

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

На правах рукописи

Шишкин Иван Иванович

**Синтез и исследование фотонных структур и  
метаматериалов**

Специальность

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физ.-мат. наук

Лимонов Михаил Феликсович

Санкт-Петербург – 2015

# Содержание

<b>Введение</b> . . . . .	6
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	16
1.1. Трехмерная лазерная литография: результаты и перспективы	16
1.2. Многоволновая брэгговская дифракция в фотонных кристаллах на основе синтетических опалов . . . . .	24
1.3. Управление спонтанной эмиссией квантовых излучателей с помощью метаматериалов . . . . .	34
1.3.1. Метаматериалы . . . . .	34
1.3.2. Магнитный отклик разомкнутых кольцевых резонаторов . . . . .	36
1.3.3. Моды разомкнутого кольцевого резонатора . . . . .	39
1.3.4. Активные метаматериалы . . . . .	41
1.4. Постановка задачи . . . . .	43
<b>Глава 2. Метод трехмерной лазерной литографии</b> . . . . .	45
2.1. Лазерная стереолитография . . . . .	45
2.2. Двухфотонное поглощение света . . . . .	47
2.3. Метод трехмерной лазерной литографии . . . . .	50
2.3.1. Преимущества трехмерной лазерной литографии .	54
2.4. Пространственное разрешение трехмерной лазерной литографии . . . . .	56
2.4.1. Геометрические параметры вокселя . . . . .	56
2.4.2. Зависимость размеров вокселя от параметров экспозиции . . . . .	58

2.5.	Схема экспериментальной установки трехмерной лазерной литографии . . . . .	60
2.5.1.	Используемые фоторезисты . . . . .	63
2.5.2.	Подготовка образцов . . . . .	66
2.6.	Определение оптимальных параметров изготовления образцов методом трехмерной лазерной литографии . . . . .	67
2.7.	Два режима создания трехмерных субмикронных структур методом лазерной литографии . . . . .	70
2.8.	Выводы . . . . .	74

<b>Глава 3.</b>	<b>Фотонные кристаллы, изготовленные методом трехмерной лазерной литографии и их зонная структура . . . . .</b>	<b>75</b>
3.1.	“Поленница” . . . . .	75
3.1.1.	Кристаллическая решетка “поленницы” . . . . .	75
3.1.2.	Синтез фотонных кристаллов “поленница” . . . . .	77
3.1.3.	Фотонная зонная структура “поленницы” . . . . .	77
3.1.4.	Зависимость фотонной зонной структуры “поленницы” от фактора заполнения . . . . .	79
3.2.	Инвертированный яблоновит . . . . .	81
3.2.1.	Изготовление кристаллов инвертированного яблоновита методом растрового сканирования . . . . .	82
3.2.2.	Изготовление кристаллов инвертированного яблоновита методом векторного сканирования . . . . .	83
3.2.3.	Фотонная зонная структура кристаллов инвертированного яблоновита . . . . .	85
3.2.4.	Инвертированный яблоновит со сверхструктурой . . . . .	88
3.3.	Выводы . . . . .	90

<b>Глава 4. Многоволновая брэгговская дифракция в фотонных кристаллах на основе синтетических опалов . . . . .</b>	<b>94</b>
4.1. Экспериментальная установка и исследуемые образцы синтетических опалов . . . . .	96
4.2. Картины многоволновой дифракции и спектры пропускания синтетических опалов . . . . .	102
4.2.1. Дифракция на системе плоскостей ( $\bar{1}11$ ) . . . . .	103
4.2.2. Анализ экспериментальных данных: дифракционные рефлексы и спектры пропускания . . . . .	106
4.3. Обсуждение экспериментальных и теоретических результатов . . . . .	111
4.4. Выводы . . . . .	113
<b>Глава 5. Магнитный и электрический каналы спонтанного излучения в структуре квантовые точки – метаматериал . . .</b>	<b>115</b>
5.1. Экспериментальные методики и оборудование . . . . .	116
5.1.1. Подготовка образцов . . . . .	116
5.1.2. Конфокальная микроскопия . . . . .	118
5.1.3. Установка для измерения времен затухания люминесценции . . . . .	120
5.2. Собственные моды разомкнутых кольцевых резонаторов .	121
5.3. Фотолюминесценция в системе квантовые точки-метаматериал . . . . .	125
5.4. Аналитическая модель взаимодействия в системе квантовые точки - метаматериал . . . . .	131
5.5. Обсуждение полученных результатов . . . . .	136
5.6. Выводы . . . . .	138

<b>Заключение</b> . . . . .	140
<b>Приложение А. Расчет многоволновой брэгговской дифракции</b>	
<b>в опалах методом плоских волн.</b> . . . . .	145
А.1. Теоретический расчет фотонных запрещенных зон . . . . .	145
А.1.1. Общий подход . . . . .	146
А.2. Метод плоских волн . . . . .	147
А.3. Коэффициенты пропускания и отражения . . . . .	151
<b>Приложение Б. Модельное описание люминесценции в системе</b>	
<b>метаматериал-квантовые точки.</b> . . . . .	153
<b>Литература</b> . . . . .	158

# Введение

Синтез, экспериментальные и теоретические исследования фотонных кристаллов (ФК) и метаматериалов (ММ) в последнее время находятся в центре внимания исследователей. Основным интересом 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 [1–4]. Такие понятия, как “зонная структура”, “локализация”, “сверхрешетка”, “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 [5–8]. Для достижения таких 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 таких ММ является одной из главных задач нанооптики [9, 10].

Среди применений ММ перечислим возможности делать объекты невидимыми в определенном диапазоне длин волн, необычными способами управлять распространением света, в том числе 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 проницаемости. Чтобы убедиться в стремительном росте интереса исследователей к проблеме синтеза и исследования ММ достаточно обратиться к данным портала Web of Science: за последние 10 лет количество публикаций по теме «метаматериалы» возросло практически с нуля до более чем 1000 публикаций в год, а количество ссылок – до 20 тысяч в год.

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 создание и освоение технологий, позволяющих создавать трехмерные (3D) нано- и микро- материалы 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, основаны 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” [11]. 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- образцы 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 значительно меньше размеров сфокусированного лазерного пучка.

Технология 3D-ЛЛ получает все большее распространение за рубежом и применяется для создания объектов, которые используются в самых разных областях человеческой деятельности (рис. 1).

К большому сожалению, в настоящее время технология 3D лазерной литографии в России практически не применяется. Насколько нам известно, единственными русскоязычными публикациями, посвященными использованию 3D лазерной литографии, являются наши статьи, опубликованные на основании результатов, полученных в данной работе [18–22].



