

*На правах рукописи*

ХАРИТОНОВ Антон Викторович

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИНИТРИДА  
ТИТАНА С ВЫРОЖДЕННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань — 2019

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: **Харинцев Сергей Сергеевич**

доктор физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Мурзина Татьяна Владимировна**

доктор физико-математических наук, доцент физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

**Петров Михаил Игоревич**

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, доцент физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Ведущая организация: **ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук», г. Москва, г. Троицк**

Защита состоится «27» июня 2019 г. в 13 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.081.07 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008. г. Казань ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, Кремлевская, д. 35). Электронная версия размещена на официальных сайтах ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ ([vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru)) и Казанского (Приволжского) федерального университета ([kpfu.ru](http://kpfu.ru)).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор

Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Развитие современной оптики и нанофотоники неразрывно связано с созданием новых материалов. На сегодняшний день существует три ключевых направления в области материаловедения и дизайна метаматериалов: создание сред с отрицательным показателем преломления, показателем преломления, стремящимся к нулю, а также с гигантскими значениями показателя преломления [1-5]. Данные среды находят множество применений, среди которых плоские суперлинзы, нелинейно-оптические преобразователи, оптические волноводы и другие. Одним из перспективных классов оптических материалов являются среды с вырожденной диэлектрической проницаемостью. Это означает, что действительная часть диэлектрической функции приобретает нулевое значение при двух различных длинах волн (в оптическом и инфракрасном диапазоне). Впервые среды с вырожденным поведением диэлектрической функции были синтезированы в 2017 году в работе [6] и получили название 2ENZ материалов (от англ. Double Epsilon-Near-Zero). Такое необычное поведение было обнаружено в тонких пленках оксинитрида титана. Материалы с вырожденной диэлектрической проницаемостью представляют большой интерес для плазмоники. В отличие от традиционных плазмонных материалов, данные среды позволяют возбудить плазмонный резонанс при двух частотах и, в пределе, в континууме частот. Благодаря этому открываются уникальные возможности при создании новых оптоэлектронных устройств, а так же расширения их функционала и рабочего диапазона частот. Актуальной задачей является изучение механизмов, обуславливающих вырожденное поведение диэлектрической функции в пленках из оксинитрида титана. Это позволит осуществлять дизайн оптических свойств материалов с вырожденной диэлектрической проницаемостью на этапе их синтеза.

Отличительной особенностью оксинитрида титана от традиционных плазмонных материалов является его рамановская активность. В таких средах становится возможным наблюдение нелинейно-оптических эффектов: вынужденное комбинационное рассеяние, когерентное антистоксовое рассеяние, гиперкомбинационное рассеяние и др. Традиционно для наблюдения нелинейных откликов используются импульсные лазерные источники с высокими пиковыми

интенсивностями и протяженные среды (оптические волокна, высокодобротные резонаторы) [7]. Важной задачей является генерация нелинейно-оптических сигналов на наношкале при использовании непрерывных лазеров малой интенсивности. Получение нелинейного отклика на наномасштабах становится возможным благодаря возбуждению плазмонного резонанса в металлических наноструктурах, где напряженность ближних оптических полей может достигать значений, сопоставимых с напряженностью внутриатомных полей [8]. Исследование нелинейно-оптических эффектов в плазмонных и раман-активных наноструктурах играет важную роль в развитии нелинейной нанооптики и наноплазмоники, способствует созданию таких устройств, как наноразмерные раман-лазеры [9, 10] и высокочувствительные биосенсоры [11].

Одним из ярких применений сред с вырожденной диэлектрической проницаемостью является создание широкополосной суперлинзы. Суперлинза позволяет получать в дальнем поле оптическое изображение с субдифракционным пространственным разрешением [1, 12]. Усиление локализованных оптических полей с помощью эффекта вынужденного комбинационного рассеяния света в наноструктурированных средах открывает новые пути к реализации многомодовой суперлинзы. Разработка сверхразрешающих оптических методов играет ключевую роль в фундаментальных и прикладных задачах в области современной биологии, медицины и материаловедения.

**Целью диссертационной работы** является изучение нелинейно-оптических эффектов в плазмонных и раман-активных наноструктурах из оксинитрида титана с вырожденной диэлектрической проницаемостью.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Синтезированы тонкие пленки нитрида титана и оксинитрида титана при различных условиях магнетронного напыления и исследованы их физико-химические свойства методами сканирующей электронной микроскопии, эллипсометрии, рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной спектроскопии, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света и масс-спектрометрии вторичных ионов.

2. Синтезированы золотые оптические наноантенны конической формы методом адаптивного электрохимического травления для проведения локально-усиленной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

3. Определена структура и химический состав тонких пленок оксинитрида титана методами сканирующей зондовой микроскопии и локально-усиленной микроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

4. Рассчитана эффективная диэлектрическая проницаемость нанокомпозитных сред металл-диэлектрик при различных факторах заполнения путем численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области и применения метода S-параметров.

5. Исследованы эффекты генерации сигнала вынужденного комбинационного рассеяния света в наноструктурах из нитрида титана и оксинитрида титана при освещении непрерывным лазерным излучением малой интенсивности;

6. Получены оптические изображения субволновых структур из оксинитрида титана с помощью конфокальной оптической микроскопии в режиме спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света.

