

На правах рукописи



Шишкин Иван Иванович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОННЫХ СТРУКТУР И МЕТАМАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в *ФГБУН Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе*
Российской академии наук.

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,*
главный научный сотрудник
Лимонов Михаил Феликсович

Официальные оппоненты: **Григорьев Сергей Валентинович**
доктор физико-математических наук,
профессор, зав. отделом исследования
конденсированного состояния,
НИЦ “Курчатовский институт”
ФГБУ “Петербургский институт ядер-
ной физики им. Б.П. Константинова”

Климов Василий Васильевич
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
ФГБУН Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН

Ведущая организация: *ФГБОУ высшего профессионального об-*
разования “Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова”

Защита состоится 29 января 2015 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при *ФГБУН Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе* *Российской академии наук*, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, *Политехническая ул., д. 26.*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте *ФТИ им. А.Ф. Иоффе*, адрес сайта: *www.ioffe.ru*

Автореферат разослан __ декабря 2014 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 002.205.01.



Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена синтезу фотонных структур методом трехмерной лазерной литографии, а также экспериментальному исследованию фотонных кристаллов и гибридных структур, образованных метаматериалами и квантовыми точками.

Актуальность темы диссертационной работы. Синтез, экспериментальные и теоретические исследования фотонных кристаллов (ФК) и метаматериалов (ММ) в последнее время находятся в центре внимания исследователей. Основным интерес к этим материалам связан с уникальными возможностями управления световыми потоками в различных спектральных диапазонах – от микроволн до ультрафиолета. С конца прошлого века ФК стали называть «полупроводниками для света». Это название обусловлено тем, что теоретические и экспериментальные подходы, разработанные для изучения электронов в полупроводниках, были успешно использованы для описания электромагнитных волн, распространяющихся в ФК [1, 2]. Такие понятия, как “зонная структура”, “локализация”, “примесные состояния”, стали основой для построения теории взаимодействия света с ФК. ММ, как и ФК, представляют собой периодические структуры, состоящие, в общем случае, из одинаковых элементов. При этом существует ряд существенных различий, одно из которых – соотношение периода решетки и рабочей длины волны: у ФК они одного порядка, у ММ – период существенно меньше резонансной длины волны. Однако главной характеристикой ММ следует считать отрицательные значения эффективной магнитной $\mu(\omega)$ и диэлектрической $\varepsilon(\omega)$ проницаемостей [3, 4]. Для достижения параметров, которые приводят к отрицательному показателю преломления, в качестве одной из компонент ММ используются металлические элементы, такие, например, как разомкнутые кольцевые резонаторы. Изучение электромагнитных свойств ММ является одной из главных задач наноплазмоники [5].

Среди применений ММ перечислим возможности делать объекты невидимыми в определенном диапазоне длин волн, необычными способами управлять распространением света, осуществлять независимый контроль электрических и магнитных эффективных параметров среды. ММ могут найти и уже находят свое применение в антеннах, сенсорах, поглотителях, при синтезе веществ с нулевыми и отрицательными значениями диэлектрической и магнитной проницаемостей.

Нано- и микро- технологии в XXI-м веке будут определять прогресс в фотонике, оптоэлектронике, телекоммуникациях, медицине, биологии, и других областях науки и техники. Ключевым аспектом является освоение технологий, позволяющих создавать трехмерные (3D) нано- и микрообъекты произвольной формы, обладающие идеальной структурой, либо, наоборот – содержащие определенное количество дефектов или имеющие сложную архитектуру. Отметим, что методы электронной (ионной) литографии, позволяющие получать 2D структуры с нано-разрешением, ос-

нованы на использовании направленных пучков частиц, поэтому они непригодны для синтеза объемных 3D объектов произвольной формы. Классические технологии, такие как UV – лазерная стереолитография и струйная печать (inkjet printing), позволяют получать 3D объекты, однако они не могут обеспечить разрешение лучше, чем несколько микрон. Трехмерные фотонные структуры удается создавать методами самоорганизации и самосборки (например, ФК на основе опалов), однако получаемые образцы характеризуются значительным количеством неустраняемых ростовых дефектов.

Решить эти проблемы позволяет недавно разработанный метод трехмерной лазерной литографии (3D-ЛЛ), в зарубежной литературе обычно называемый “direct laser writing” [6]. Метод основан на нелинейном двухфотонном пороговом процессе полимеризации фоточувствительного материала в фокусе луча фемтосекундного лазера. Управление сканированием фокуса лазерного луча в 3D объеме фоточувствительного материала с помощью компьютера по заранее разработанной программе позволяет получать нано- и микро- объекты практически любой формы, а также объединять их в одномерные, двумерные и трехмерные массивы. Высокое разрешение метода (достижимое разрешение лучше, чем 100 нм) обусловлено пороговым по интенсивности характером процесса полимеризации, происходящей в объеме, размеры которого меньше размеров сфокусированного лазерного пучка.

Таким образом, актуальность данной работы определяется двумя основными факторами. Во-первых, освоением и развитием перспективной технологической методики – трехмерной лазерной литографии. Во-вторых – объектами исследования, к которым относятся микро- и нано-структурированные образцы, обладающие уникальными физическими свойствами, а именно:

1. Фотонные структуры (кристаллические и стеклообразные), изготовленные методом трехмерной лазерной литографии.
2. Пленки синтетических опалов α -SiO₂ – признанного модельного объекта для изучения электромагнитных свойств 3D ФК в видимом спектральном диапазоне [2].
3. Структуры ММ, образованные разомкнутыми кольцевыми резонаторами с нанесенными на ММ квантовыми точками (CdSeTe/ZnS).

Основными целями диссертационной работы являлись:

1. Запуск системы 3D-ЛЛ, отработка режимов структурирования и проявления образцов.
2. Изготовление трехмерных фотонных кристаллических и стеклообразных образцов методом 3D-ЛЛ. Исследование структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Расчет дисперсии фотонных ветвей и определение параметров полной запрещенной фотонной зоны для структур, обладающих градиентноцентрированной кубической решеткой.
3. Экспериментальное и теоретическое изучение многоволновой брэгговской дифракции в ФК на основе синтетических опалов α -SiO₂.

4. Исследование электромагнитных взаимодействий в системе ММ-квантовые точки (CdSeTe/ZnS) на основе анализа поляризационных зависимостей пространственных, спектральных и временных характеристик люминесценции квантовых точек.