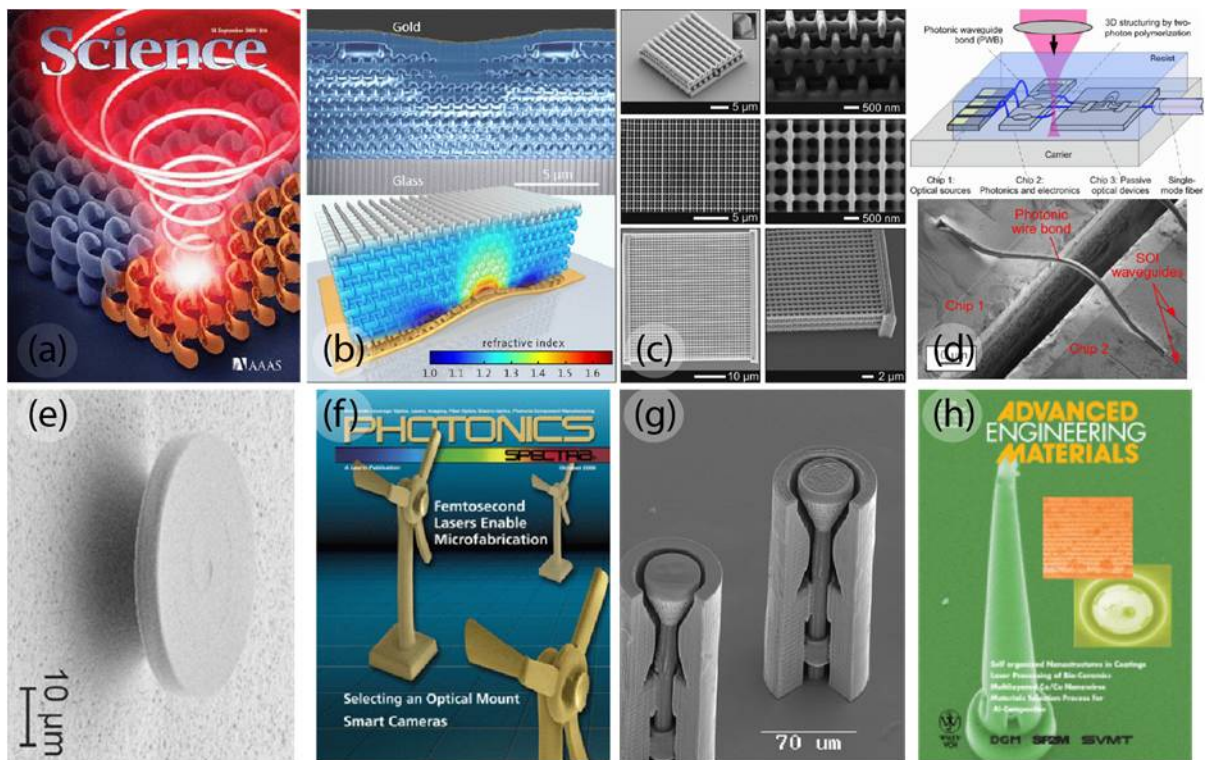


Рис. 1. Примеры микро- и нано- объектов, изготовленных методом 3D лазерной литографии. (a) фотонный кристалл, образованный спиральными элементами [12], (b) фотонная структура для маскировки объектов [13], (c) фотонные кристаллы [14], (d) оптический волновод для соединения интегральных чипов [15], (e) микрорезонатор с высокой добротностью [16], (f) микромеханический прибор (Б.Н. Чичков, LZH), (g) биосовместимый микроклапан для имплантации [11], (h) микроигла для трансдермальной доставки лекарств [17]

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 наноструктурированные образцы, обладающие уникальными физическими свойствами, а именно:

1. Фотонные структуры (кристаллические и стеклообразные), изготовленные методом трехмерной лазерной литографии.

2. Пленки синтетических опалов  $\alpha\text{-SiO}_2$  – признанного модельного объекта для изучения электромагнитных свойств 3D ФК в видимом спектральном диапазоне.
3. Структуры ММ, образованные разомкнутыми кольцевыми резонаторами с нанесенными на него квантовыми точками (CdSeTe/ZnS).

Перечислим основные цели и задачи диссертационной работы.

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 гранецентрированной кубической решеткой.
3. Экспериментальное и теоретическое изучение многоволновой брэгговской дифракции в ФК на основе синтетических опалов  $\alpha\text{-SiO}_2$ .
4. Исследование электромагнитных взаимодействий в системе метаматериал-квантовые точки (CdSeTe/ZnS) на основе анализа поляризационных зависимостей пространственных, спектральных и временных характеристик люминесценции квантовых точек.

**Достоверность и надежность** 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. Использованием 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.

**Научная новизна** определяется тем, что в работе впервые созданы кристаллы инвертированного яблонювита с фотонными стоп-зонами в инфракрасной области спектра, впервые методом 3D-ЛЛ синтезирована фотонная структура, у которой на упорядоченный каркас наложена неупорядоченная сверхструктура. Была создана 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 бóльшее значение усиления люминесценции квантовых точек обеспечивает магнитная мода разомкнутых кольцевых резонаторов, а не электрическая, как считалось ранее.

**Практическая и научная значимость** 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  $\sim 300$  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 яблонювита 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 сложной архитектуры – 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  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

4. В спектрах отражения от системы 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  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, 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.

**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.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК и 1 статья в материалах международных конференций.

**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); PIERS (Taipei, Taiwan, 2013); META'13 (Sharaj, United Arab Emirates, 2013); Metamaterials (Bordeaux, France, 2013); «Annual international conference: Days on Diffraction» (С.-Петербург, 2013, 2014) и обсуждались на научных семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Университете ИТМО.

Работа И.И. Шишкина «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. <http://www.ioffe.ru/index.php?row=16&subrow=4>

И.И.Шишкин в составе авторского коллектива в 2014 г. был удостоен премии ФТИ им. А.Ф. Иоффе за работу «Резонансные эффекты в электромагнитных спектрах фотонных структур». <http://www.ioffe.ru/index.php?row=16&subrow=2>

**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.

В **первой главе** представлен краткий обзор литературы. Во **второй главе** описана история возникновения метода 3D-ЛЛ и те физические принципы, на которых он основан. Детально описана установка 3D-ЛЛ, излагается методика определения оптимальных рабочих параметров, представлены изображения тестовых микро-структур, полученных в процессе отработки режимов работы литографа. В **третьей главе** приводятся результаты работы на установке 3D-ЛЛ. Приводятся полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения

изготовленных ФК со структурой “поленницы” и инвертированного яблонювита, а также стеклообразных фотонных материалов, основу которых составляет структура инвертированного яблонювита с наложенной неупорядоченной сверхструктурой. Представлены результаты расчетов фотонной зонной структуры синтезированных материалов, которые сравниваются с фотонной зонной структурой синтетических опалов. **Четвертая глава** посвящена результатам экспериментального исследования многоволновой брэгговской дифракции в ФК на основе синтетических опалов. Описана созданная экспериментальная установка, благодаря которой удалось получить полную картину этого эффекта. Приведены результаты измерения спектров пропускания и картин дифракции. Экспериментальные данные сравниваются с результатами расчетов, выполненных методом плоских волн. **В пятой главе** представлены результаты исследования электромагнитных взаимодействий в системе метаматериал - квантовые точки. Описаны различные экспериментальные методики, использованные в работе, а также сами образцы, созданные в Австралийском Национальном Университете. Проанализирован набор собственных мод разомкнутых кольцевых резонаторов, образующих ММ, и спектры люминесценции квантовых точек. Основное внимание уделено поляризационным зависимостям спектров люминесценции, которые позволили определить соотношение магнитной и электрической компоненты в спектрах люминесценции. **Приложения** посвящены описанию метода плоских волн и расчетов многоволновой брэгговской дифракции в опалах (Приложение 1), а также аналитической модели, описывающей структуру метаматериал-квантовые точки как систему связанных осцилляторов (Приложение 2).