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

1. Вырожденное поведение диэлектрической функции вблизи ее нулей наблюдается в перколяционных нанокомпозитных пленках металл-диэлектрик в видимом и инфракрасном диапазонах;

2. Вынужденное комбинационное рассеяние света возникает в наноструктурах из оксинитрида титана при их освещении непрерывным лазерным излучением малой интенсивности;

3. Вынужденное комбинационное рассеяние света в тонких пленках оксинитрида титана приводит к оптическому сверхразрешению.

#### **Научная новизна:**

1. С помощью экспериментальных методов и методов численного моделирования показано, что пленки оксинитрида титана с вырожденной диэлектрической проницаемостью представляют собой перколяционные нанокомпозиты металл-диэлектрик;

2. Впервые получен сигнал вынужденного комбинационного рассеяния света на наномасштабе при использовании непрерывного лазерного излучения малой интенсивности;

3. Усиление ближних оптических полей за счет эффекта вынужденного комбинационного рассеяния в перколяционных нанокompозитах металл-диэлектрик позволяет получить широкополосное оптическое сверхразрешение в конфокальной микроскопии.

### **Научно-практическая значимость работы.**

Исследование оптических свойств нанокompозитных материалов с вырожденной диэлектрической проницаемостью имеет большой потенциал в наблюдении новых оптических эффектов, которые могут быть заложены в принцип действия устройств нанофотоники и оптоэлектроники. Возможность широкополосного усиления оптических полей благодаря возбуждению плазмонного резонанса открывает уникальные возможности в создании многомодовых суперлинз, высокоэффективных нелинейно-оптических преобразователей, наноразмерных источников когерентного излучения и идеальных поглотителей света.

Разработана методика генерации и усиления локализованных нелинейно-оптических сигналов за счет эффекта вынужденного комбинационного рассеяния света. Данный результат вносит существенный вклад в развитие нелинейной нанооптики и наноплазмоники, способствует созданию наноразмерных раман-лазеров и высокочувствительных оптических биосенсоров.

Впервые показано, что вынужденное комбинационное рассеяние света в перколяционных нанокompозитах металл-диэлектрик с вырожденной диэлектрической проницаемостью позволяет получить субдифракционное пространственное сверхразрешение. Предложенный подход расширяет спектр методов дальнеполевой микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения.

**Методы исследования.** В настоящей диссертационной работе использовались методы оптической спектроскопии комбинационного рассеяния и локально-усиленного гигантского комбинационного рассеяния света, конфокальной оптической микроскопии, эллипсометрии, сканирующей зондовой микроскопии,

рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов. Численное моделирование проводилось с использованием метода конечных разностей во временной области (FDTD).

**Достоверность полученных результатов** обеспечена использованием сертифицированного научного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, согласием ряда полученных результатов с данными других методов, использованием проверенных методов численного моделирования, комплексным сочетанием разнообразных экспериментальных методов исследования с теоретическими расчетами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 13 международных и 2 всероссийских конференциях: XVIII – XXII Международная молодежная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия" (КФУ, Казань, 2014 – 2018); XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (Самарский филиал ФИАН, Самара, 2018); I Европейская конференция по функциональным наноматериалам SNAIA-2018 (Париж, 2018); Совместный симпозиум по фундаментальным наукам и новым технологиям для устойчивого развития в XXI веке (КФУ, Казань, 2018); II Международная летняя научная школа по нанофотонике и метаматериалам (ИТМО, Санкт-Петербург, 2017); XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике (МИФИ, Москва, 2017); VII Всероссийская научно-техническая конференция "Низкотемпературная плазма в процессе нанесения функциональных покрытий" (Академия наук РТ, Казань, 2016); XII Международные чтения по квантовой оптике (ИСАН, Троицк, 2015); Международный семинар "Нелинейная фотоника: теория, материалы, приложения" (СПбГУ, Санкт-Петербург, 2015); I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Биомедицины, материалы и технологии XXI века" (КФУ, Казань, 2015); VIII Международная конференция "Фундаментальные проблемы оптики" (ИТМО, Санкт-Петербург, 2014).

**Публикации по теме диссертационной работы.** По материалам диссертации опубликовано 14 работ. Из них 6 статей в журналах, рекомендуемых ВАК [А1-А6] и 8 работ в сборниках тезисов и трудах конференций [А7-А14].

**Личный вклад автора.** Все приведенные экспериментальные результаты были получены и обработаны лично автором, либо при его непосредственном участии. Численные расчеты проводились лично автором. Автор принимал активное участие в обсуждении результатов исследования и в формулировке выводов, готовил их к публикации и представлению на научных конференциях и школах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка литературы, включающего 117 наименований. Объем диссертационной работы составляет 128 страниц, включая 35 иллюстраций и 1 таблицу.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В §1.1 – 1.3 **первой главы** рассматриваются основные физические свойства поверхностных плазмонов и условия их возбуждения. В §1.4 и 1.5 приводятся ключевые требования, предъявляемые к материалам плазмоники. Анализируются преимущества и недостатки традиционных и альтернативных плазмонных материалов. Условия возбуждения плазмонного резонанса в традиционных плазмонных материалах выполняются на одной фиксированной частоте. Это связано с видом их диэлектрической функции, которая монотонно убывает с увеличением длины волны. В качестве примера на рисунке 1а представлена диэлектрическая функция золота. С появлением класса настраиваемых плазмонных материалов – нитридов металлов переходной группы – появилась возможность управлять диэлектрической проницаемостью и тем самым настраивать частоту плазмонного резонанса на этапе синтеза [13, 14]. В частности, использование нитрида титана позволяет сместить резонанс в ближнюю ИК область. Тем не менее, плазмонный резонанс в нитридах переходных металлов возбуждается только на одной частоте в пределах видимого и ближнего ИК диапазона.