Научная новизна определяется тем, что в работе впервые созданы кристаллы инвертированного яблонита с фотонными стоп-зонами в инфракрасной области спектра, впервые методом 3D-ЛЛ синтезирована фотонная структура, у которой на упорядоченный каркас наложена неупорядоченная сверхструктура. Была собрана оригинальная оптическая установка, на которой удалось впервые получить полную экспериментальную картину многоволновой брэгговской дифракции света в синтетических опалах. Было обнаружено, что в структуре метаматериал - квантовые точки большее значение усиления люминесценции квантовых точек обеспечивает магнитная мода разомкнутых кольцевых резонаторов, а не электрическая, как считалось ранее.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты демонстрируют уникальные возможности методики 3D-ЛЛ. Наряду с упорядоченными ФК были созданы образцы ФК с неупорядоченной сверхструктурой (фотонное стекло), а также демонстрационный объект - микро-копия кораблика-флюгера, установленного на шпигеле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, с минимальным размером элемента ~ 300 нм. Можно надеяться, что эти работы послужат серьезным импульсом к развитию и широкому распространению технологии 3D-ЛЛ в России. Результаты, полученные при исследовании структуры ММ с нанесенными квантовыми точками, меняют традиционные представления о магнитных мультипольных модах разомкнутых кольцевых резонаторов, которые ранее считались «темными» слабоизлучающими модами на фоне «светлых» сильноизлучающих электрических мод. Таким образом, эта работа открывает перспективы для создания нового класса приборов нанофотоники.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технология трехмерной лазерной литографии позволяет синтезировать кристаллическую и стеклообразную структуру инвертированного яблонита для инфракрасного и видимого спектрального диапазона.
2. При создании программ, управляющих лазерным литографом, форму периодических структур, таких, как ФК, предпочтительно задавать методом “векторной графики”, а структур со сложной архитектурой – методом “растрового сканирования”.
3. Явление многоволновой брэгговской дифракции в ФК на основе синтетических опалов наблюдается экспериментально по эффекту антипересечения полос в спектрах пропускания, а также в картинах дифракции света на системах плоскостей (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).
4. В спектрах дифракции в пространственной области отражения от плоскостей

($\bar{1}11$) синтетических опалов наблюдаются парные пики, спектральное положение которых соответствует краям полосы отражения от плоскостей (111). Эффект связан с локализацией света и дополнительным рассеянием на краях фотонной стоп-зоны (111) из-за неоднородности квазисферических частиц $a\text{-SiO}_2$, формирующих структуру опала.

5. В структуре метаматериал (разомкнутые кольцевые резонаторы) - квантовые точки (CdSeTe/ZnS) существует конкуренция между магнитной и электрической модами, которые осуществляют взаимодействие резонаторов и излучателей через ближнее поле.
6. В исследованной структуре метаматериал - квантовые точки большее значение усиления люминесценции квантовых точек обеспечивает магнитная мода резонаторов. Обнаруженный эффект меняет традиционные представления о магнитных мультипольных модах разомкнутых кольцевых резонаторов, которые ранее считались «темными» слабоизлучающими модами на фоне «светлых» сильноизлучающих электрических мод.

Достоверность и надежность результатов полученных результатов определяется следующими факторами:

1. Для образцов, созданных по технологии 3D-ЛЛ – полным соответствием структур, изображения которых были получены методом сканирующей электронной микроскопии, исходным математическим моделям.
2. Использование современного спектроскопического оборудования, в том числе работой в Австралийском национальном университете (Канберра, Австралия).
3. Полной воспроизводимостью экспериментальных результатов.
4. Хорошим соответствием экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов, выполненных различными методами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных конференциях «SPIE Photonics Europe» (Brussels, Belgium, 2012); International Symposium on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures, PECS-X, (Santa Fe, New Mexico, USA, 2012); Progress in Electromagnetics Research Symposium, PIERS (Taipei, Taiwan, 2013); International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, META (Sharaj, United Arab Emirates, 2013); Metamaterials (Bordeaux, France, 2013); «Annual international conference: Days on Diffraction» (С.-Петербург, 2013, 2014) и обсуждались на семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Университете ИТМО.

Работа автора “Синтез и исследование фотонных наноструктур” была удостоена 1-й премии на конкурсе молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе “за лучшую научную работу” в 2013 г.

В 2014 г. на конкурсе лучших работ ФТИ им. А.Ф. Иоффе в составе коллектива сотрудников автор был удостоен премии за работу “Резонансные эффекты в электромагнитных спектрах фотонных структур”.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ в изданиях, входящих в список ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора заключается в запуске установки 3D-ЛЛ, отработке режимов структурирования и проявления образцов, измерении спектров дифракции и пропускания синтетических опалов, участии в экспериментах по изучению люминесценции структур ММ – квантовые точки, обработке и анализе экспериментальных результатов, участии в написании статей.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка цитируемой литературы, включающего 186 наименований. Диссертация содержит 182 страницы, 75 рисунков и 1 таблицу.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность тематики и научная новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации. Сформулированы основные цели и задачи работы.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный описанию возможностей метода 3D-ЛЛ, исследованиям многоволновой брэгговской дифракции (МБД) в ФК, а также изучению взаимодействий в системе метаматериал-квантовые точки (ММ-КТ) и возможности компенсации потерь в ММ.

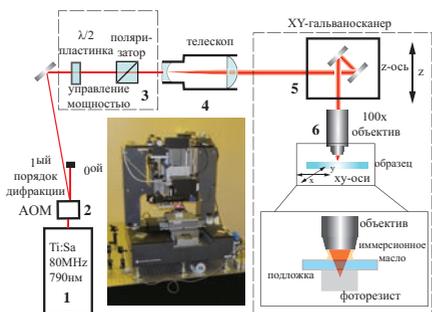


Рис. 1. Схема установки 3D-ЛЛ, изготовленной в Lazer Zentrum Hannover (LZH; Германия). Условные обозначения: 1 – фемтосекундный лазер, 2 – акустооптический модулятор, 3 – аттенюатор (полуволновая пластинка и поляризатор), 4 – линзовый телескоп, 5 – гальваносканер, 6 – фокусирующий объектив трехмерных структур произвольной формы. Высокое разрешение метода 3D-ЛЛ (достижимое разрешение лучше, чем 100 нм) обусловлено тем, что процесс полимеризации

Вторая глава посвящена описанию предпосылок возникновения метода 3D-ЛЛ и физических принципов, на которых он основан. Технологию 3D-ЛЛ можно рассматривать как развитие метода лазерной стереолитографии [7]. Главным недостатком стереолитографии является низкое разрешение вдоль оси лазерного луча Z, ограниченное минимальной толщиной слоя фоторезиста. В случае 3D-ЛЛ, благодаря пороговому характеру полимеризации при двухфотонном поглощении света область, в которой происходит фотохимическая реакция, оказывается пространственно ограниченной во всех трех направлениях, что позволяет говорить о возможности создания трех-