# Глава 1

## Обзор литературы

### 1.1. Трехмерная лазерная литография: результаты и перспективы

Создание микро- и нано- объектов произвольной формы представляет собой сложную технологическую задачу, особенно при формировании трехмерных пространственно-упорядоченных массивов. Структуры, создаваемые хорошо известными методами самоорганизации и самосборки, характеризуются, как правило, значительным количеством неустраняемых ростовых дефектов, таких, например, как двойникование в коллоидных ФК. Задачу создания объектов самой различной архитектуры – от идеально упорядоченных массивов наночастиц различной размерности до кристаллов с дефектами или полностью неупорядоченных структур позволяет решить недавно разработанный метод 3D-ЛЛ который в иностранной литературе принято называть *direct laser writing* [11, 23]. Этот метод основан на эффекте двухфотонного процесса полимеризации фоточувствительного материала в фокусе лазерного луча. Компьютерное управление сканированием фокуса луча в объеме фоточувствительного материала позволяет формировать нано- и микрочастицы, а также двумерные и трехмерные наноструктурированные материалы любой формы при минимальном латеральном размере порядка 100 нм. Возможность произвольного варьирования формы микро- и наночастиц и их взаимного расположения в пространстве открывает уникальные перспективы для



создания, исследования и теоретического описания самых различных материалов, экспериментального изучения природы наноразмерных эффектов, фотонных свойств идеально упорядоченных ФК и микроструктур с внедренными дефектами.

В Главе 2 будет дана историческая справка о предпосылках возникновения технологии 3D-ЛЛ, описана сама методика и установка, которая использовалась в этой работе. В данном параграфе мы кратко опишем области применения 3D-ЛЛ и проиллюстрируем это описание конкретными примерами. Структуры, созданные методом 3D-ЛЛ, представлены также на рис. 1 во введении. Основываясь на литературных данных, можно выделить четыре основные области применения технологии 3D-ЛЛ:

1. Фотоника, создание фотонных кристаллов и метаматериалов.
2. Микромеханика и микрофлюидика (капиллярные явления).
3. Медицина и биология.
4. Демонстрационные объекты.

На данный момент технология 3D-ЛЛ наиболее широко применяется для изготовления различных фотонных структур, в первую очередь – трехмерных ФК. Технология 3D-ЛЛ позволяет получать уникальные образцы с микро- и нано- размерами, которые невозможно получить используя другие технологии. Характерным примером таких ФК являются хиральные структуры, СЭМ- изображения которых представлены на рис. 1.1 и 1.2. Отметим, что на рис. 1.1(с) изображен еще более сложный объект – хиральный ФК с двумя Г-образными волноводами, созданными

в кристалле удалением части спиралей. На рис. 1.3 приведены СЭМ-изображения различных элементов, которые могут быть использованы в нанофотонике.

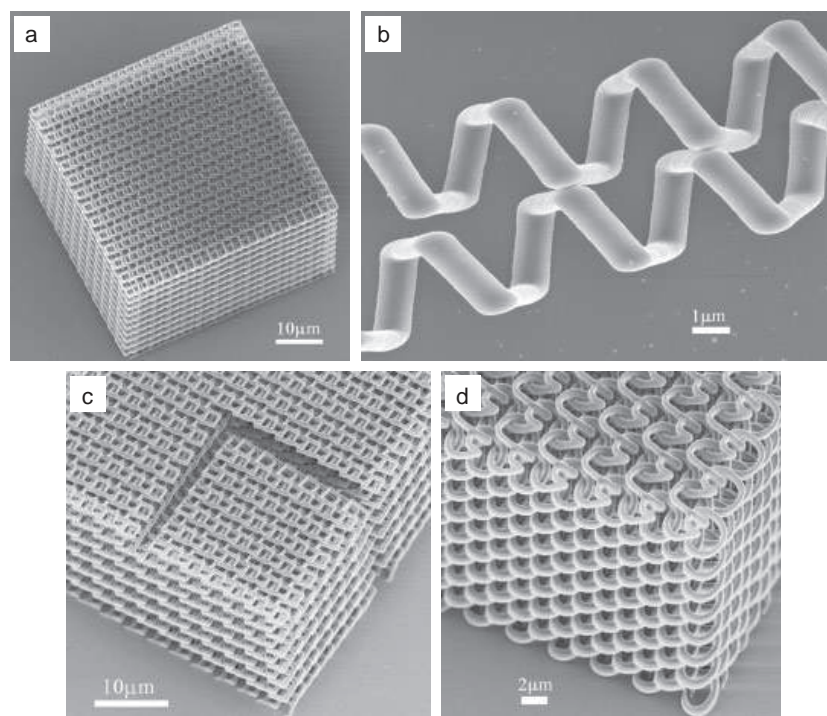


Рис. 1.1. СЭМ-изображения спиральных ФК, созданных методом 3D-ЛЛ. (а) Кристалл с размерами  $1.8 \times 2.7 \times 3.04 \text{ мкм}^3$ . (b) отдельная спираль, образующая кристалл. (с) ФК с двумя Г-образными волноводами, которые образованы на стенках кристалла благодаря отсутствию спиралей. (d) ФК с фазовым сдвигом в  $180^\circ$  между соседними спиральями [24].

На рис. 1.4, 1.5, 1.6 приведены примеры различных функциональных микро-структур, созданных методом 3D-ЛЛ. Среди них отметим ветряную микро-мельницу с вращающимися крыльями и микротурбину с вращающимся ротором.