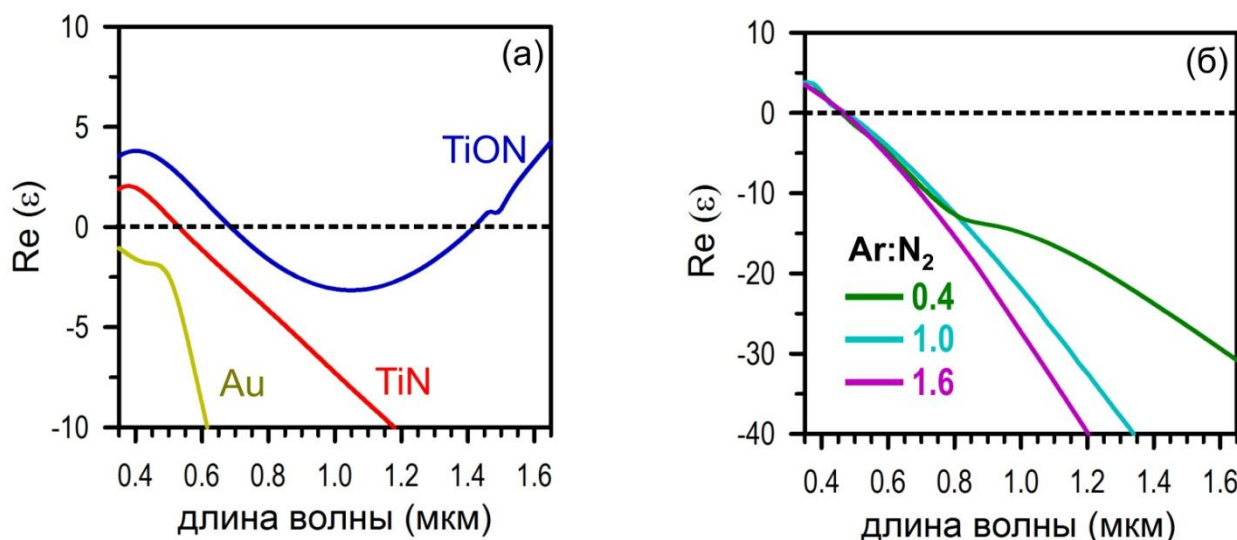


Рисунок 1. (а) Действительная часть диэлектрической функции традиционных и альтернативных материалов плазмоники; (б) диэлектрическая функция пленок нитрида титана, синтезированных при различных атмосферах азота и аргона в камере магнетрона

В настоящей работе исследуются среды с вырожденной диэлектрической проницаемостью. На рисунке 1а приведена диэлектрическая функция оксинитрида титана, синтезированного в работе [6]. Действительная часть диэлектрической функции приобретает нулевое значение при двух различных длинах волн и по модулю остается равной  $\sim 1$  в области отрицательных значений. Благодаря этому открывается возможность возбудить плазмонный резонанс при двух длинах волн и, в пределе, в континууме длин волн. Важно, что оксинитрид титана демонстрирует металлическое поведение в видимой и ближней ИК области спектра.

**Вторая глава** посвящена исследованию оптических свойств нитридов и оксинитридов титана. Особое внимание уделено процессу синтеза тонких пленок нитрида и оксинитрида титана методом магнетронного напыления. Определены физико-химические свойства образцов, синтезированных при различных условиях. В §2.1 показано, что управляя концентрацией азота в пленках нитрида титана можно настраивать их диэлектрическую проницаемость на этапе синтеза (рисунок 1б). Данный результат согласуется с данными, полученными в работе [13].

В §2.2 исследуются механизмы возникновения вырожденного поведения диэлектрической функции оксинитрида титана. Структура и химический состав синтезированных пленок были определены с помощью локально-усиленной спектроскопии и микроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Геометрия эксперимента представлена на рисунке 2а. ГКР измерения проводились с

помощью золотых плазмонных наноантенн с размером острия  $\approx 25$  нм, для создания которых был использован метод адаптивного электрохимического травления [A4].

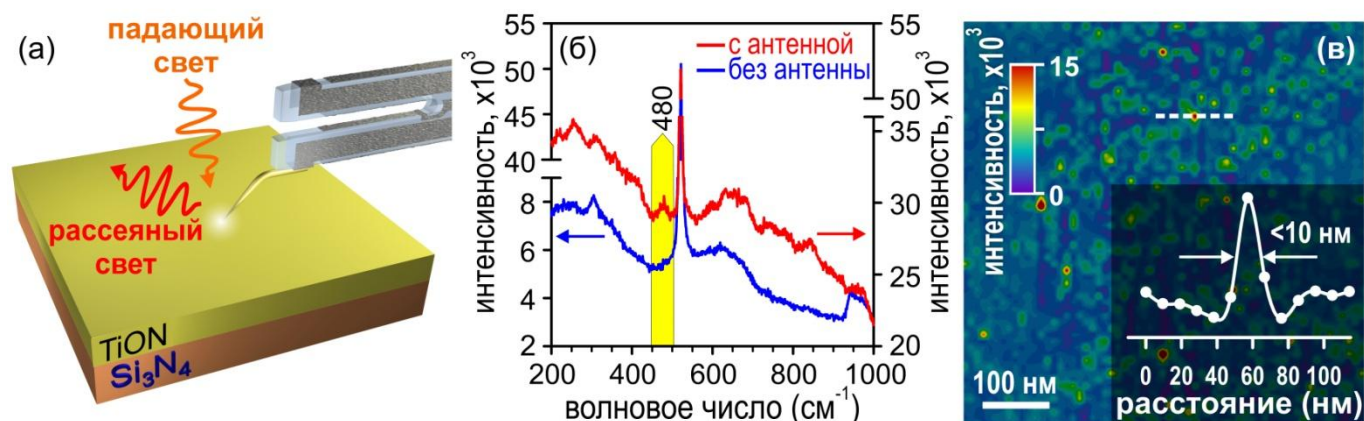


Рисунок 2. (а) Принципиальная схема локально-усиленной спектроскопии ГКР; (б) спектры КР и ГКР в пленке оксинитрида титана; (в) ГКР карта на линии  $480\text{ см}^{-1}$