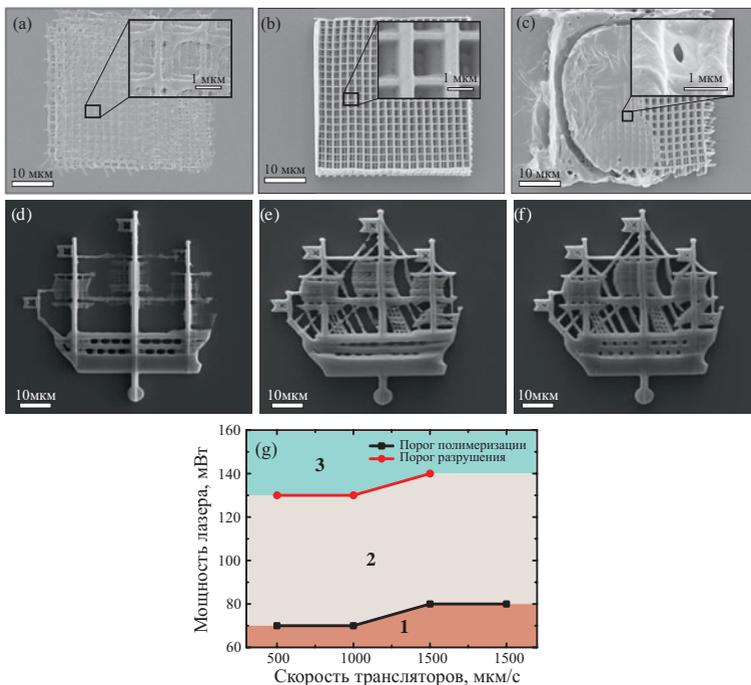


Рис. 2. Изображения фотонных кристаллов типа “поленница” при (а) недостаточной, (b) нормальной, (c) избыточной экспозиции. (d-f) Изображения микрокопий “корабика”-флюгера, установленного на шпиле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, полученных при различных экспозициях (экспозиция увеличивается слева направо). Структуры получены методом 3D-ЛЛ, изображения – методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). (g) Результат обработки данных массива тестовых объектов типа “поленница”. Область **1** соответствует недостаточной экспозиции, **2** - нормальной экспозиции, **3** - избыточной экспозиции.

происходит в объеме, размеры которого меньше размеров сфокусированного лазерного пучка. Схема установки 3D-ЛЛ, использованной в данной работе, приведена на рис. 1.

Рабочими параметрами системы 3D-ЛЛ, определяющими качество получаемых структур, являются средняя мощность лазерного излучения и скорость трансляторов, которые перемещают образец относительно лазерного луча по трем координатам. Для определения окна возможных параметров осуществлялось изготовление массива тестовых структур типа “поленница” при различных значениях мощности лазера и скорости трансляторов. Созданные структуры можно разделить на три груп-

пы: структуры, полученные с недостаточной экспозицией (рис. 2(a,d)), с нормальной экспозицией (рис. 2(b,e)), с избыточной экспозицией (рис. 2(c,f)). Результаты представлены в виде карты режимов работы установки 3D-ЛЛ (рис. 2(g)) [A6].

В третьей главе приводятся результаты работы на установке 3D-ЛЛ. Были изготовлены кристаллы “поленницы”, инвертированного яблонювита и инвертированного яблонювита со сверхструктурой. Образцы изучались методом СЭМ, были проведены расчеты фотонной зонной структуры с целью определения диапазонов существования полной запрещенной фотонной зоны.

ФК типа яблонювита являются первыми экспериментально изготовленными структурами, в которых было продемонстрировано существование полной фотонной запрещенной зоны при достаточно высоком контрасте диэлектрической проницаемости [8]. Так как изготовление кристаллов прямого яблонювита (диэлектрик с цилиндрическими воздушными полостями, образующими ГЦК-решетку) из негативного фоторезиста является технологически сложной задачей, в данной работе изготавливались кристаллы инвертированного яблонювита, представляющего собой структуру из диэлектрических цилиндров, образующих ГЦК-решетку.

Изготовление кристаллов осуществлялось методами растрового и векторного сканирования [A1, A6]. Растровое сканирование осуществлялось со средней мощностью лазера 2.4 мВт и скоростью перемещения трансляторов с образцом 10 мкм/с.

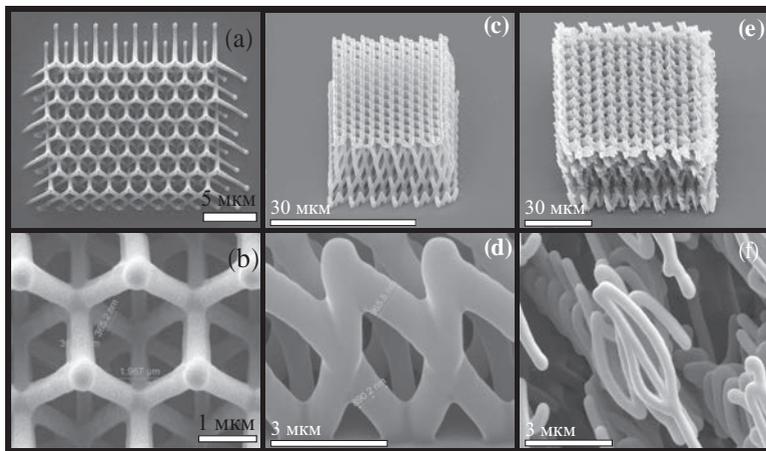


Рис. 3. СЭМ-изображения (в двух различных масштабах) структур, изготовленных с помощью 3D-ЛЛ. (a,b) Кристаллы инвертированного яблонювита, полученные с помощью векторного сканирования. (c,d) Кристаллы инвертированного яблонювита, полученные с помощью растрового сканирования. (e,f) Кристаллы инвертированного яблонювита с разупорядоченной стеклообразной сверхструктурой, полученные растровым сканированием

