfio(nuotot), &
32             symfio(nuotot))
33     read(30) (iaorb(j),labelfis(j), &
34             iphorb(j), cnfigfio(j), &
35             symfio(j), j=1,nuotot)
36     do iik = 1, nk !Loop k
37     do iispin = 1,nspin !Loop spin

```

```

38      read(30) ik,k(1),k(2),k(3)
39      if (ik .ne. iik) stop 'error in index of k-point'
40      read(30) ispin
41      if (ispin .ne. iispin) stop 'error in index of spin'
42      read(30) nwflist
43      if (gamma) then
44          allocate(coef(nwflist,1,nuotot))
45      else
46          allocate(coef(nwflist,2,nuotot))
47      endif
48      allocate(energy(nwflist))
49      do iw = 1,nwflist !Loop wavefunc_sum
50          read(30) indwf
51          read(30) energy(iw)
52          read(30) (coef(iw,1:,j), j=1,nuotot)
53      enddo !Loop wavefunc_sum
54      call eps_culc()
55      deallocate(energy)
56      deallocate(coef)
57      enddo !Loop spin
58      enddo !Loop k
59  !----- END
60 end subroutine readwfx
61 subroutine eps_culc()
62 ! *****
63 ! Calculates the real part of dielectric tensor
64 ! *****
65 ! complex(kind=cp) SME : Summ of Matrix Elements
66 ! *****
67 ! complex(kind=cp) eps : dielectric constant
68 ! *****
69      implicit none
70      integer(kind=1) iq, jq
71      real(kind=dp) df
72      complex(kind=cp), dimension(3,3) :: SME, eps
73      complex(kind=cp), dimension(3,nwflist,1) :: Mnmp, Mnmm
74      open(20, file='../../Results/eps')
75      open(21, file='../../Results/epsk')
76      open(22, file='../../Results/k_vcts')
77      call matel(Mnmp,Mnmm,k)
78      write(22, *) ik,k(1),k(2),k(3)
79      w = 1.0E+14_dp
80      do while (w .lt. 20.0E+14_dp)
81          do iq=1,3

```

```

82      do jq=1,3
83          call deltf(df,iq,jq)
84          call sum_matel(SME,iq,jq,Mnmp,Mnmm)
85          eps(iq,jq) = (1.0_dp - 4.0_dp*pi/(w**2.0_dp*V)*
Nel*e**2.0_dp/mass)*df - &
86              4.0_dp*pi*scorsvet**2.0_dp/(w**2.0_dp*V*h)*SME(iq,jq)
87          enddo
88      enddo
89      write(20, '(19e20.8)') w, &
90      eps(1,1),eps(1,2),eps(1,3), &
91      eps(2,1),eps(2,2),eps(2,3), &
92      eps(3,1),eps(3,2),eps(3,3)
93      if(w .eq. 6.0E+14_dp) then
94          write(21, '(21e20.8)') k(1),k(2),k(3), &
95          eps(1,1),eps(1,2),eps(1,3), &
96          eps(2,1),eps(2,2),eps(2,3), &
97          eps(3,1),eps(3,2),eps(3,3)
98      endif
99      w = w + 0.1E+14_dp
100     enddo
101     write(20, *) ' '
102     write(20, *) ' '
103     end subroutine eps_culc
104 !Calculates the delta function
105 subroutine deltf(df,iq,jq)
106     integer(kind=1) iq, jq
107     real(kind=dp) df
108     if(iq.eq.jq) then
109         df = 1.0_dp
110     else
111         df = 0.0_dp
112     endif
113     return
114 end subroutine deltf
115 end module m_readwfx
116 module m_sum_matel
117     use precision, only : dp, cp
118     use m_PSI_function
119     use m_maths
120     implicit none
121     integer ik, nwflist, nuotot
122     real(kind=dp) w, k_vect, k(3)
123     integer(kind=1), parameter :: Nel=8
! Number of electrons

```