В спектре без антенны (рисунок 2б) присутствует широкая полоса в области  $580\text{--}700\text{ см}^{-1}$ . Использование оптической антенны позволило разрешить в этой полосе 4 спектральные линии, отвечающие различным кристаллическим модификациям  $\text{TiO}_2$ : рутил ( $600$  и  $630\text{ см}^{-1}$ ), анатаз ( $655$  и  $680\text{ см}^{-1}$ ). Широкополосный сигнал на фоне обнаруженных пиков  $\text{TiO}_2$  говорит о наличии в образце аморфной фазы оксида титана. Также в ГКР спектре была зарегистрирована линия  $480\text{ см}^{-1}$ , отвечающая второму обертому ВКР в нитриде титана [A1, A3]. Таким образом, синтезированная пленка оксинитрида титана состоит из нитрида титана и многофазного оксида титана. На рисунке 2в представлена ГКР карта поверхности пленки  $\text{TiON}$ , построенная на линии  $480\text{ см}^{-1}$ . Пространственное разрешение составило  $<10\text{ нм}$  ( $\lambda/80$ ), что позволило визуализировать нанокompозитную структуру оксинитрида титана. Важно заметить, что в данных экспериментах удалось получить субзондовое пространственное разрешение.

Для описания оптических свойств нанокompозита использовалась модель эффективной среды. В §2.3 проведен расчет эффективной диэлектрической проницаемости нанокompозитной пленки оксинитрида титана, состоящей из частиц нитрида титана в матрице оксида титана. Для этих целей использовался метод S-параметров, которые, в свою очередь, были определены путем численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD). На рисунке 3 представлена эффективная диэлектрическая проницаемость

нанокомпозита, рассчитанная при различных факторах заполнения  $f$ . Также приведены экспериментальные значения диэлектрической проницаемости синтезированного оксинитрида титана. При  $f \approx 0.51$  рассчитанная эффективная диэлектрическая функция качественно воспроизводит данные эксперимента. Таким образом, значение фактора заполнения в исследуемой пленке находится за пределами порога перколяции ( $f_c = 1/3$ ).

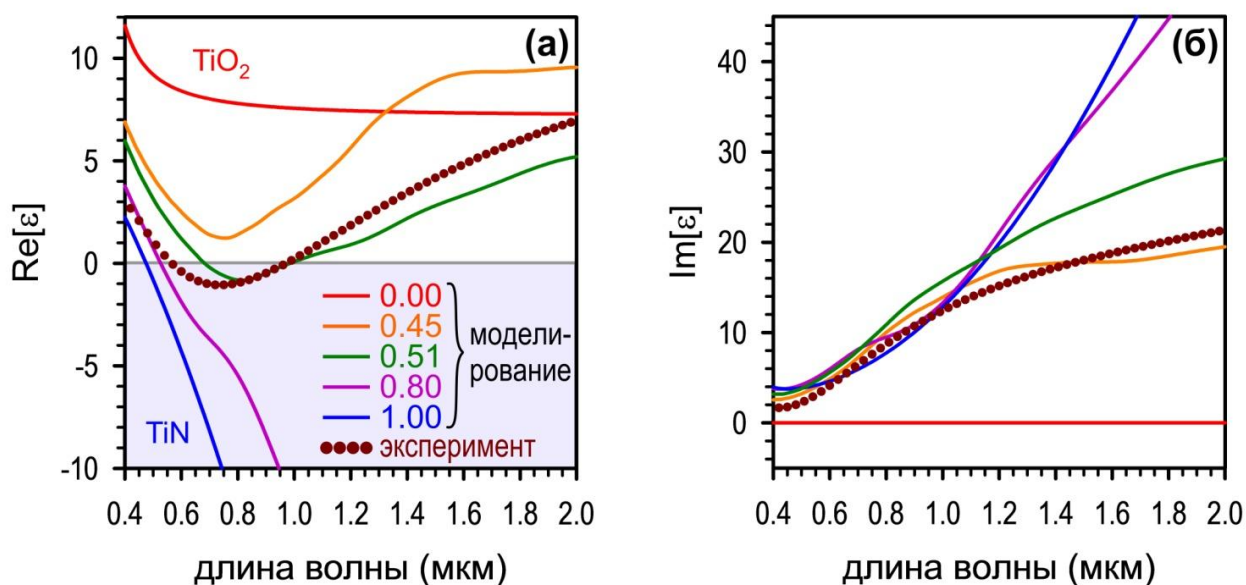


Рисунок 3. Действительная (а) и мнимая (б) часть функции эффективной диэлектрической проницаемости нанокомпозита, смоделированная при различных факторах заполнения частиц нитрида титана (сплошные линии). Экспериментально измеренная диэлектрическая проницаемость оксинитрида титана (точки)

Полученные экспериментальные результаты и результаты численного моделирования позволили сделать вывод, что оксинитрид титана с вырожденной диэлектрической проницаемостью представляет собой перколяционный нанокомпозит металл-диэлектрик, состоящий из частиц нитрида титана в матрице из оксида титана.