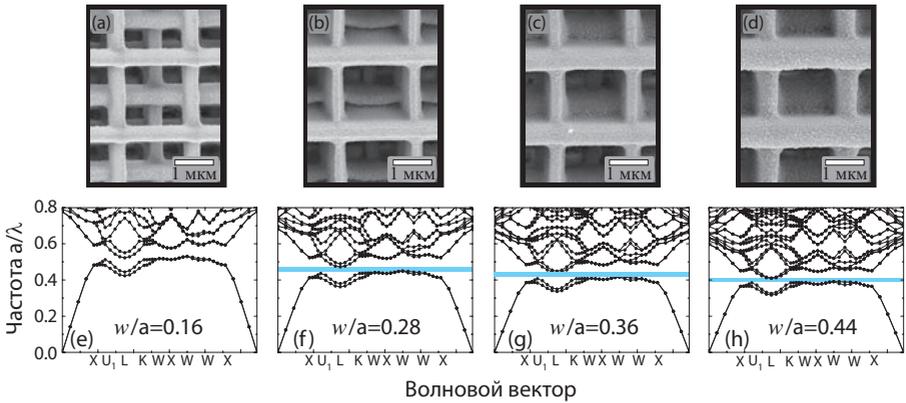


Рис. 4. (a-d) Кристаллы “поленицы” с различными факторами заполнения w/a и фотонные зонные структуры (e-h), рассчитанные для материала с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 6$ в воздушном окружении. Волновые вектора приведены для первой зоны Бриллюэна, включающей в себя края полной запрещенной зоны. Области спектра, соответствующие полной запрещенной зоне, отмечены голубым цветом.

СЭМ-изображения одной из полученных структур приведены на рис. 3(c,d). Размеры структуры составляли $31 \times 25 \times 12 \text{ мкм}^3$, толщина образующих цилиндров $\sim 740 \text{ нм}$, постоянная решетки $a \sim 4.2 \text{ мкм}$. Время изготовления одной структуры было довольно большим ~ 6 часов, что связано с особенностями метода растрового сканирования.

Использование метода векторного сканирования позволило сократить время изготовления структуры инвертированного яблоновита соизмеримых размеров с 6 часов до 8 минут [A6]. Скорость сканирования выбиралась равной 40 мкм/с , средняя мощность лазера задавалась в интервале $P_{avg} = 8 \div 12 \text{ мВт}$, в результате были получены механически стабильные образцы с характерными размерами $\sim 20 \times 18 \times 10 \text{ мкм}^3$ (рис. 3(a,b)).

За счет существенного изменения технологических параметров (увеличения скорости трансляторов с 10 до 500 мкм/с и мощности лазера с 2.4 мВт до 40 мВт) методом растрового сканирования была создана стеклообразная структура (рис. 3(e,f)). Согласно данным СЭМ полученные образцы можно характеризовать как фотонное стекло: ГЦК-каркас образован квазицилиндрами с диаметром $\sim 740 \text{ нм}$; сверхструктура каркаса – неупорядоченные “волокна” со средним диаметром 400 нм.

Кристаллы со структурой “поленицы” образованы стержнями прямоугольного сечения и обладают трансляционной симметрией объемноцентрированной тетрагональной решетки с постоянными a и c . Структура характеризуется фактором заполнения w/a , где w - ширина стержня. Методом 3D-ЛЛ был изготовлен ряд

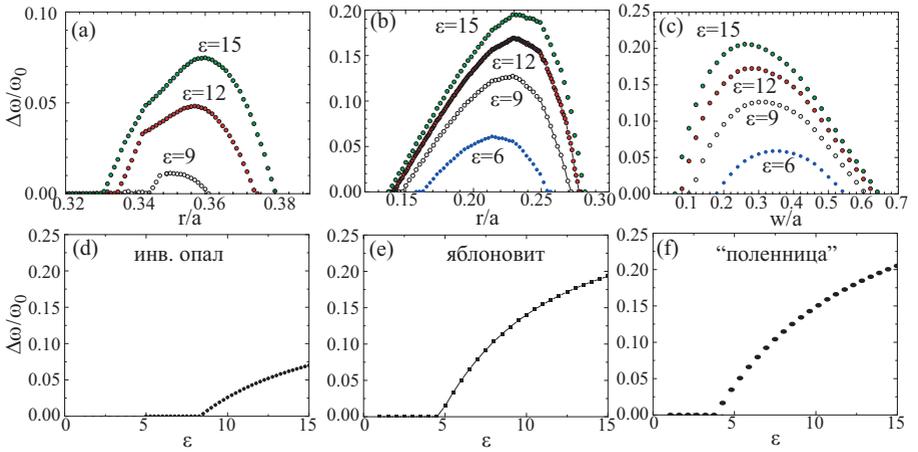


Рис. 5. Зависимости относительной ширины полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_0$ от (а) радиуса сферических пустот в инвертированном опале, (б) радиуса воздушных цилиндров в прямом яблоновите, (с) ширины прямоугольных стержней “поленицы”. Радиус сферы, радиус цилиндров и ширина стержней измерены в единицах постоянной кубической решетки a . Зависимость ширины полной запрещенной зоны от контраста диэлектрической проницаемости ε для инвертированного опала (д), прямого яблоновита (е), и “поленицы” (ф).

кристаллов “поленицы” с различными факторами заполнения, СЭМ-изображения структур в увеличенном масштабе приведены на рис. 4. Была рассчитана фотонная зонная структура кристаллов с различными значениями w/a для материала с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 6$ в воздушном окружении. Показано, что наибольшая величина запрещенной зоны достигается при $w/a \approx 0.35$.

На рис. 5 приведены зависимости ширины полной запрещенной зоны от структурных и диэлектрических параметров для яблоновита, “поленицы”, а также для инвертированного опала [A1]. Полная запрещенная зона в “поленице” возникает при контрасте диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 4.6$, в прямом яблоновите с $r/a = 0.23$ при $\varepsilon = 4.8$, в инвертированном опале при $\varepsilon = 8.7$. Для всех кристаллов наблюдается общая тенденция, а именно увеличение относительной ширины запрещенной зоны с ростом контраста диэлектрической проницаемости ε . При каждом заданном значении ε существует оптимальный фактор заполнения, при котором относительная ширина запрещенной зоны максимальна.

Четвертая глава посвящена результатам экспериментального исследования многоволновой брэгговской дифракции (МБД) в ФК на основе синтетических опалов.