```

124          real(kind=dp),    parameter :: e=4.80324E-10_dp
125          ! statkulon
126          real(kind=dp),    parameter :: h=1.054571800E-27_dp
127          ! erg*s
128          real(kind=dp),    parameter :: mass=9.10938356E-28_dp
129          ! gramm
130          real(kind=dp), parameter :: scorsvet=2.99792458E10_dp      ! sm/s
131          real(kind=dp), parameter :: V=(11.819952E-8_dp)**3.0_dp ! sm**3
132          real(kind=dp), allocatable, dimension(:) :: energy ! eV
133          CONTAINS
134          subroutine sum_matel(SME,iq,jq,Mnmp,Mnmm)
135          ! *****
136          ! Calculates the Summ of Matrix Elements
137          ! *****
138          ! complex(kind=cp) Mnmp      : array of matrix elements with +k
139          ! complex(kind=cp) Mnmm      : array of matrix elements with -k
140          ! *****
141          ! complex(kind=cp) SME       : Summ of Matrix Elements
142          ! *****
143          implicit none
144          integer(kind=1) iq, jq
145          integer n, m
146          real(kind=dp), dimension(nwflist) :: w1
147          complex(kind=cp), dimension(3,3) :: SME
148          complex(kind=cp), dimension(3,nwflist,1) :: Mnmp, Mnmm
149          SME = (0.0_dp,0.0_dp)
150          do n = 1,nwflist
151              w1(n) = energy(n)*1.60217653E-12_dp/h
152              do m = 1,1
153                  w1(m) = energy(m)*1.60217653E-12_dp/h
154                  if(n.ne.m) then
155                      SME(iq,jq) = SME(iq,jq) +
156 CONJG(Mnmp(iq,n,m))*Mnmp(jq,n,m)/(w-w1(n)+w1(m)) - &
157                                         Mnmm(iq,n,m)*CONJG(Mnmm(jq,n,m))/(w+w1(n)-w1(m))
158                  endif
159              enddo
160          enddo
161          end subroutine sum_matel
162          subroutine matel(Mnmp,Mnmm,k)
163          ! *****
164          ! Calculates the array of matrix elements with +/-k
165          ! *****
166          ! complex(kind=cp) PSI       : wave function of the level
167          ! complex(kind=cp) dPSI : derivative of wave function of the level

```

```

164      ! complex(kind=cp) func_norm : <PSI(n)|PSI(m)>,
normalisation integral
165      ! **** OUTPUT ****
166      ! complex(kind=cp) Mnmp      : array of matrix elements with +k
167      ! complex(kind=cp) Mnmm      : array of matrix elements with -k
168      ! ****
169      implicit none
170      integer n, m
171      integer(kind=4) j, t, al
172      real(kind=dp) k(3)
173      real(kind=dp), dimension(nr) :: r
174      complex(kind=cp), dimension(3,nwflist,1) :: Mnmp, Mnmm
175      complex(kind=cp), dimension(nr,nt,nal) :: funcpx, funcmx,
176      funcpy, funcmy, funcpz, funcmz, func_norm
177      complex(kind=cp), dimension(nwflist,nr,nt,nal) ::

PSI, dPSIx, dPSIy, dPSIz
178      call PSIf(PSI,dPSIx,dPSIy,dPSIz,nwflist,nuotot)
179      k(1) = k(1)/a0
180      k(2) = k(2)/a0
181      k(3) = k(3)/a0
182      k_vect = sqrt(k(1)**2.0_dp+k(2)**2.0_dp+k(3)**2.0_dp)
183      do j=1,nr
184          r(j) = (j-1)*0.02_8*a0
185      enddo
186      do n=1,nwflist
187          do m=1,1
188              do j=1,nr
189                  do t=1,nt
190                      do al=1,nal
191                          funcpx(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(im*k_vect*r(j))*(k(1)
192 *PSI(m,j,t,al) - &
193           2.0_dp*im*dPSIx(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))
194                          funcmx(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(-im*k_vect*r(j))*(-k
195 (1)*PSI(m,j,t,al) - &
196           2.0_dp*im*dPSIx(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))
197                          funcpy(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(im*k_vect*r(j))*(k(2)
198 *PSI(m,j,t,al) - &
199           2.0_dp*im*dPSIy(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))
200                          funcmy(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(-im*k_vect*r(j))*(-k
201 (2)*PSI(m,j,t,al) - &
202           2.0_dp*im*dPSIy(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))
203                          funcpz(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(im*k_vect*r(j))*(k(3)
204 *PSI(m,j,t,al) - &
205           2.0_dp*im*dPSIz(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))

```