**Третья глава** посвящена изучению нелинейно-оптических эффектов третьего порядка в плазмонных наноструктурах при их освещении внешними лазерными полями с малой интенсивностью. Исследуются эффекты вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в планарных наномантеннах из нитрида титана и оксинитрида титана.

§3.1 носит вводный характер, в нем описывается явление ВКР, приводятся аналитические выражения для кубической рамановской восприимчивости и

коэффициента усиления. Особенности эффекта ВКР в раман-активных металлических наноструктурах, где накачкой служат поверхностные плазмон-поляритоны, анализируются в §3.2. Благодаря возбуждению плазмонного резонанса нелинейная рамановская восприимчивость масштабируется следующим образом:

$$\chi_R^{(3)}(\omega_S = \omega_L + \omega_S - \omega_L) \rightarrow g_L^2 g_S^2 \chi_R^{(3)}(\omega_S = \omega_L + \omega_S - \omega_L), \quad (1)$$

где  $g_L = g(\omega_L)$  и  $g_S = g(\omega_S)$  – факторы усиления поля на лазерной и стоксовой частотах, соответственно.

В §3.3 исследуется эффект ВКР в планарных плазмонных резонаторах Фабри-Перо из нитрида титана. Впервые показано, что возбуждение плазмонного резонанса в раман-активных металлических наноструктурах позволяет получить сигнал ВКР при их освещении непрерывным лазерным излучением малой интенсивности [А3].

В §3.4 исследуется эффект ВКР в перколяционных нанокомпозитах металл-диэлектрик с вырожденной диэлектрической проницаемостью. На рисунке 4б представлен спектр КР, зарегистрированный в наноструктуре из оксинитрида титана (рисунок 4а) при различных мощностях возбуждающего излучения. На рисунке 4в построена зависимость интенсивности обнаруженных сигналов от мощности внешней лазерной накачки. Как видно из графика, в случае линии  $480 \text{ см}^{-1}$  сигнал ведет себя нелинейным образом. Данная экспериментальная зависимость была аппроксимирована функцией вида

$$I_R = aI + bI^3, \quad (2)$$

где  $I_R$  – интенсивность рамановской линии,  $I$  – интенсивность падающего света, пропорциональная мощности лазерного излучения,  $a$  и  $b$  – константы. Первое слагаемое описывает вклад спонтанного КР, второе слагаемое – ВКР. Значение коэффициента корреляции составило 0.998, что подтверждает высокую точность аппроксимации. Отношение вкладов спонтанного КР и ВКР в общий сигнал составило  $a/b=16$ . Интенсивность антистоксовой линии  $-460 \text{ см}^{-1}$  растет линейным образом, следовательно она соответствует спонтанному КР. Отсутствие линии на частоте антистоксовой  $-480 \text{ см}^{-1}$  является доказательством того, что обнаруженный сигнал на частоте стоксовой частоте  $480 \text{ см}^{-1}$  представляет собой второй обертоном ВКР. Уменьшение ширины линии  $480 \text{ см}^{-1}$  с увеличением мощности накачки

(рисунок 4г) является характерным признаком ВКР. Сигнал ВКР также был получен в сплошной пленке оксинитрида титана с помощью локально-усиленной спектроскопии ГКР (рисунок 2б).