Брэгговская дифракция света в среде с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости является одним из ключевых механизмов образования запрещенных фотонных зон в энергетическом спектре собственных электромагнитных

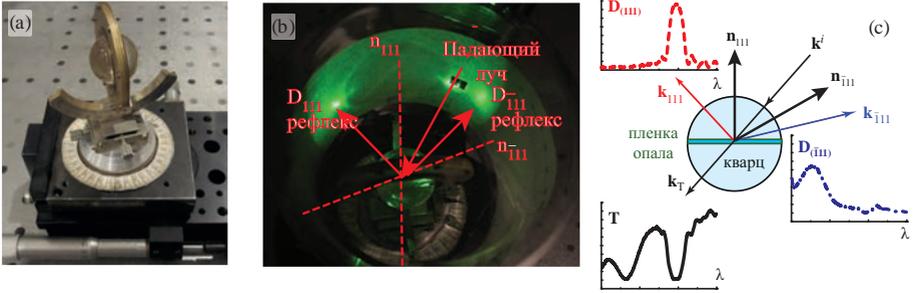


Рис. 6. (а) Держатель образцов, состоящий из двух кварцевых полусфер, закрепленных на столике Федорова. Опаловая пленка зажата между двумя полусферами. (б) Ход световых лучей, дифрагировавших на пленке опала. Видны лучи, дифрагировавшие на системах плоскостей (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. (с) Схема показывает соотношения между векторами \mathbf{k}^i (волновой вектор падающего света) и векторами прошедшего \mathbf{k}_T и дифрагированного \mathbf{k}_{111} и $\mathbf{k}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ лучей.

состояний. Опалы обладают ГЦК решеткой, образованной плотноупакованными частицами $\alpha\text{-SiO}_2$ с характерным размером несколько сотен нанометров [2]. Такое строение опалов позволяет изучать фотонные свойства не только традиционными методами, такими, как регистрация спектров пропускания или отражения, но и путем прямого наблюдения картин оптической дифракции на экране, расположенном за образцом или вокруг него. К началу данной работы не были опубликованы экспериментальные работы, полностью описывающие явление МБД в опалоподобных ФК. Полный набор данных должен включать два спектра отражения от систем плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ и спектры пропускания в широком диапазоне углов падения луча на ориентированную структуру опала. Проблема получения такого набора спектров связана с эффектом полного внутреннего отражения на границе раздела опал-воздух, в результате чего луч, отраженный от плоскостей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, не может выйти из образца и не может быть зарегистрирован.

Для решения этой проблемы был изготовлен специальный держатель, в котором опаловая пленка закреплена между двумя кварцевыми полусферами, как показано на рис. 6. Образцы опала были изготовлены в лаборатории физики аморфных полупроводников ФТИ им. Иоффе. Большинство экспериментальных данных было получено при изучении образца толщиной 24 слоя частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, размер которого в латеральной плоскости составлял $15 \times 20 \text{ мм}^2$. Латеральная плоскость пленки совпадала с кристаллографической плоскостью (111). Показатель преломления кварца (кристаллический SiO_2) $n_{\text{quartz}} = 1.45$ близок к показателю преломления опала с воздушным заполнением $n_{\text{opal-air}} = 1.32$. Использование полусфер позволило вывести и зарегистрировать луч, отраженный от плоскостей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, провести измерения спектральных и угловых зависимостей интенсивности дифрагированного света, необходимых для получения полной картины МБД в опалах.

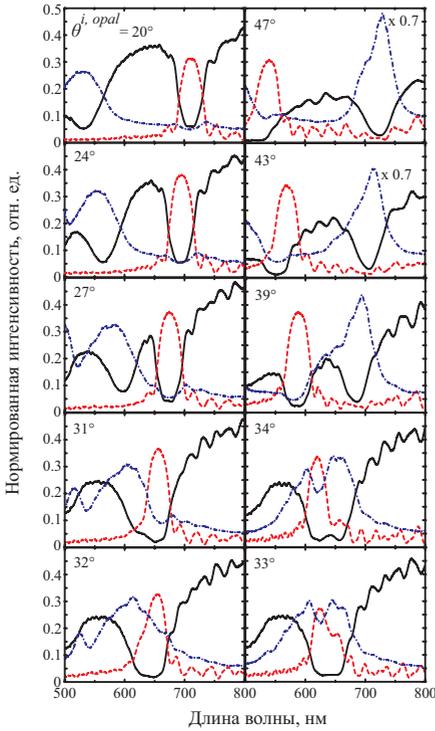


Рис. 7. Оптические спектры пленки опала в зависимости от угла падения светового пучка $\theta^{i,opal}$ на образец в плоскости $(01\bar{1})$. Спектры пропускания (T) – черные сплошные линии, спектры дифракции D_{111} – красные пунктирные линии; спектры дифракции $D_{\bar{1}\bar{1}1}$ – синие пунктирные линии. Пленка состоит из 24 слоев частиц α - SiO_2 диаметром $D = 350$ нм, наполнитель опала – воздух.

Вне области МБД дисперсия полос в низкоконтрастных ФК на основе опалов описывается формулой для брэгговской длины волны в зависимости от угла падения на систему плоскостей (hkl) [2]:

$$\lambda_{hkl} = 2d_{111}n_{opal} \left(\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} |\cos(\theta_{hkl})|, \quad (1)$$

где d_{111} – расстояние между соседними плоскостями (111) , n_{opal} – показатель преломления опала в воздухе, θ_{hkl} – угол между волновым вектором падающего света \mathbf{k}_i

В работе был получен набор данных, характеризующих МБД: спектры дифракции (D_{111} и $D_{\bar{1}\bar{1}1}$) и спектры пропускания (T) (рис. 7). Наблюдается прекрасное соответствие между положением двух провалов в спектрах пропускания и двух дифракционных пиков, отвечающих отражению от плоскостей (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ для каждого угла падения $\theta^{i,opal}$. При углах падения $\theta^{i,opal}$, лежащих вне области МБД, спектры D_{111} и $D_{\bar{1}\bar{1}1}$ содержат по одной полосе отражения. На спектрах дифракции накладываются осцилляции Фабри-Перо, причиной появления которых является малая толщина исследуемого пленочного образца. Кроме интенсивной полосы, соответствующей отражению от плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$, в спектрах $D_{\bar{1}\bar{1}1}$ наблюдаются две слабые линии, которые имеют ярко выраженную угловую зависимость. Положение этих “парных пиков” в точности совпадает с краями полосы отражения $(\bar{1}\bar{1}1)$, что особенно хорошо видно на рис. 7 при $\theta^{i,opal} = 20^\circ, 24^\circ$ и 27° . Происхождение парных пиков связано с локализацией света и дополнительным рассеянием на краях фотонной стоп-зоны (111) из-за неоднородности квазисферических частиц α - SiO_2 , формирующей структуру опала.