На рис. 1.7, 1.8, 1.9 представлены биосовместимые микрокомпоненты для применения в медицине, среди которых микроиглы для доставки лекарств, которые в силу своей малости не причиняют боль и не разрушают кожный покров и микро-клапан для имплантации в вену. Эти

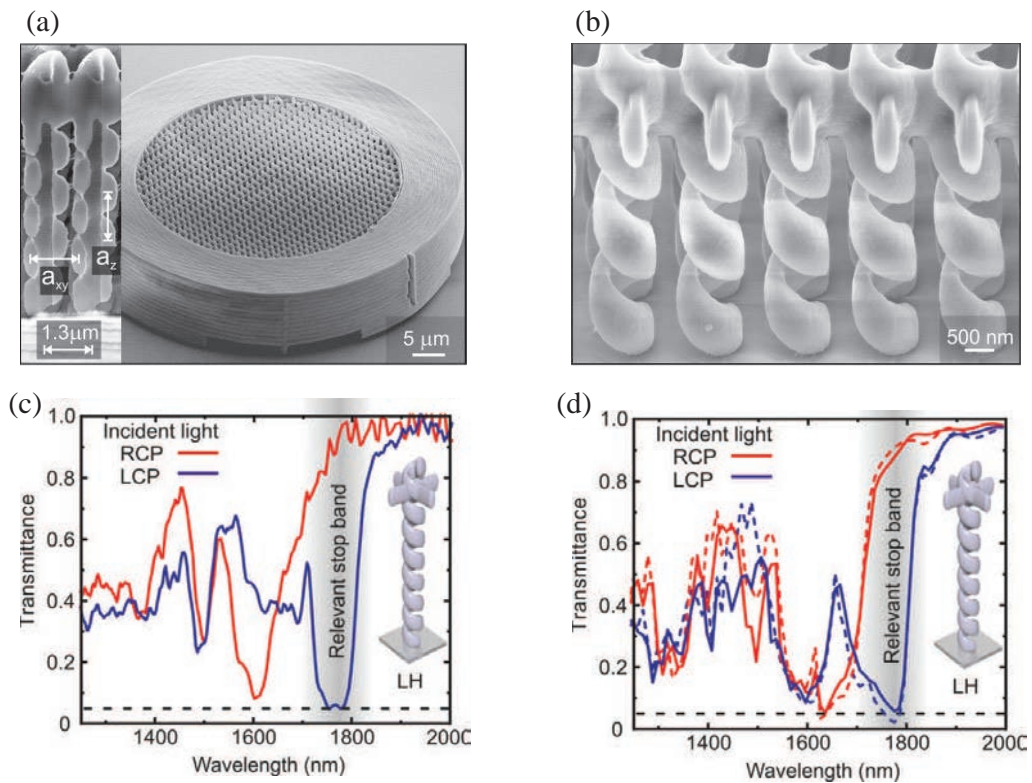


Рис. 1.2. (а, б) СЭМ-изображения спиральных ФК, созданных методом 3D-ЛЛ. (с) Экспериментальные и (д) расчетные спектры пропускания, демонстрирующие наличие фотонной стоп-зоны. [25]

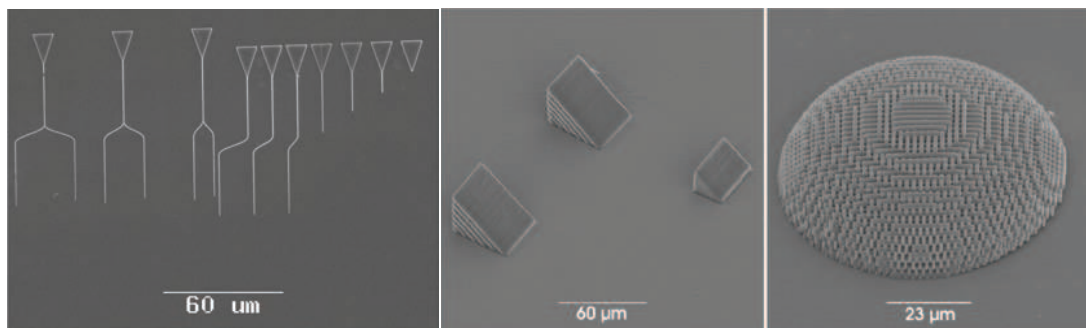


Рис. 1.3. Микро-элементы оптических систем, созданных методом 3D-ЛЛ [26, 27]

разработки могут стать основой нового поколения медицинской микро-аппаратуры.

На рис. 1.10, 1.11 представлены СЭМ-изображения двух демонстрационных микрофигур сложной формы. Оценивая перспективы практического применения 3D-ЛЛ, следует отметить, что в эпоху глобальной миниатюризации различного оборудования уникальные возможности этой

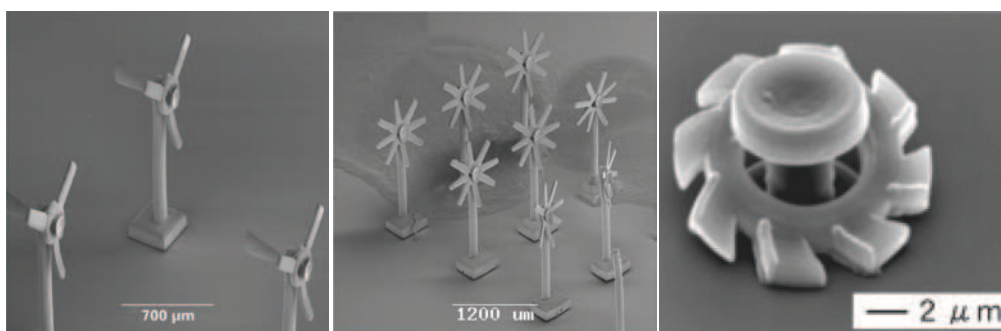


Рис. 1.4. На левой и центральной панелях приведены СЭМ-изображения микро-механических приборов – ветряных мельниц, созданных методом 3D-ЛЛ [26]. На правой панели приведено СЭМ-изображение микро-турбины [28]

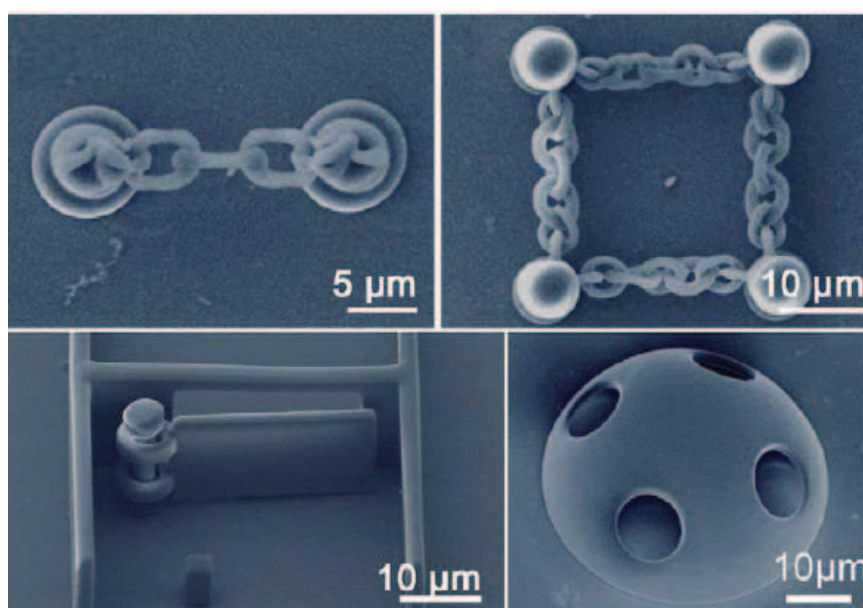


Рис. 1.5. Примеры различных механических микро-структур, созданных методом 3D-ЛЛ. [29]

технологии по созданию микрообъектов произвольной формы должны сыграть важную роль в самых различных областях человеческой деятельности.