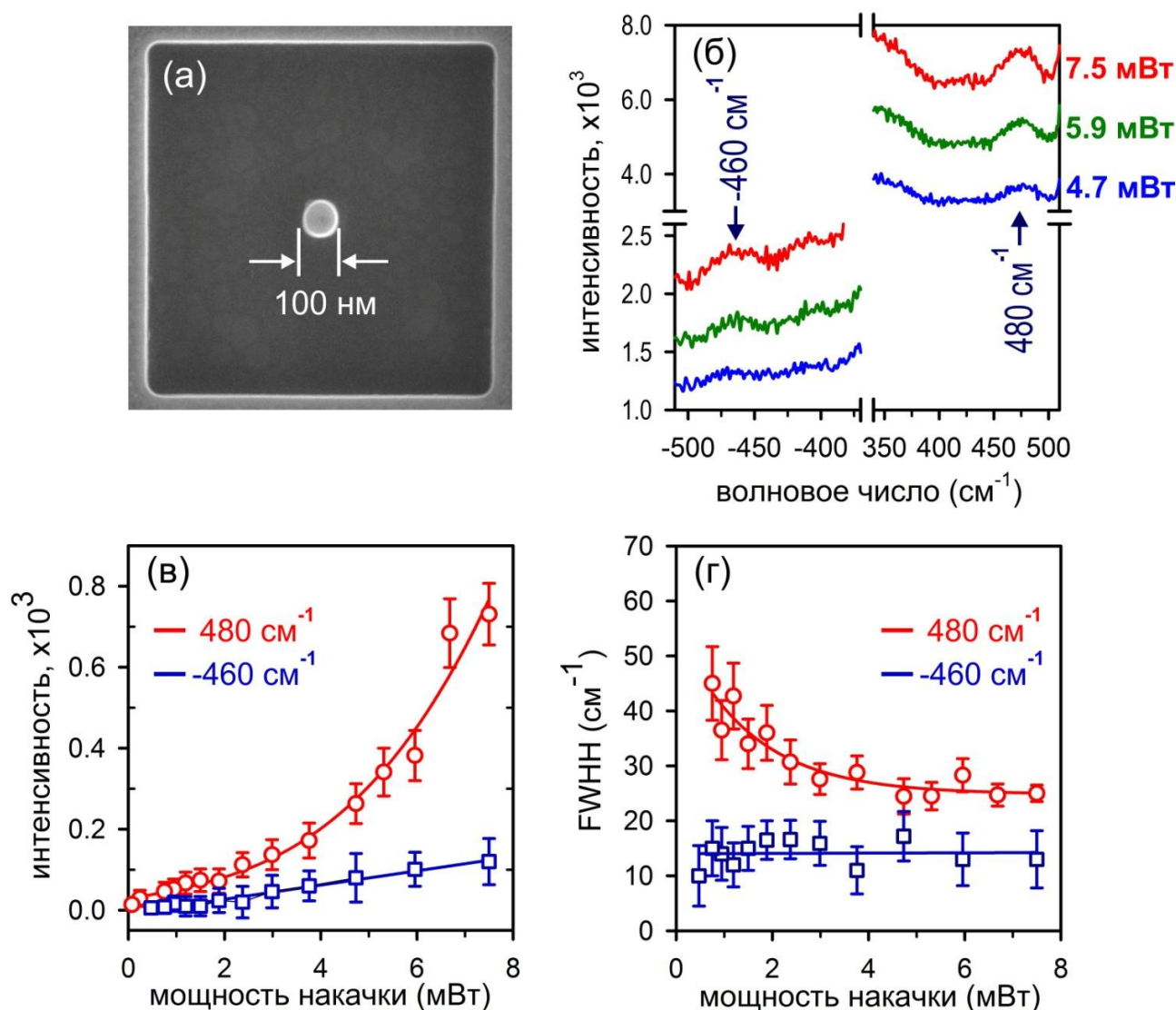


Рисунок 4. (а) Изображение планарной наноструктуры из оксинитрида титана, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии; (б) спектры КР, зарегистрированные в наноструктуре при различных мощностях лазерной накачки; зависимости интенсивности (в) и ширины (г) линий в спектре КР

В проведенных экспериментах удалось впервые пронаблюдать генерацию сигнала ВКР в наноразмерной области объемом  $V \approx L^3$ , где  $L < 100$  нм, при освещении лазерным излучением с малой интенсивностью. Генерация ВКР излучения происходит благодаря возбуждению плазмонных гэп-мод в перколяционном нанокомпозите, который состоит из плазмонных и раман-активных наночастиц нитрида титана в матрице из оксида титана.



В **четвертой** главе исследуются эффекты многомодового оптического сверхлинзирования в режиме ВКР в перколяционных нанокompозитах металл-диэлектрик с вырожденной диэлектрической проницаемостью

В §4.1 обсуждаются причины возникновения ограничения в разрешающей способности оптической микроскопии и приводится выражение для дифракционного предела Аббе. В кратком литературном обзоре в §4.2 описываются современные методы оптической микроскопии субдифракционного пространственного разрешения. Рассматриваются флуоресцентные и ближнеполевые методы, приведены рекордные на сегодняшний день значения разрешающей способности, достигнутые в каждом подходе.