На рис. 8 представлены результаты экспериментов и теоретических расчетов

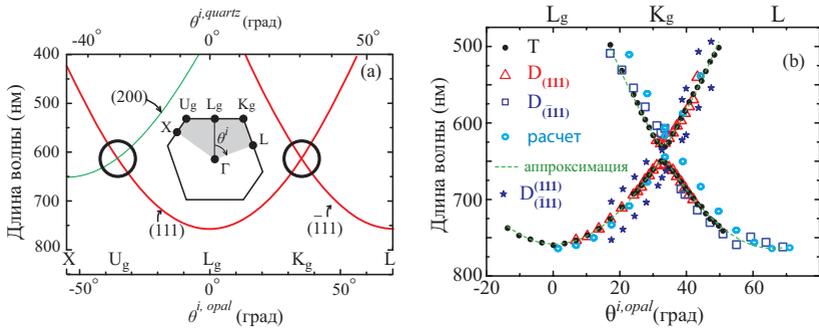


Рис. 8. МБД в опалах. (а) Дисперсионные зависимости брэгговских длин волн, рассчитаны из уравнения (1). Точки симметрии поверхности первой зоны Бриллюэна показаны на нижней оси. Соответствующие углы падения из кварцевой полусферы на опаловую пленку, рассчитанные из закона Снелиуса, приведены на верхней оси. Точки, отвечающие областям МБД, отмечены кружками. На вставке показано сечение зоны Бриллюэна ГЦК-решетки, соответствующее эксперименту. (б) Результаты экспериментального исследования МБД в опалах. Положение полос в спектрах пропускания T и спектрах дифракции D_{111} и $D_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$, соответствующих фотонным стоп-зонам (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, а также экспериментально измеренных “парных пиков” в спектрах $D_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$. Результат аппроксимации экспериментальных данных в брэгговском приближении с феноменологическим учетом взаимодействия световых пучков в области МБД (метод описан в работе [9]) [A7].

и вектором обратной решетки \mathbf{g}_{hkl} . Согласно формуле 1 в области МБД ветви (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ должны пересекаться (рис. 8(a)), однако экспериментально наблюдаемое поведение дисперсионных ветвей существенным образом отклоняется от простых брэгговских зависимостей. Во всем диапазоне углов сохраняется дублетная структура, т.е. наблюдается эффект антипересечения дисперсионных кривых (рис. 7,8(b)). Ширина дублета на половинной высоте (FWHM) в области МБД составляет $\Delta \sim 70$ нм, что примерно в два раза больше ширины полос (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ($\Delta \sim 40$ нм) вне области МБД. Результатом теоретического расчета спектров пропускания, выполненного на основе расчетов зонной структуры, также явилась дублетная структура спектров, прекрасно совпадающая по положению с экспериментальными данными (рис. 8(b)) [A7].

Таким образом, оригинальная экспериментальная методика позволила зарегистрировать спектры дифракции с высоким угловым разрешением в большом телесном угле обратной полусферы. Были проведены количественные измерения спектральных и пространственных зависимостей дифракционных рефлексов, соответствующих системе плоскостей (111) и, впервые, системе плоскостей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Получен полный набор экспериментальных данных, характеризующих МБД: спектры пропускания и спек-

тры отражения от двух систем плоскостей кристаллической решетки опалов.

В пятой главе представлены результаты исследования электромагнитных взаимодействий в системе метаматериал - квантовые точки (ММ-КТ). ММ состоял из разомкнутых кольцевых резонаторов (РКР), изготовленных из золота методом электронно-лучевой литографии на подложке из плавленого кварца. Размер области, занимаемой ММ, составлял четверть площади исследованного образца (рис. 10(a,b)). После изготовления РКР на всю площадь подложки наносился раствор, содержащий КТ CdSeTe/ZnS. Таким образом, образцы состояли из двух частей: одна часть – только КТ, другая – ММ-КТ. Образцы изготавливались и исследовались в Австралийском национальном университете (Канберра).

РКР характеризуются рядом резонансов (мод РКР), соответствующих как электрическим, так и магнитным типам колебаний. В оптическом диапазоне моды РКР проявляют себя как провалы в спектрах пропускания образцов ММ-КТ (рис. 9). Геометрические параметры РКР были подобраны так, чтобы обеспечить спектральное перекрытие их резонансов с линией фотолюминесценции (ФЛ) КТ. В зависимости от поляризации можно различать спектры, связанные с возбуждением электрической и магнитной моды РКР. Под x -поляризацией далее понимается такая, при которой вектор электрического поля E детектируемого сигнала (пропускания или ФЛ) ориентирован по отношению к РКР, как показано на вставке рис. 9(a), т.е. направлен вдоль боковых плеч резонатора. При этом возбуждаемый падающей волной резонанс в РКР характеризуется сильным электрическим дипольным моментом. Данную моду будем называть электрической модой ММ. В y -поляризации поле E детектируемого сигнала направлено перпендикулярно боковым плечам РКР; при этом в резонаторе возбуждается магнитный дипольный момент (а также электрический дипольный и квадрупольный моменты), такую моду будем называть магнитной модой ММ.

С помощью системы конфокальной микроскопии и установки фотолюминесценции проводилось исследование свойств электрической и магнитной мод ММ, связанных с КТ. Возбуждение осуществлялось нерезонансно лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Длина волны возбуждающего лазера была отстроена от положения резонансов РКР, что видно на рис. 9(a,b) – пропускание ММ на этой длине волны близко к единице.

Результаты измерения интенсивности ФЛ по площади образца (рис. 10(a,b)), а также измеренные спектры (рис. 10(c,d)) представлены для образца А, имеющего наибольшее спектральное перекрытие мод ММ с линией люминесценции КТ, и, как следствие, наибольшую эффективность связи. Обработка данных показала, что интенсивность ФЛ КТ, взаимодействующих с магнитной модой ММ (детектирование в y -поляризации) в среднем превосходила в ~ 1.5 раза интенсивность ФЛ КТ из области сравнения, в отдельных областях образца интенсивность ФЛ КТ, взаимодействующих с ММ увеличивалась более чем в 3 раза по сравнению с ФЛ