```

201      funcmz(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*exp(-im*k_vect*r(j))*(-k
(3)*PSI(m,j,t,al) - &
202      2.0_dp*im*dPSIz(m,j,t,al))*r(j)**2.0_dp*sin(tetta(t))
203      func_norm(j,t,al) = CONJG(PSI(n,j,t,al))*PSI(m,j,t,al)*r(j)**2
.0_dp*sin(tetta(t))
204          enddo
205          enddo
206          enddo
207      Mnmp(1,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
208      (integral(funcpx, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
209      Mnmm(1,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
210      (integral(funcmx, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
211      Mnmp(2,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
212      (integral(funcpy, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
213      Mnmm(2,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
214      (integral(funcmy, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
215      Mnmp(3,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
216      (integral(funcpz, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
217      Mnmm(3,n,m) = (-Nel*e*h/(2.0_dp*mass*scorsvet))*&
218      (integral(funcmz, nr, nt, nal))/(integral(func_norm, nr, nt, nal))
219          enddo
220          enddo
221          end subroutine matel
222 end module m_sum_matel
223 module m_PSI_function
224 use precision, only : dp, cp
225 use m_maths
226 implicit none
227 integer n, jj, t, al
228 integer(kind=1) ll, mm
229 integer(kind=4), parameter :: nr=500, nt=11, nal=21
230     integer, allocatable, dimension(:) :: iaorb, iphorb, cnfigfio
231             real(kind=4), allocatable, dimension(:, :, :) :: coef
232             real(kind=dp), dimension(nt, nal) :: PSIshtt, PSIshta
233             complex(kind=cp), dimension(nt, nal) :: Y
234             character(len=20), allocatable, dimension(:) :: symfio, labelfis
235             real(kind=dp), dimension(nr) :: r
236             real(kind=dp), dimension(nt) :: tetta
237             real(kind=dp), dimension(nal) :: alpha
238             real(kind=dp), dimension(nr) :: Radial, Psishtr
239             CONTAINS
240 subroutine PSIf(PSI, dPSIx, dPSIy, dPSIz, nwflist, nuotot)
241 ! ****
242 ! Calculates the wave function of the level and it's derivative

```

```

243      ! **** OUTPUT ****
244      ! complex(kind=cp) PSI          : wave function of the level
245      ! complex(kind=cp) dPSI : derivative of wave function of the level
246      ! ****
247      implicit none
248      integer(kind=4) nwflist, nuotot, j
249      real(kind=dp) sintetta
250      real(kind=dp), dimension(nr,nt,nal) :: drx, dry, drz, dtx, dty
, dtz, dax, day, daz
251      complex(kind=cp), dimension(nwflist,nr,nt,nal) :: PSI, dPSIx,
dPSIy, dPSIz
252      dPSIx(1:nwflist,1:nr,1:nt,1:nal)=(0.0_dp,0.0_dp)
253      dPSIy(1:nwflist,1:nr,1:nt,1:nal)=(0.0_dp,0.0_dp)
254      dPSIz(1:nwflist,1:nr,1:nt,1:nal)=(0.0_dp,0.0_dp)
255      PSI(1:nwflist,1:nr,1:nt,1:nal)=(0.0_dp,0.0_dp)
256      do n=1,nwflist
257          do j=1,nuotot
258 call PSI_basis_read(Radial,Y,Psishtr,PSIshtt,PSIshta,tetta,nwflist,j)
259          do jj=1,nr
260              do t=1,nt
261                  do al=1,nal
262                      if(r(jj) .eq. 0.0_dp) then
263                          r(jj) = 0.001_dp*a0
264                          sintetta = sin(tetta(t))
265                          if(sintetta .eq. 0.0_dp) then
266                              sintetta = 0.001_dp
267                          endif
268                      endif
269                      if(r(jj) .eq. 0.0_dp) then
270                          drx(jj,t,al) = 0.0
271                          dry(jj,t,al) = 0.0
272                          drz(jj,t,al) = 0.0
273                          dtx(jj,t,al) = 0.0
274                          dty(jj,t,al) = 0.0
275                          dtz(jj,t,al) = 0.0
276                          dax(jj,t,al) = 0.0
277                          day(jj,t,al) = 0.0
278                          daz(jj,t,al) = 0.0
279                      else
280                          drx(jj,t,al) = sin(tetta(t))*cos(alpha(al))
281                          dry(jj,t,al) = sin(tetta(t))*sin(alpha(al))
282                          drz(jj,t,al) = cos(tetta(t))
283                          dtx(jj,t,al) = cos(tetta(t))*cos(alpha(al))/(r(jj)*a0)
284                          dty(jj,t,al) = cos(tetta(t))*sin(alpha(al))/(r(jj)*a0)

```