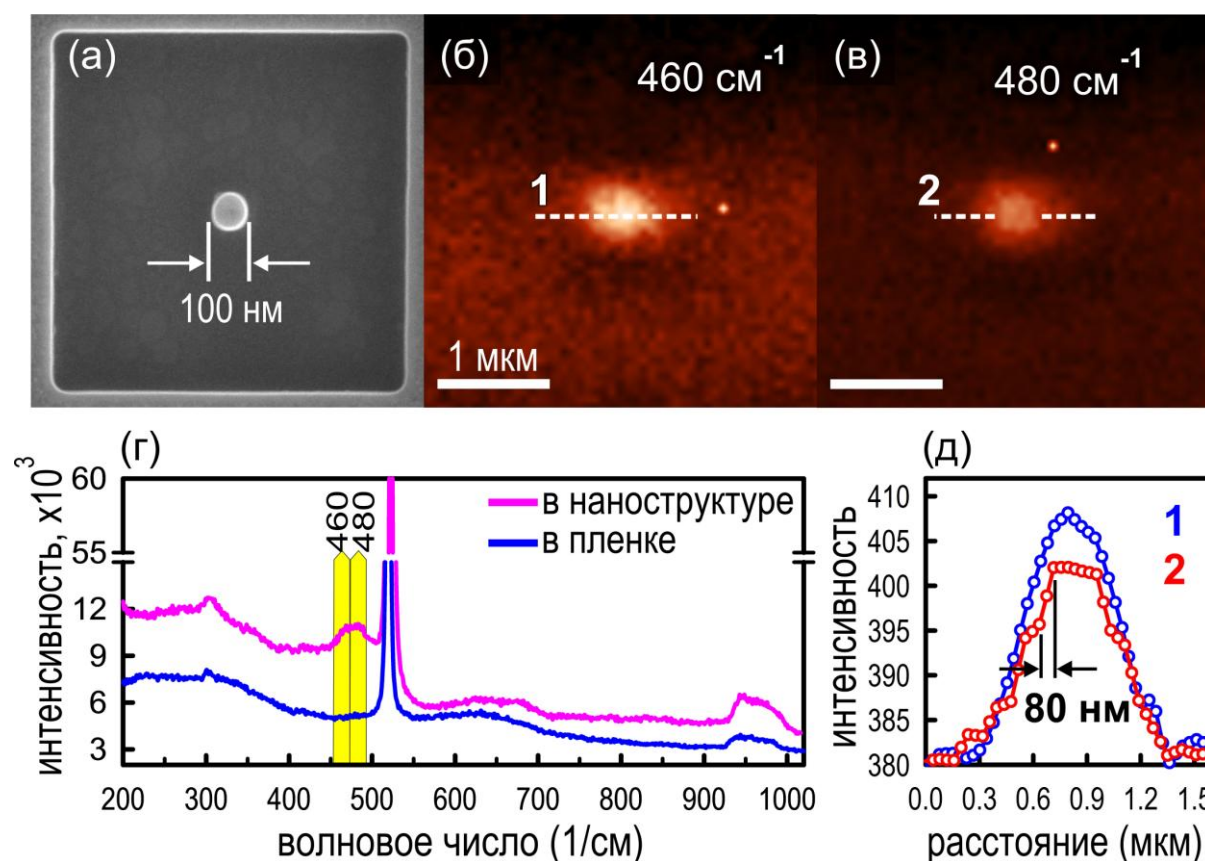


Рисунок 5. (а) изображение планарной наноструктуры из оксинитрида титана, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии; (б) и (в) раман-карты наноструктуры на частотах спонтанного и вынужденного КР, соответственно; (г) спектры КР; (д) сечения вдоль штриховых линий, указанных на рисунках (б) и (в)

В §4.3 представлены результаты оптической микроскопии. На рисунке 5 показаны изображения субволновой наноструктуры из оксинитрида титана (рисунок 5а) в режиме спонтанного (рисунок 5б) и вынужденного (рисунок 5в) комбинационного рассеяния света. Зарегистрированный спектр КР приведен на

рисунке 5г. На рисунке 5д показаны сечения вдоль штриховых линий, отмеченных на раман-картах. Как следует из этого графика, в случае ВКР пространственное разрешение составило  $\approx 80$  нм, что при используемой длине волны возбуждения  $\lambda = 632.8$  нм соответствует разрешению  $\lambda/8$ . Действительно, наблюдаемый на оптическом изображении размер наноструктуры составляет 250 нм, в то время как фактический размер равен 100 нм. Учитывая наличие двух противоположных границ наноструктуры, можно заключить, что пространственное разрешение составило  $\approx 80$  нм. Для сравнения на том же графике приведено сечение вдоль штриховой линии, приведенной на рисунке 4.6е. Видно, что в случае спонтанного КР края наноструктуры неразрешены. Также субдифракционное пространственное разрешение было обнаружено при регистрации обертонов ВКР более высокого порядка.

Далее анализируются дисперсионные соотношения для поверхностных плазмон-поляритонов для случаев нитрида титана и оксинитрида титана. В основе эффекта многомодового оптического сверхразрешения лежат два механизма: 1) усиление эванесцентных компонент поля благодаря эффекту ВКР; 2) делокализация эванесцентных мод в дальнюю зону на пространственных неоднородностях внутри и на поверхности нанокомпозита. Важно подчеркнуть, что оптическое изображение формируется в дальней зоне с помощью стандартного объектива с низкой числовой апертурой ( $N.A.=0.7$ ) без использования оптической антенны.

**В заключении** приведены основные результаты и выводы:

1. Синтезированы тонкие пленки нитрида титана и оксинитрида титана при различных условиях магнетронного напыления и исследованы их физико-химические свойства.
2. С помощью экспериментальных методов и методов численного моделирования показано, что пленки оксинитрида титана с вырожденной диэлектрической проницаемостью представляют собой перколяционные нанокомпозиты металл-диэлектрик, состоящие из частиц нитрида титана в матрице из оксида титана.
3. Развита методика широкополосного усиления ближних оптических полей на основе эффекта вынужденного комбинационного рассеяния света в плазмонном и раман-активном нанокомпозите, находящимся вблизи порога перколяции.

4. Впервые получена генерация сигнала вынужденного комбинационного рассеяния света в наноразмерной области при использовании непрерывной лазерной накачки малой интенсивности ( $\sim 1 \text{ МВт/см}^2$ ).
5. Вынужденное комбинационное рассеяние света в перколяционных нанокомпозитных средах металл-диэлектрик с вырожденной диэлектрической проницаемостью позволяет получить субдифракционное пространственное разрешение ( $\lambda/8$ ) и ( $\lambda/80$ ) в дальнем и ближнем поле в оптической конфокальной микроскопии.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

A1. Superresolution stimulated Raman scattering microscopy using 2-ENZ nanocomposites / S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, A.M. Alekseev, S.G. Kazarian // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – P. 7710-7719.

A2. Synthesis and characterization of titanium nitride thin films for enhancement and localization of optical fields / A.V. Kharitonov, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, I.R. Vakhitov, R.V. Yusupov, L.R. Tagirov, S.S. Kharintsev, M.Kh. Salakhov // *Thin Solid Films*. – 2018. – V. 653. – P. 200-203.

A3. Nonlinear Raman effects enhanced by surface plasmon excitation in planar refractory nanoantennas / S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, S.K. Saikin, A.M. Alekseev, S.G. Kazarian // *Nano Lett.* – 2017. – V. 17. – P. 5533-5539.

A4. Electrochemical design of plasmonic nanoantennas for tip-enhanced optical spectroscopy and imaging performance / S.S. Kharintsev, A.M. Alekseev, V.E. Vasilchenko, A.V. Kharitonov, M.Kh. Salakhov // *Opt. Mater. Express*. – 2015. – V. 5. – P. 2225-2230.