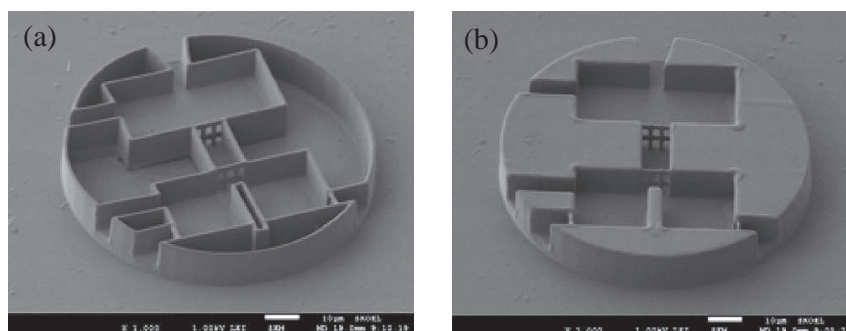


Рис. 1.6. Устройство для микрофлюидики, созданное методом 3D-ЛЛ ((a) - только контур устройства, (b) - контур с заполнением неиспользуемого объема полимеризованным фоторезистом) [29]

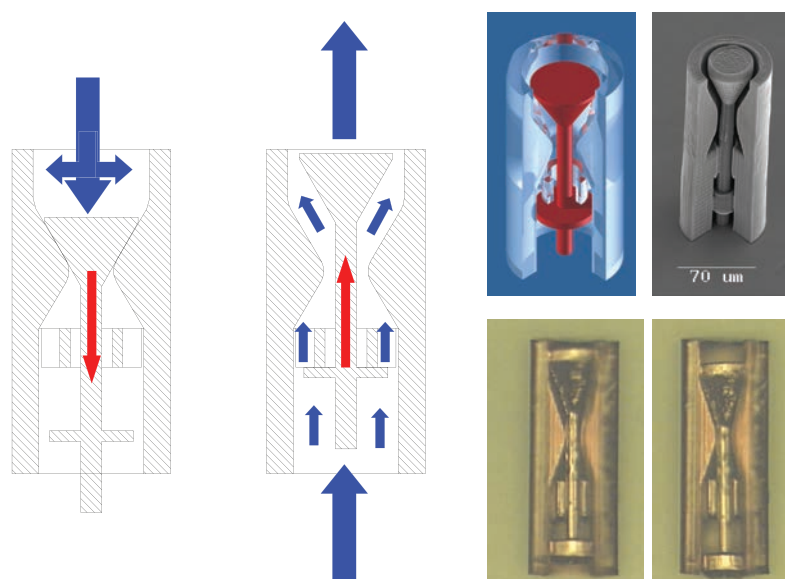


Рис. 1.7. Схема работы микро-клапана [30].

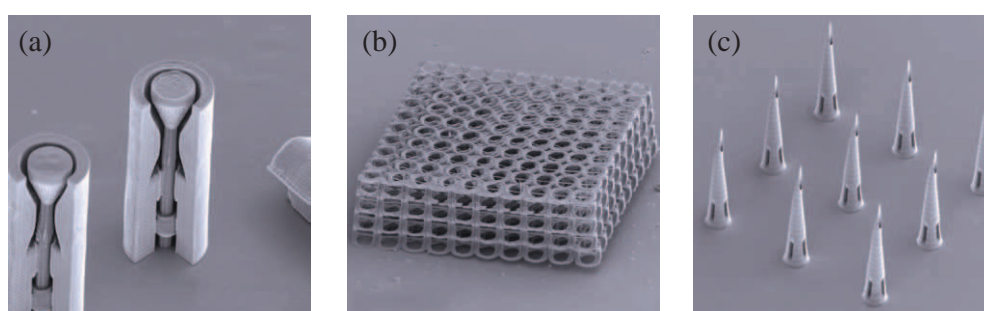


Рис. 1.8. СЭМ-изображения компонентов, созданных 3D-ЛЛ для биологических приложений. (a) - микроклапан для имплантации в кровеносный сосуд. (b) Полимерный каркас для роста клеток. (c) Микориглы для трансдермальной доставки лекарств [11, 30].



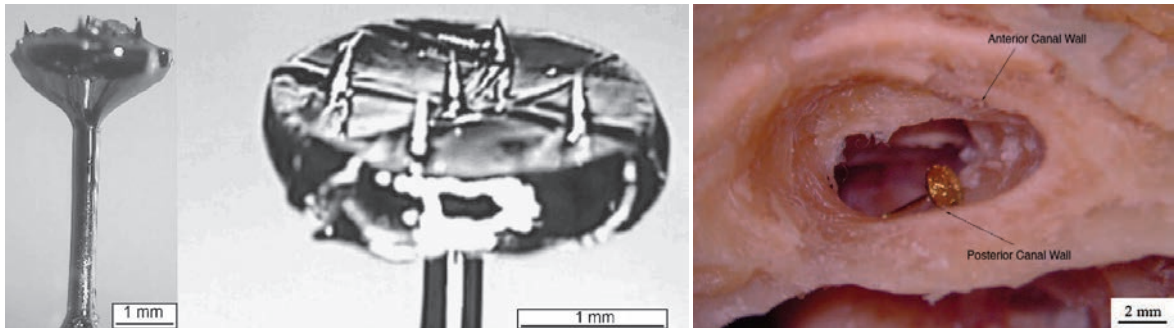


Рис. 1.9. Биосовместимый протез для восстановления слуха, имплантируемый в ухо [31].

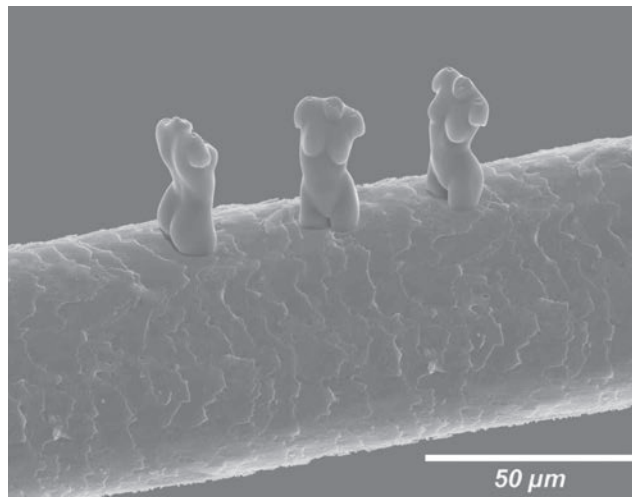


Рис. 1.10. СЭМ-изображения фигурок Венеры на человеческом волосе [32].