```

285      dtz(jj,t,al) = (-1.0*sin(tetta(t)))/(r(jj)*a0)
286      dax(jj,t,al) = (-1.0*sin(alpha(al)))/(r(jj)*a0*sin(tetta(t)))
287      day(jj,t,al) = cos(alpha(al))/(r(jj)*a0*sin(tetta(t)))
288      daz(jj,t,al) = 0.0
289      endif
290 dPSIx(n,jj,t,al) = dPSIx(n,jj,t,al) + cmplx(coef(n,1,j),coef(n,2,j))*&
291           (Y(t,al)*Psishtr(jj)*drx(jj,t,al)/a0 +&
292 Radial(jj)*(PSIshtt(t,al)*dtz(jj,t,al) + PSIshta(t,al)*dax(jj,t,al)))
293 dPSIy(n,jj,t,al) = dPSIy(n,jj,t,al) + cmplx(coef(n,1,j),coef(n,2,j))*&
294 (Y(t,al)*Psishtr(jj)*dry(jj,t,al)/a0 +&
295           Radial(jj)*(PSIshtt(t,al)*dty(jj,t,al) + PSIshta(t,al)*day(jj,t,al)))
296 dPSIz(n,jj,t,al) = dPSIz(n,jj,t,al) + cmplx(coef(n,1,j),coef(n,2,j))*&
297           (Y(t,al)*Psishtr(jj)*drz(jj,t,al)/a0 +&
298           Radial(jj)*(PSIshtt(t,al)*dtz(jj,t,al) + PSIshta(t,al)*daz(jj,t,al)))
299      PSI(n,jj,t,al) = PSI(n,jj,t,al) + Radial(jj)*Y(t,al)*cmplx(coe
f(n,1,j),coef(n,2,j))
300      enddo
301      enddo
302      enddo
303      enddo
304      enddo
305      end subroutine
306      subroutine PSI_basis_read(Radial,Y,Psishtr,PSIshtt,PSIshta,tet
ta,nwflist,j)
307      implicit none
308      complex(kind=cp), dimension(nwflist, nr, nt, nal) :: PSI
309      integer(kind=1) ll, mm
310      integer(kind=4) nwflist, j!, nr, nt, nal
311      real(kind=dp) shag_t, shag_al, s, g
312      real(kind=dp), dimension(nt) :: tetta
313      real(kind=dp), dimension(nr) :: Radial, Psishtr
314      real(kind=dp), dimension(nt,nal) :: PSIshtt, PSIshta
315      complex(kind=cp), dimension(nt,nal) :: Y
316      if(iaorb(j) .eq. 1) then
317          select case (symfio(j))
318              case ('s')
319                  ll=1
320                  mm=1
321                  call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
322                  open(50, file='..//files/basis/1')
323                  call fileread(r, Radial, Psishtr)
324              case ('dz2')
325                  ll=3
326                  mm=1

```