A5. Kharitonov, A.V. Visualization of longitudinal and transverse components of strongly focused optical field by means of photo-reactive azopolymers / A.V. Kharitonov, S.S. Kharintsev // *EPJ Web of Conferences*. – 2015. – V. 103. – P. 06005

A6. Kharitonov, A.V. Strong focusing higher-order laser modes: transverse and longitudinal optical fields / A.V. Kharitonov, S.S. Kharintsev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V. 613. – P. 012010.

Тезисы и материалы конференций:

A7. Харитонов, А.В. Вынужденное комбинационное рассеяние света в плазмонных наноматериалах / А.В. Харитонов, С.С. Харинцев // XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции, (Самара, 13-17 ноября 2018г.). – Москва:



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. – 2018. С. 201-208.

A8. Температурные эффекты в разупорядоченных тугоплавких метаматериалах с вырожденной диэлектрической проницаемостью / А.В. Харитонов, А.Р. Камалов, Т.Н. Панферова, С.С. Харинцев // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXII Международная научная школа: сборник статей / Под ред. М.Х.Салахова – Казань: Издательство «ФЭН» АН РТ. – 2018. – С. 135-149.

A9. Генерация сигнала вынужденного комбинационного рассеяния света в плазмонном микрорезонаторе Фабри-Перо из нитрида титана / А.В. Харитонов, С.С. Харинцев, А.И. Фишман, М.Х. Салахов // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2017. – С. 126-127.

A10. Харитонов, А.В. Исследование ориентационной поляризации нелинейно-оптических хромофоров в стеклообразных полимерах с помощью сканирующей контактной емкостной микроскопии / А.В. Харитонов, С.С. Харинцев. // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XIX Международная молодежная научная школа: сборник статей / под ред. М.Х. Салахова. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – С. 209-212.

A11. Plasmon-enhanced stimulated Raman scattering with refractory titanium nitride nano-strips / S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, S.K. Saikin, A.M. Alekseev, S.G. Kazarian // The 6-th International conference on tip-enhanced Raman spectroscopy: abstracts. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. – 2017.

A12. Accessing a polarization of near-field light through a plasmonic nanoantenna / S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, A.I. Fishman, S.G. Kazarian, M.Kh. Salakhov // 2-nd International conference on enhanced spectroscopies: book of abstracts. Messina, Italy. – 2015.

A13. Kharitonov, A.V. Probing radially- and azimuthally polarized light with photo-induced azobenzene polymers / A.V. Kharitonov // International workshop Nonlinear photonics: theory, materials, applications: book of abstracts. Saint-Petersburg State University. – 2015. – P. 49.

A14. Харитонов, А.В. Визуализация структуры сильно сфокусированных лазерных мод высокого порядка с помощью фоточувствительных тонких полимерных пленок / А.В. Харитонов, С.С. Харинцев // Сборник трудов Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2014». СПб: Университет ИТМО. – 2014. С. 340-342.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shalaev, V.M. Optical metamaterials: Fundamentals and applications / V.M. Shalaev, W. Cai. — NY: Springer Science & Business Media, 2009. — 200 p.
2. Near-zero refractive index photonics / I. Liberal, N. Engheta // Nat. Photonics. — 2017. — V. 11. — P. 149-158.
3. Jahani, S. All-dielectric metamaterials / S. Jahani, Z. Jacob // Nat. Nanotechnol. — 2016. — V. 11. — P. 23-36.
4. Hyperbolic metamaterials / A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Y. Kivshar // Nat. Photonics. — 2013. — V. 7. — P. 948-957.
5. Li, G. Nonlinear photonic metasurfaces / G. Li, S. Zhang, T. Zentgraf // Nat. Rev. Mater. — 2017. — V. 2. P. 17010.
6. Titanium Oxynitride Thin Films with Tunable Double Epsilon-Near-Zero Behavior for Nanophotonic Applications / L. Braic, N. Vasilantonakis, A. Mihai, I. J. Villar Garcia, S. Fearn, B. Zou, N. M. Alford, B. Doiron, R. F. Oulton, S. A. Maier, A. V. Zayats, P. K. Petrov // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2017. — V. 9. — P. 29857-29862.
7. Boyd, R.W. Nonlinear optics / R.W. Boyd. — Orlando: Academic Press, 2003. — 613 p.
8. Kauranen, M. Nonlinear plasmonics / M. Kauranen, A. V. Zayats // Nat. Photonics. — 2012. — V. 6. — P. 737-748.
9. Spillane, S.M. Ultralow-threshold Raman laser using a spherical dielectric microcavity / S.M. Spillane, T.J. Kippenberg, K.J. Vahala // Nature. — 2002. — V. 415. — P. 621-623.
10. Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride / T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, K. Manabe // J. Appl. Phys. — 1994. — V. 75. — P. 1098-1101.
11. Jackman, J.A. Nanoplasmonic sensors for biointerfacial science / J.A. Jackman, A. Rahim Ferhan, N.J. Cho // Chem. Soc. Rev. — 2017. — V. 46. — P. 3615-3660.
12. Pendry, J.B. Negative refraction makes a perfect lens / J.B. Pendry // Phys. Rev. Lett. — 2000. — V. 85. — P. 3966-3969.
13. Naik, G.V. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range / G.V. Naik, J. Kim, A. Boltasseva // Opt. Mater. Express. — 2011. — V. 1. — P. 1090-1099.
14. Guler, U. Refractory plasmonics / U. Guler, A. Boltasseva, V.M. Shalaev // Science. — 2014. — V. 344. — P. 263-264.