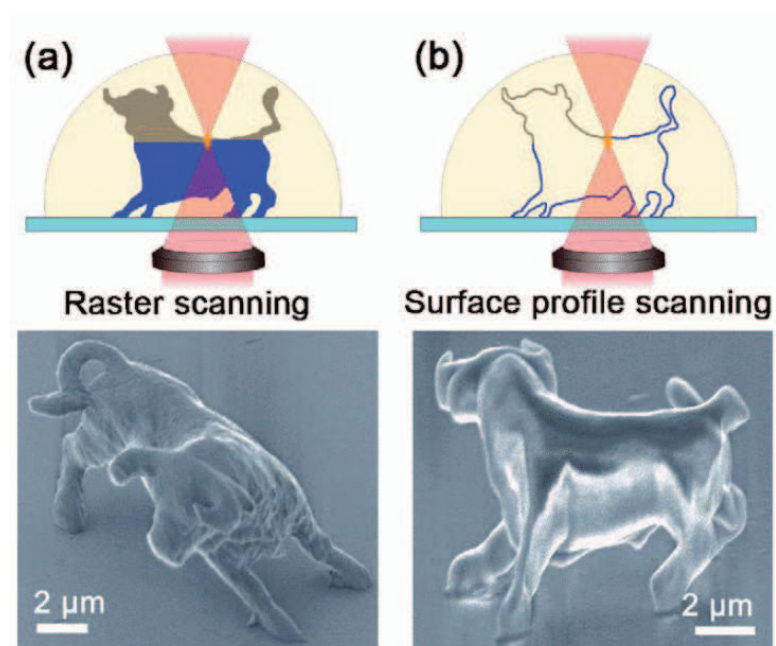


Рис. 1.11. Схема и СЭМ-изображение демонстрационной фигуры – быка. На изготовление фигуры методом растрового сканирования (a) было потрачено 180 минут, на изготовление путем полимеризации поверхности (surface - profile scanning) (b) потребовалось всего 13 мин [33].

## 1.2. Многоволновая брэгговская дифракция в фотонных кристаллах на основе синтетических опалов

В случае брэгговской дифракции света на системе кристаллографических плоскостей ФК волновые вектора падающего светового пучка  $\mathbf{k}$ , рассеянного светового пучка  $\mathbf{k}'$  и вектора обратной решетки  $\mathbf{G}$  (который однозначно определяется системой рассеивающих плоскостей, т.е. соответствующими индексами Миллера) связаны между собой следующим образом (соотношения Лауэ):

$$\mathbf{k}'_{(hkl)} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}, |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'_{(hkl)}| \quad (1.1)$$

Это отношение отражают законы сохранения импульса и энергии (случай упругого рассеяния) для светового пучка. Его можно переписать также в виде:

$$\mathbf{G}^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = 0, \quad (1.2)$$

который может быть преобразован к формуле Брэгга:

$$\lambda_B = \frac{2}{m} d n \cos\theta, \quad (1.3)$$

где  $\lambda_B$  - брэгговская длина волны, которая соответствует отражению света от системы плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d$ ;  $n$  - эффективный показатель преломления;  $\theta$  - угол между нормалью к системе плоскостей и направлением падающего луча;  $m$  - целое число, определяющее порядок дифракции.

Среди различных проявлений брэгговской дифракции особый интерес вызывает специфический случай — так называемая многоволновая брэгговская дифракция (МБД), которая наблюдается тогда, когда соотношения Лауэ выполняются одновременно для двух (или более) систем



кристаллографических плоскостей с различными индексами Миллера, например  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$ :

$$\begin{cases} \mathbf{k}'_{(h_1k_1l_1)} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{(h_1k_1l_1)}, |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'_{(h_1k_1l_1)}| \\ \mathbf{k}'_{(h_2k_2l_2)} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{(h_2k_2l_2)}, |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'_{(h_2k_2l_2)}| \end{cases} \quad (1.4)$$

В данной работе эффекты, связанные с МБД, изучались на синтетических опалах. Опалы являются самоорганизующимися структурами, которые образуют уникальный класс трехмерных ФК для видимого и инфракрасного диапазона электромагнитных волн. Опалы состоят из квазисферических частиц диоксида кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, размер частиц в различных образцах может варьироваться в пределах 200–1000 нм.

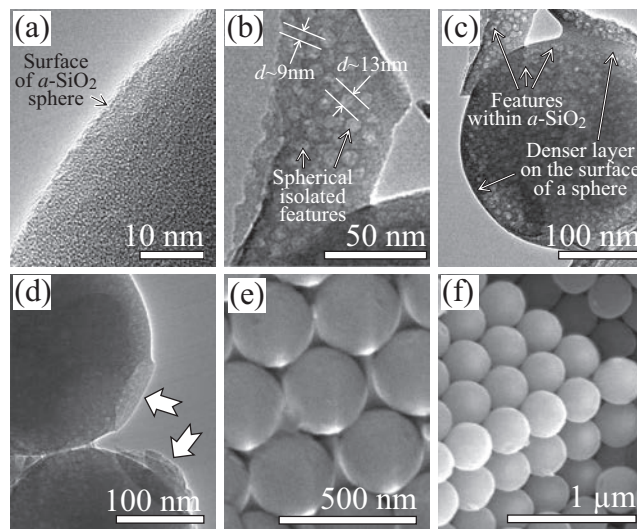


Рис. 1.12. Изображения опалов и образующих их частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, полученные методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Изображения получены Г. Юшиным (Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA).

Начало исследований ФК на основе синтетических опалов было положено в работе [34], в которой авторы – сотрудники ФТИ им. А.Ф. Иоффе - впервые описали фотонные свойства синтетических опалов. Выделим наиболее важные результаты, полученные при исследовании структурных и оптических свойств опалов. Методами SEM и ТЕМ были

получены высококонтрастные изображения опалов (рис. 1.12), обработка которых принесла подробную информацию о ростовых особенностях структуры, а также о самих частицах  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> – об их неоднородности и об эффектах спекания [35, 36]. Впервые было выполнено детальное исследование статистических характеристик ансамбля частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в синтетических опалах [37]. В большинстве работ, посвященных изучению синтетических опалов, рассматривают модельную структуру, состоящую из идеальных недеформированных шаров  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, которые находятся в точечном контакте друг с другом и образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. В такой идеальной ГЦК решетке шары занимают 74% объема образца, а остальные 26% приходятся на долю пустот [4]. Однако частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> имеют определенный разброс по размерам и по диэлектрической проницаемости. Для вычисления статистических параметров был разработан оригинальный алгоритм, позволяющий независимо определять диаметр каждой частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и координаты ее центра. В результате проведенной обработки изображений были определены основные статистические параметры исследуемых образцов: средний диаметр частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, полуширина контура распределения, среднее расстояние между центрами соседних частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, средняя величина их спекания [37].

Брэгговская дифракция света была исследована экспериментально и теоретически на объемных образцах синтетических опалов и тонких опаловых пленках [38–43], а также на коллоидных кристаллах [44–46]. Случай нелинейной дифракции на системе Si-SiO<sub>2</sub> рассматривался в работе [47].