```

327      call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
328      open(50, file='../../files/basis/3')
329      call fileread(r, Radial, Psishtr)
330      case ('dxz')
331          ll=3
332          mm=2
333          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
334          open(50, file='../../files/basis/3')
335          call fileread(r, Radial, Psishtr)
336      case ('dyz')
337          ll=3
338          mm=3
339          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
340          open(50, file='../../files/basis/3')
341          call fileread(r, Radial, Psishtr)
342      case ('dx2-y2')
343          ll=3
344          mm=4
345          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
346          open(50, file='../../files/basis/3')
347          call fileread(r, Radial, Psishtr)
348      case ('dxy')
349          ll=3
350          mm=5
351          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
352          open(50, file='../../files/basis/3')
353          call fileread(r, Radial, Psishtr)
354      end select
355  else
356      select case (symfio(j))
357      case ('s')
358          ll=1
359          mm=1
360          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
361          open(50, file='../../files/basis/2')
362          call fileread(r, Radial, Psishtr)
363      case ('dz2')
364          ll=3
365          mm=1
366          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
367          open(50, file='../../files/basis/4')
368          call fileread(r, Radial, Psishtr)
369      case ('dxz')
370          ll=3

```

```

371      mm=2
372      call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
373      open(50, file='../../files/basis/4')
374      call fileread(r, Radial, Psishtr)
375      case ('dyz')
376          ll=3
377          mm=3
378          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
379          open(50, file='../../files/basis/4')
380          call fileread(r, Radial, Psishtr)
381      case ('dx2-y2')
382          ll=3
383          mm=4
384          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
385          open(50, file='../../files/basis/4')
386          call fileread(r, Radial, Psishtr)
387      case ('dxy')
388          ll=3
389          mm=5
390          call Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
391          open(50, file='../../files/basis/4')
392          call fileread(r, Radial, Psishtr)
393      end select
394      endif
395      return
396  end subroutine PSI_basis_read
397  subroutine fileread(r, Radial, Psishtr)
398      implicit none
399      real(kind=dp), dimension(nr) :: r
400      real(kind=dp), dimension(nr) :: Radial, Psishtr
401      do jj=1,nr
402          read(50, *) r(jj), Radial(jj), Psishtr(jj)
403      enddo
404      close(50)
405      return
406  end subroutine fileread
407  subroutine Ylm(Y,ll,mm,PSIshta,PSIshtt)
408      integer(kind=1) ll, mm
409      real(kind=dp) shag_t, shag_al, s, g
410      real(kind=dp), dimension(nt,nal) :: PSIshtt, PSIshta
411      complex(kind=cp), dimension(nt,nal) :: Y
412      shag_t = pi/dble(nt-1)
413      shag_al = 2.0_dp*pi/dble(nal-1)
414      s = ti*pi/180.0_dp !First angle for tetta

```

```

415      do t = 1, nt
416          tetta(t) = s
417          s = s + (shag_t-ti)*pi/180.0_dp
418          g = ti*pi/180.0_dp !First angle for alpha
419          do al = 1, nal
420              alpha(al) = g
421              g = g + (shag_al-ti)*pi/180.0_dp
422          enddo
423      enddo
424      do t=1,nt
425          do al=1,nal
426              if (ll.eq.1 .and. mm.eq.1) then
427                  Y(t,al) = (1.0_dp/sqrt(4.0_dp*pi)) !s
428                  PSIshta(t,al) = (0.0_dp,0.0_dp) !s
429                  PSIshtt(t,al) = (0.0_dp,0.0_dp) !s
430              elseif (ll.eq.3 .and. mm.eq.1) then
431                  Y(t,al) = 0.25_dp*sqrt(5.0_dp/pi)*(3.0_dp*cos(tetta(t))**2.
0_dp-1.0_dp) !dz2
432                  PSIshta(t,al) = (0.0_dp,0.0_dp) !dz2
433                  PSIshtt(t,al) = -0.75_dp*sqrt(5.0_dp/pi)*sin(2.0_dp*tetta(t)) !dz2
434              elseif (ll.eq.3 .and. mm.eq.2) then
435                  Y(t,al) = -0.75_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*sin(2.0_dp*tetta(t))*&
436                  exp(im*alpha(al)) !dxz
437                  PSIshta(t,al) = -im*0.75_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*&
438                  sin(2.0_dp*tetta(t))*exp(im*alpha(al)) !dxz
439                  PSIshtt(t,al) = -1.5_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*cos(2.0_dp*t
etta(t))*&
440                  exp(im*alpha(al)) !dxz
441              elseif (ll.eq.3 .and. mm.eq.3) then
442                  Y(t,al) = 0.75_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*sin(2.0_dp*tetta(t))*&
443                  exp(-im*alpha(al)) !dyz
444                  PSIshta(t,al) = -im*0.75_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*sin(2.0_
dp*tetta(t))*&
445                  exp(-im*alpha(al)) !dyz
446                  PSIshtt(t,al) = 1.5_dp*sqrt(5.0_dp/6.0_dp*pi)*cos(2.0_dp*t
etta(t))*&
447                  exp(-im*alpha(al)) !dyz
448              elseif (ll.eq.3 .and. mm.eq.4) then
449                  Y(t,al) = -0.25_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(tetta(t))**2.0_dp*&
450                  exp(2.0_dp*im*alpha(al)) !dx2-y2
451                  PSIshta(t,al) = -im*0.5_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(tetta(t))**2
.0_dp*&
452                  exp(2.0_dp*im*alpha(al)) !dx2-y2
453                  PSIshtt(t,al) = -0.25_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(2.0_dp*tetta(t))*&

```