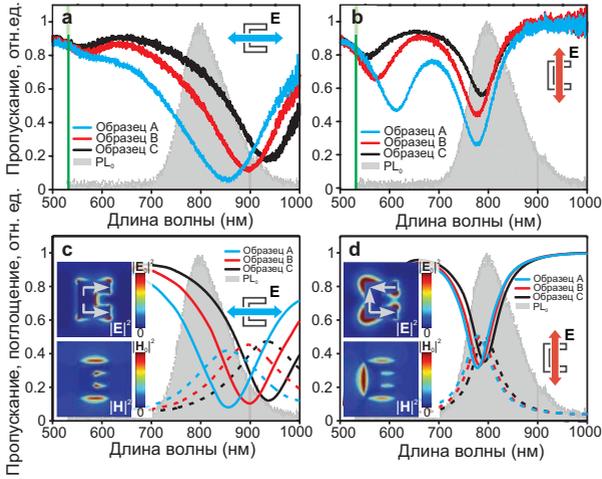


Рис. 9. **(a,b)** Измеренные спектры пропускания трех образцов ММ (А, В, С), состоявших из массивов РКР, покрытых слоем поливинилового спирта с КТ. Серым цветом показан типичный спектр люминесценции КТ в свободном пространстве (PL_0); вертикальной зеленой линией показана длина волны возбуждающего лазера. **(c,d)** Рассчитанные спектры пропускания (сплошные линии) и поглощения (пунктирные линии) образцов А, В, С без квантовых точек. На вставках показаны рассчитанные карты интенсивностей электрических и магнитных полей для соответствующих мод, нормированные на максимум интенсивности ($|\mathbf{E}_0^2|$ и $|\mathbf{H}_0^2|$ соответственно). Электрические дипольные моменты отдельного плеча разомкнутого кольцевого резонатора показаны серыми стрелками.

несвязанных КТ. В случае электрической моды (x -поляризация), в отличие от магнитной моды, интенсивность ФЛ мало изменяется в присутствии ММ. Усиление ФЛ КТ за счет взаимодействия с ММ компенсируется потерями, что приводит к сбалансированному состоянию системы ММ-КТ, и, как следствие, фактор усиления для x -поляризации оказывается равным единице. Изменения контура линии ФЛ КТ в x -поляризации (рис. 10(c)) указывают на взаимодействие КТ с электрической модой ММ. Искажения формы линии также наблюдаются и в y -поляризации в спектрах ФЛ КТ, взаимодействующих с магнитной модой ММ. Таким образом, имеет место связь КТ с обеими модами ММ. Измерения динамики затухания ФЛ КТ из областей сравнения (рис. 10(e,i)) демонстрируют схожие зависимости для x - и y -поляризации ($\tau_{tot,QD-x} = 18.3 \pm 2$ нс и $\tau_{tot,QD-y} = 19.3 \pm 2$ нс). Взаимодействие КТ с магнитной и электрической модой ММ приводит к уменьшению времен затухания как в случае связи с электрической модой ($\tilde{\tau}_{cav,el} = 10.2 \pm 2$ нс), так и с магнитной модой ($\tilde{\tau}_{cav,el} = 8.9 \pm 1$ нс). Эти данные подтверждают результаты спектроскопии и измерения распределения интенсивности ФЛ КТ по площади образца.

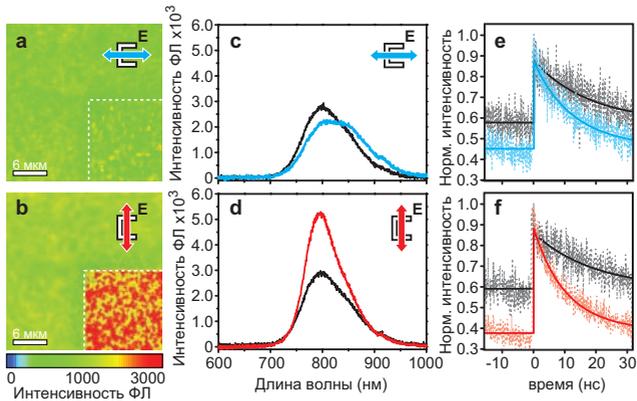


Рис. 10. **(a,b)** Результаты измерений распределения интенсивности ФЛ КТ по площади образца при детектировании в x - и y -поляризации соответственно. ММ находится в нижнем правом углу исследуемой области образца, его границы показаны белой пунктирной линией. **(c,d)** Измеренные спектры ФЛ в x - и y -поляризации (синий и красный соответственно). Опорный спектр ФЛ КТ из областей сравнения, не взаимодействующих с ММ, показан черным. **(e,f)** Измеренные спектры затухания люминесценции (тонкие линии), нормированные на максимальное значение, и экспоненциальная аппроксимация (жирные линии) для x - и y -поляризации (синий и красный соответственно) [A4]

Таким образом, ФЛ в системе ММ-КТ имеет существенные различия для магнитных и электрических мод ММ. Взаимодействие КТ с магнитной модой характеризуется сильным вкладом мультипольных моментов высокого порядка, приводит к большему усилению интенсивности ФЛ по сравнению с взаимодействием КТ с электрической модой.

Основные результаты и выводы работы:

1. В процессе выполнения диссертационной работы запущена установка 3D-ЛЛ и проведено исследование режимов создания трехмерных структур субмикронных размеров. Для определения рабочей области литографа в координатах «мощность лазера - скорость перемещения трансляторов» была изготовлена серия ФК с симметрией “поленницы”. Образцы изучались методом сканирующей электронной микроскопии. На основании анализа изображений были определены оптимальные дозы облучения фоторезистивного материала, при которых получают структуры, соответствующие заданным компьютерным моделям.
2. Проанализированы два метода создания трехмерных микрообъектов с помощью 3D-ЛЛ - метод “растрового сканирования” и метод “векторной графики”. На

примере ФК инвертированного яблонювита продемонстрированы преимущества метода “векторной графики” для создания периодических структур.

- Рис. 11 демонстрирует технологический прогресс в изготовлении ФК на примере структур с ГЦК решеткой: от механического сверления дырок в диэлектрике - к технологии самосборки и, наконец, к технологии 3D-ЛЛ. Широкие возможности метода 3D-ЛЛ по созданию структур произвольной формы с субмикронным разрешением продемонстрированы на примере создания микро-копии кораблика-флюгера, установленного на шпигеле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге (рис. 2). Минимальный размер элемента кораблика составляет ~ 300 нм.
- Впервые методом 3D-ЛЛ была изготовлена стеклообразная микроструктура. Её каркас представляет собой ГЦК решетку инвертированного яблонювита с неупорядоченной сверхструктурой. Сверхструктура образована цилиндрическими элементами, имеющими в среднем диаметр ~ 400 нм и длину порядка нескольких микрон.
- Методом плоских волн произведен расчет дисперсионных ветвей и зонной структуры ФК, обладающих прямой и инвертированной ГЦК – решеткой: опала, яблонювита, «поленницы». При достаточно большом контрасте диэлектрической проницаемости между компонентами ФК полная запрещенная фотонная зона возникает в инвертированном опале, прямом яблонювите, прямой и инвертированной “поленнице”.
- Разработана оригинальная методика оптических экспериментов для изучения МБД. Эффект изучался на пленках синтетического опала. Конструкция держателя образца, который состоит из двух кварцевых полусфер, позволила наблюдать дифракционный рефлекс от неростовой системы плоскостей ($\bar{1}11$), который ранее не наблюдался из-за полного внутреннего отражения внутри опала. В результате впервые был получен полный набор экспериментальных данных, который состоит из картин дифракции на системах плоскостей (111) и ($\bar{1}11$) и спектров пропускания.