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе для изучения брэгговской дифракции света на образцах опалов была разработана оригинальная методика [38, 48],

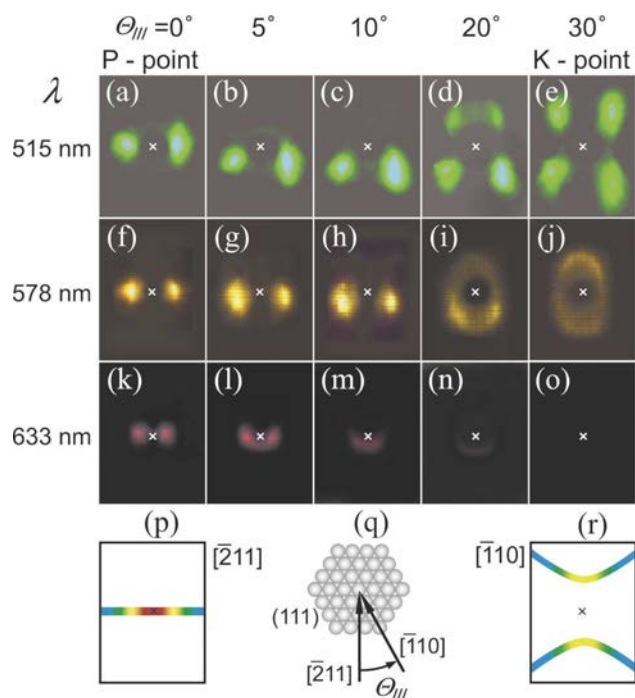


Рис. 1.13. Картины дифракции света на образце синтетического опала при изменении ориентации образца относительно падающего луча  $[\bar{2}11] \rightarrow [\bar{1}10]$  для трех длин волн лазерного излучения: 515, 578 и 633 нм. Расчет положения дифракционных пятен на экране для геометрии рассеяния  $[\bar{2}11]$  на панели (p) и  $[\bar{1}10]$  на панели (r). (q) – геометрия эксперимента: направление падающего пучка относительно ростового слоя (111) [38].

а также развита теория, описывающая брэгговскую дифракцию на трехмерной решетке ФК [49]. Картины трехмерной брэгговской дифракции изучались в различных геометриях рассеяния при освещении образцов опала белым либо поляризованным монохроматическим светом. Теория дифракции света в опалах позволила объяснить все наблюдавшиеся особенности, в том числе наличие красной границы дифракции и ее ориентационную зависимость; спектральный состав и угловые характеристики дифракционных рефлексов; связь наблюдавшихся рефлексов со слоями  $\{111\}$  двойникованной ГЦК-структуры. Кроме оптической дифракции на опалах была исследована малоугловая рентгеновская дифракция [50–52].

Следующим этапом дифракционных исследований можно считать экспериментальное исследование двумерной дифракции на тонких опаловых пленках и изучение перехода от двумерной к трехмерной брэгговской дифракции при увеличении толщины образца опала [53].

Для определения фотонной зонной структуры опалов в широком спектральном интервале было проведено исследование высокоиндексных  $(hkl)$  стоп-зон. Теоретически дисперсионные зависимости  $(hkl)$  стоп-зон определялись из уравнения Лауэ, которое было преобразовано к формуле Брэгга для ГЦК решетки. В результате измерения спектров пропускания и сравнения результатов обработки с расчетными зависимостями были однозначно интерпретированы полосы, соответствующие стоп-зонам семейств  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{311\}$ ,  $\{222\}$ ,  $\{400\}$ ,  $\{331\}$ ,  $\{333\}$  [54] (рис. 1.14). Была разработана теория, основанная на анализе фактора рассеяния и описывающая многокомпонентные ФК, в которых, в отличие от двухкомпонентных ФК, возможно селективное выключение конкретной  $(hkl)$  стоп-зоны путем выбора значения диэлектрической проницаемости одной из компонент (например, заполнителя в опалах). Картина выключения стоп-зон имеет квазипериодический характер с резонансными особенностями в зависимости от длины вектора обратной решетки. В упорядоченной структуре вне резонанса любая  $(hkl)$  стоп-зона может быть селективно выключена, а при резонансе выключение невозможно [36].

В работе [35] был обнаружен резонанс Фано [55] между рассеянием Ми, обусловленным неоднородностью частиц и брэгговским рассеянием. Резонанс приводит к перевороту брэгговской линии в спектрах пропускания и превращению линии брэгговского отражения в линию усиленного брэгговского пропускания.