```

454     exp(2.0_dp*im*alpha(al)) !dx2-y2
455     elseif (ll.eq.3 .and. mm.eq.5) then
456         Y(t,al) = 0.25_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(tetta(t))**2.0_dp*&
457         exp(-2.0_dp*im*alpha(al)) !dxy
458         PSIshtha(t,al) = -im*0.5_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(tetta(t))**2.0_dp*&
459         exp(-2.0_dp*im*alpha(al)) !dxy
460         PSIshtt(t,al) = 0.25_dp*sqrt(2.5_dp/pi)*sin(2.0_dp*tetta(t))*&
461         exp(-2.0_dp*im*alpha(al)) !dxy
462     endif
463     enddo
464 enddo
465 return
466 end subroutine
467 end module m_PSI_function
468 module m_maths
469 use precision, only : dp, cp
470 implicit none
471 real(kind=dp), parameter :: pi=3.14159_dp, ti=1.0E-15_dp
472 real(kind=dp), parameter :: a0=0.52917720859E-8_dp !Bohr radius, sm
473 complex(kind=cp), parameter :: im=(0.0_dp,1.0_dp)
474             CONTAINS
475 complex(kind=cp) function integral(func,nr,nt,nal)
476 integer(kind=4) nr, nt, nal, i1, j1, k1
477 real(kind=dp) shag_r, shag_t, shag_al
478 complex(kind=cp), dimension(nr,nt,nal) :: func
479 shag_r = 0.02_dp*a0
480 shag_t = pi/dble(nt)
481 shag_al = 2.0_dp*pi/dble(nal)
482 integral = (0.0_dp,0.0_dp)
483 do i1 = 1, nr
484     do j1 = 1, nt
485         do k1 = 1, nal
486             if((i1.eq.1 .and. j1.eq.1 .and. k1.eq.1) .or. &
487                (i1.eq.1 .and. j1.eq.1 .and. k1.eq.nal) .or. &
488                (i1.eq.1 .and. j1.eq.nt .and. k1.eq.1) .or. &
489                (i1.eq.1 .and. j1.eq.nt .and. k1.eq.nal) .or. &
490                (i1.eq.nr .and. j1.eq.1 .and. k1.eq.1) .or. &
491                (i1.eq.nr .and. j1.eq.1 .and. k1.eq.nal) .or. &
492                (i1.eq.nr .and. j1.eq.nt .and. k1.eq.1) .or. &
493                (i1.eq.nr .and. j1.eq.nt .and. k1.eq.nal)) then
494                 integral = integral + 0.125*shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
495             endif
496             if((i1.eq.1 .and. j1.eq.1 .and. k1.gt.1 .and. k1.lt.nal) .or. &
497                (i1.eq.1 .and. j1.eq.nt .and. k1.gt.1 .and. k1.lt.nal) .or. &

```