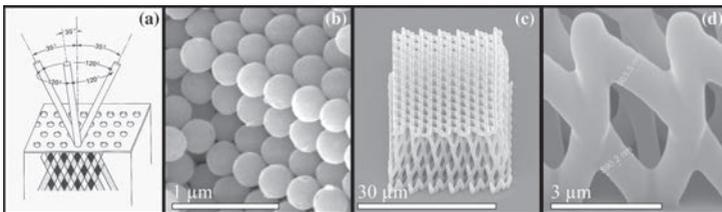


Рис. 11. (а) Структура прямого яблонювита, впервые полученная механическим сверлением [8]. (б) Синтетический опал, синтез – методом самосборки. (с) Инвертированный яблонювит, полученный методом 3D-ЛЛ в данной работе. (д) Увеличенный фрагмент структуры инвертированного яблонювита [A1].

7. Выполнены расчеты фотонной зонной структуры опалов методом плоских волн. Экспериментальные и расчетные данные полностью совпадают и однозначно свидетельствуют о режиме антипересечения дисперсионных ветвей (111) и ($\bar{1}11$) в области многоволновой брэгговской дифракции в опалах.
8. Впервые наблюдалось взаимодействие КТ с магнитными модами ММ, образованного разомкнутыми кольцевыми резонаторами. Параметры ММ были подобраны так, чтобы положение резонансов электрической и магнитной моды перекрывалось с линией ФЛ КТ. Пространственные, спектральные и временные характеристики люминесценции КТ исследовались в зависимости от поляризации, что позволило разделить каналы взаимодействия КТ с электрической и магнитной модами РКР. Установлено, что взаимодействие КТ с магнитной модой сильнее, чем с электрической.
9. Предложена модель, которая определяет параметры мод ММ в системе ММ-КТ на основе описания оптических микрорезонаторов, связанных с дипольным источником. Рассчитанные значения усиления ФЛ, времен затухания и формы линии ФЛ для системы ММ-КТ находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами для магнитной и электрической моды РКР.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях из списка ВАК:

- [A1] *И. И. Шишкин; К. Б. Самусев; М. В. Рыбин; М. Ф. Лимонов; Ю. С. Кившарь; А. Гайдукевиччуте; Р. В. Киян; Б. Н. Чичков.* Инвертированный яблоновит, изготовленный методом лазерной нанолитографии, и его фотонная структура // *Письма в ЖЭТФ*— 2012. — т. 95. — стр. 457-461.
- [A2] *И. И. Шишкин; К. Б. Самусев; М. В. Рыбин; М. Ф. Лимонов; Ю. С. Кившарь; А. Гайдукевиччуте; Р. В. Киян; Б. Н. Чичков.* Стеклообразная наноструктура, изготовленная методом лазерной нанолитографии // *ФТТ*— 2012. — т. 54. — стр. 1852-1857.
- [A3] *I. I. Shishkin; K. B. Samusev; M. V. Rybin; M. F. Limonov; Y. S. Kivshar; A. Gaidukeviciute; R. V. Kiyas, B. N. Chichkov.* Inverted Yablonovite-like 3D photonic crystals fabricated by laser nanolithography // *Proc. SPIE*— 2012. — Vol. 8425. — P. 84252C.
- [A4] *M. Decker; I. Staude; I. Shishkin; K. Samusev; P. Parkinson; V. Sreenivasan; A. Minovich; A. Miroshnichenko; A. Zuyagin; C. Jagadish; D. Neshev; Y. Kivshar.* Dual-channel spontaneous emission of quantum dots in magnetic metamaterials // *Nature Communications*— 2013. — Vol. 4. — P. 2949.
- [A5] *И. И. Шишкин; М. В. Рыбин; К. Б. Самусев; М. Ф. Лимонов; Р. В. Киян; Б. Н. Чичков; Ю. С. Кившарь; П.А. Белов.* Изготовление субмикронных структур методом трехмерной лазерной литографии // *Письма в ЖЭТФ*— 2014. — т. 99. —

стр. 614-617.

- [A6] *И. И. Шишкин; К. Б. Самусев; М. В. Рыбин; М. Ф. Лимонов; Р. В. Киян; Б. Н. Чичков; Ю. С. Кившарь; П.А. Белов.* Два режима создания трехмерных субмикронных структур методом лазерной литографии // *ФТТ*— 2014. — т. 56. — стр. 2097-2103.
- [A7] *I. I. Shishkin; M. V. Rybin; K. B. Samusev; V. G. Golubev; M. F. Limonov.* Multiple Bragg diffraction in opal-based photonic crystals: Spectral and spatial dispersion // *Phys. Rev. B*— 2014. — Vol. 89. — P. 035124.

Цитированная литература

1. *J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade.* Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. — 2nd edition. — Princeton Univ. Press, 2008. — P. 304.
2. Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder, Ed. by *M. Limonov, R. D. L. Rue.* — CRC Press, Taylor and Francis, 2012.
3. *В. Г. Веселаго.* Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // *Успехи физических наук.* — 2003. — Vol. 173, no. 7. — Pp. 790–794.
4. *В. М. Шалаев А. К. Сарычев.* Электродинамика метаматериалов. — Научный мир, 2011.
5. *В. В. Климов.* Наноплазмоника. — Физматлит, 2010.
6. *M. Farsari, B.N. Chichkov.* Materials processing: Two-photon fabrication // *Nature photonics.* — 2009. — Vol. 3, no. 8. — P. 450.
7. *M. Burns.* Automated Fabrication: Improving Productivity in Manufacturing. — Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice-Hall, Inc., 1993.
8. *E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67. — Pp. 2295 – 2298.
9. *A. V. Moroz, M. F. Limonov, M. V. Rybin, K. B. Samusev.* Multiple Bragg Diffraction in Low-Contrast Photonic Crystals Based on Synthetic Opals // *Phys. Solid State.* — 2011. — Vol. 53. — Pp. 1105–1113.