```

498      (i1.eq.nr .and. j1.eq.1 .and. k1.gt.1 .and. k1.lt.nal) .or. &
499      (i1.eq.nr .and. j1.eq.nt .and. k1.gt.1 .and. k1.lt.nal)) then
500          integral = integral + 0.25*shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
501      endif
502          if((i1.eq.1 .and. k1.eq.1 .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt) .or. &
503          (i1.eq.1 .and. k1.eq.nal .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt) .or. &
504          (i1.eq.nr .and. k1.eq.1 .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt) .or. &
505          (i1.eq.nr .and. k1.eq.nal .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt)) then
506              integral = integral + 0.25*shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
507          endif
508          if((j1.eq.1 .and. k1.eq.1 .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr) .or. &
509          (j1.eq.1 .and. k1.eq.nal .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr) .or. &
510          (j1.eq.500 .and. k1.eq.1 .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr) .or. &
511          (j1.eq.500 .and. k1.eq.nal .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr)) then
512              integral = integral + 0.25*shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
513          endif
514          if((i1.eq.1 .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt .and. k1.gt.1 .a
nd. k1.lt.nal) .or. &
515          (i1.eq.nr .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt .and. k1.gt.1 .and. k1.
lt.nal) .or. &
516          (j1.eq.1 .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr .and. k1.gt.1 .and. k1.l
t.nal) .or. &
517          (j1.eq.nt .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr .and. k1.gt.1 .and. k1.
lt.nal) .or. &
518          (k1.eq.1 .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr .and. j1.gt.1 .and. j1.l
t.nt) .or. &
519          (k1.eq.nal .and. i1.gt.1 .and. i1.lt.nr .and. j1.gt.1 .and. j1.
lt.nt)) then
520              integral = integral + 0.5*shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
521          endif
522          if(i1.gt.1 .and. i1.lt.nr .and. j1.gt.1 .and. j1.lt.nt .and. &
523          k1.gt.1 .and. k1.lt.nal) then
524              integral = integral + shag_r*shag_t*shag_al*func(i1,j1,k1)
525          endif
526      enddo
527  enddo
528  enddo
529  return
530 end function
531 !-----
532 end module m_maths

```

## Приложение В

### Код программы по расчёту дисперсионного закона для поверхностных поляритонов

Представленный код применим для различных комбинаций металлов подложки и переходного слоя. Каждый отдельный металл определяется своей плазменной частотой.

```

1      #include <iostream>
2      #include <vector>
3      #include <algorithm>
4      #include <time.h>
5      #include <math.h>
6      #include <fstream>
7      #define GA_POPSIZE          2048
8      #define GA_MAXITER          16384
9      #define GA_ELITRATE          0.10f
10     #define GA_MUTATIONRATE     0.25f
11     #define GA_MUTATION         RAND_MAX * GA_MUTATIONRATE
12     #define RANDOM_NUM          ((float)rand()/(float)RAND_MAX)
13     using namespace std;
14     struct ga_struct
15     {
16         float alleles[2];
17         float fitness;
18     }population[GA_POPSIZE];
19     void init_population(ga_struct *population)
20     {
21         for(int i = 0; i < GA_POPSIZE; i++) {
22             population[i].alleles[0] = RANDOM_NUM*(1.0E+16 - \
23             5.0E+15) + 5.0E+15; // w
24             population[i].alleles[1] = RANDOM_NUM*(1.2E+05 - \
25             6.0E+04) + 6.0E+04; // k
26         }
27     }
28     void calc_fitness(ga_struct *population)
29     {
30         const float scorsvet = 2.99792E+10, eps1 = 1.0;
31         for (int i=0; i<GA_POPSIZE; i++) {
32             float eps = 1.0 - pow(1.08498e+16,2.0)/

```

```

pow(population[i].alleles[0],2.0);
33         float eps2 = 1.0 - pow(1.40367e+16,2.0) /
pow(population[i].alleles[0],2.0);
34         float var_khi1 = pow(population[i].alleles[1],2.0) - p
ow(population[i].alleles[0],2.0)*eps1/pow(scorsvet,2.0);
35         float var_khi2 = pow(population[i].alleles[1],2.0) - p
ow(population[i].alleles[0],2.0)*eps2/pow(scorsvet,2.0);
36         if( var_khi1 >= 0.0 && var_khi2 >= 0.0 ) {
37             float kхи1 = sqrt(var_khi1);
38             float kхи2 = sqrt(var_khi2);
39             float q = (eps-eps2)*5.0E-06;
40             float p = (1.0/eps-1.0/eps2)*5.0E-06;
41             population[i].fitness = fabs(kхи1/eps1 + kхи2/eps2
+ pow(population[i].alleles[1],2.0)*p + kхи1*kхи2*q/(eps1*eps2));
42         }
43     else {
44         population[i].fitness = 1.0E+06;
45     }
46 }
47 }
48 void sort_by_fitness(ga_struct *arrayPtr) { //vozrastanie
49     float al[2];
50     for (int j = 0; j < GA_POPSIZE-1; j++) {
51         for (int i = 0; i < GA_POPSIZE-j-1; i++) {
52             if (arrayPtr[i].fitness > arrayPtr[i+1].fitness) {
53                 float ft = arrayPtr[i].fitness;
54                 arrayPtr[i].fitness = arrayPtr[i+1].fitness;
55                 arrayPtr[i+1].fitness = ft;
56                 for (int k = 0; k < 2; k++) {
57                     al[k] = arrayPtr[i].alleles[k];
58                     arrayPtr[i].alleles[k] = arrayPtr[i+1].alleles[k];
59                     arrayPtr[i+1].alleles[k] = al[k];
60                 }
61             }
62         }
63     }
64 }
65 float crossingover(ga_struct *pl) {
66     int crossover = rand() % 1 + 1;
67     int esize = GA_POPSIZE * GA_ELITRATE;
68     float buffer[2] = {0.0};
69     for (int i=0; i<GA_POPSIZE/2; i++) {
70         int p1 = rand() % (GA_POPSIZE - esize) + esize + 1;
71         int p2 = rand() % (GA_POPSIZE - esize) + esize + 1;

```

```

72             for(int j=0;j<crossover;j++) {
73                 buffer[j] = pl[p1].alleles[j];
74                 pl[p1].alleles[j] = pl[p2].alleles[j];
75                 pl[p2].alleles[j] = buffer[j];
76             }
77         }
78     }
79     void mutate(ga_struct *member)
80     {
81         int ipos = rand() % GA_POPSIZE;
82         member[ipos].alleles[0] = RANDOM_NUM*(1.0E+16 - 5.
0E+15) + 5.0E+15; // w
83         member[ipos].alleles[1] = RANDOM_NUM*(1.2E+05 - 6.
0E+04) + 6.0E+04; // k
84     }
85     inline void print_best(ga_struct *gav, int i)
86     { cout <<i<< "Best: " << gav[0].alleles[0] <<" " << gav[0].all
eles[1] <<" " << 5.0E-06 <<" "
87         << 1.08498e+16 <<" " << 1.40367e+16 <<" (" << gav[0].fitness
<< ")" << endl; }
88     void show2DArray(ga_struct *arr2D) {
89         for(int i=0;i<GA_POPSIZE;i++){
90             cout << i <<" ";
91             for(int j=0; j<2;j++){
92                 cout<<arr2D[i].alleles[j]<<" ";
93             }
94             cout<<endl;
95         }
96     }
97     int main()
98     {
99         srand(unsigned(time(NULL)));
100         init_population(population);
101         ofstream fout;
102         ofstream fout2;
103         fout.open("results_AAfor2", ios_base::app);
104         fout2.open("w_k_toch", ios_base::app);
105         for (int i=0; i<GA_MAXITER; i++) {
106             calc_fitness(population);
107             sort_by_fitness(population);
108             print_best(population,i);
109             if (fabs(population[0].fitness) <= 0.01) {
110                 fout << population[0].alleles[0] <<" " << p
opulation[0].alleles[1] <<" " \

```

```
111      << 5.0E-06 << " << 1.08498e+16 << " << 1.40367e+16 \
112          << " (" << population[0].fitness << ")" << endl;
113          fout2 << population[0].alleles[0] << " <<
population[0].alleles[1] << " << endl;
115          break;
116      }
117      crossover(population);
118      if (rand() < GA_MUTATION) mutate(population);
119  }
120  fout.close();
121  fout2.close();
122  return 0;
123 }
```