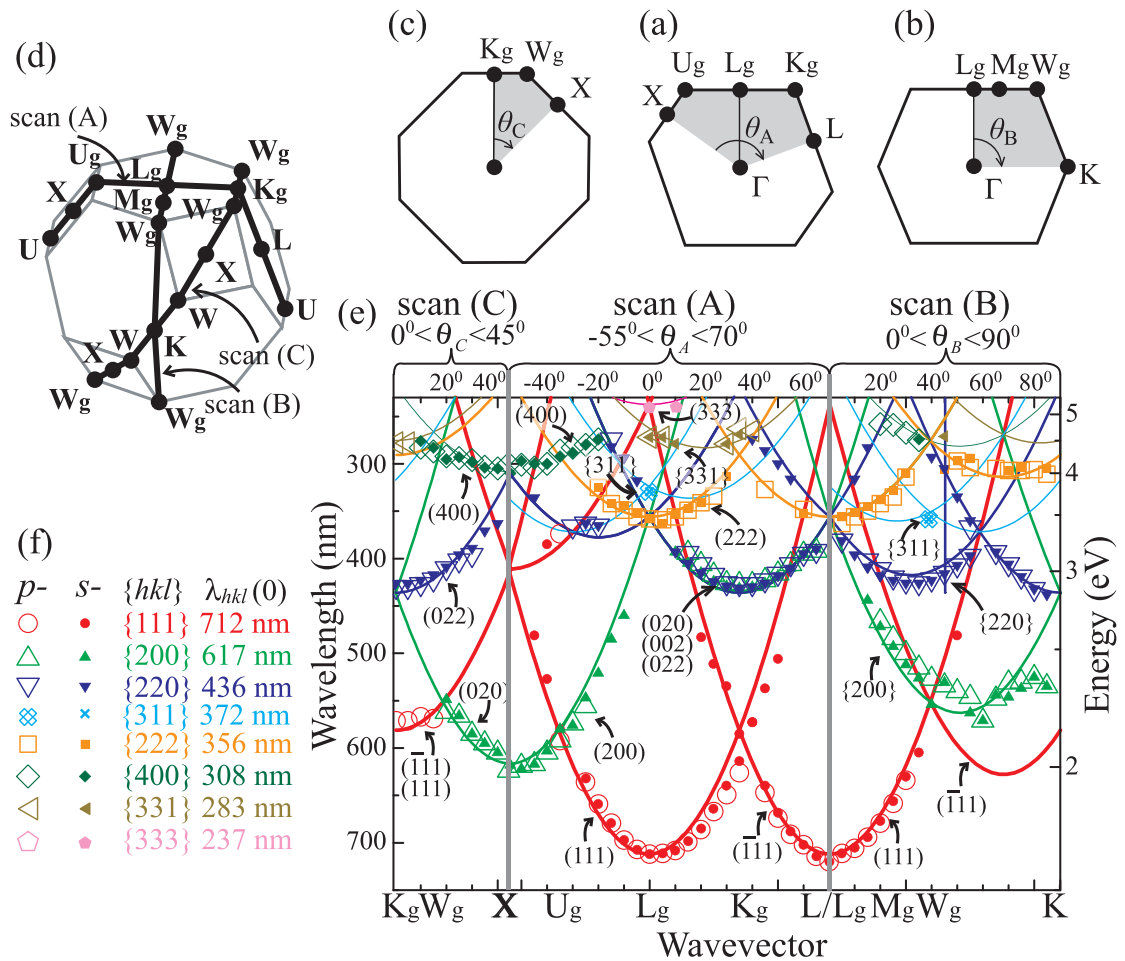


Рис. 1.14. Три сечения зоны Бриллюэна ГЦК решетки плоскостями сканирования А (а), В (b), и С (с). (d) Зона Бриллюэна ГЦК решетки с тремя путями сканирования (А), (В) и (С). (e) Фотонная зонная структура низкоконтрастного ФК, обладающего ГЦК решеткой, в том числе – синтетического опала. Непрерывные кривые – теоретические зависимости брэгговских длин волн от угла падения на  $(hkl)$  плоскости ГЦК решетки. Зависимости рассчитаны из уравнения 1.5 для трех путей сканирования. Символы – экспериментальные значения, полученные из спектров пропускания опалов для  $p$ - и  $s$ -поляризаций (f). Рисунок основан на рис. 1 из статьи [54].

На рис. 1.14 приведена дисперсия фотонных стоп-зон, рассчитанная для структуры опала в брэгговском приближении [54]. Расчет зависимости брэгговской длины волны, измеряемой в вакууме, от угла падения

$\theta_{(hkl)}$  светового пучка на систему плоскостей  $(hkl)$  производился по формуле:

$$\lambda_{hkl}(\theta_{hkl}) = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_{av}} \left( \frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} |\cos\theta_{hkl}|, \quad (1.5)$$

где  $d_{111}$  – расстояние между соседними плоскостями (111),  $d_{111} = \sqrt{2/3}D = 286$  нм (диаметр квазисферических частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>  $D = 350$  нм),  $\varepsilon_{av} = 0.74\varepsilon_{\alpha\text{-SiO}_2} + 0.26\varepsilon_{filler}$  – средняя диэлектрическая постоянная fcc-структуры опал-заполнитель, в расчете использовались значения  $\varepsilon_{\alpha\text{-SiO}_2} = 2.07$  и  $\varepsilon_{filler} = 1$  для воздуха.

Из рис. 1.14 видно, что имеются многочисленные точки пересечения двух и более дисперсионных кривых, соответствующих разным системам плоскостей  $(hkl)$ . Каждая такая точка определяет условия МБД. Например, в  $K_g$ -точке зоны Бриллюэна пересекаются дисперсионные кривые, соответствующие стоп-зонам (111) и  $(\bar{1}11)$ , в  $U_g$ -точке – (111) и (200), в  $L_g$ -точке – (222), (200), (020), (002), (022) и т.д.

Впервые явление МБД в ФК наблюдали Н.М. van Driel и W.L.Vos на высококонтрастных инвертированных опалоподобных структурах (с матрицей из TiO<sub>2</sub>) в работе [56], где были исследованы спектры зеркального отражения в зависимости от относительной ориентации образца и падающего луча (рис. 1.15). При этом фиксировалась плоскость падения, определённая относительно системы ростовых плоскостей (111). Угол падения  $\theta_{111}$  отсчитывался от направления роста кристалла, которое совпадает с направлением  $\Gamma \rightarrow L_g$ . При малых углах наблюдается один пик, частотное положение максимума которого соответствует брэгговскому отражению от систем плоскостей (111). При увеличении угла  $\theta_{111}$  и приближении к области МБД, то есть к точке  $K$  зоны Бриллюэна, возникала дублетная структура. На рис. 1.16 показана зависимость

положения максимумов пиков от угла падения. Видна аномалия в области углов  $\sim 40^\circ$ , где положения максимумов перестают удовлетворять условию Брэгга.

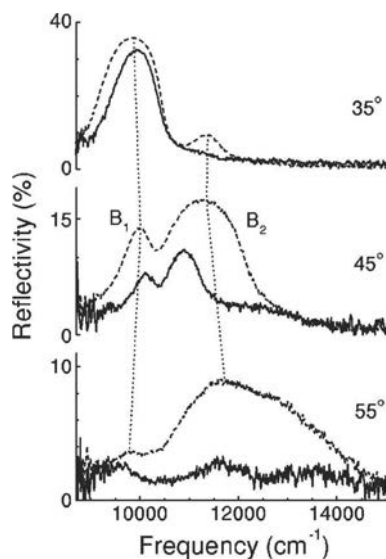


Рис. 1.15. Спектры брэгговского отражения света инвертированного опала при углах падения  $35^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $55^\circ$  для  $s$ - (пунктирные кривые) и  $p$ -поляризаций (сплошные кривые). Вертикальные пунктирные кривые соединяют положения максимумов в  $s$ -поляризации. (Рис. 2 из работы [56])

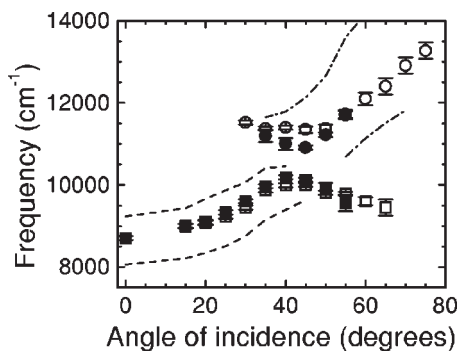


Рис. 1.16. Положения максимумов брэгговских пиков в зависимости от угла падения. Открытые символы –  $s$ -поляризация. Заштрихованные символы –  $p$ -поляризация. Штрих-пунктирная линия обозначает полуширины пиков для  $s$ -поляризации (Рис.3 из работы [56]))

После этой публикации был выполнен ряд работ, посвящённых исследованию спектров отражения в опалоподобных ФК, в том числе – с

целью изучения МБД. В работах [40, 57] были исследованы спектры отражения опалов с полимерными шарами. В работах [58, 59] исследовались спектры отражения чистых опалов, композитов опал-полупроводник (нитрид галлия и фосфид галлия) и инвертированных опалов с полупроводниковой матрицей. В работе [60] были измерены и обработаны спектры пропускания опалов. В работах [61, 62] теоретически анализировалась МБД, изучалась форма спектров отражения, а также экспериментально исследовались спектры отражения в области МБД.

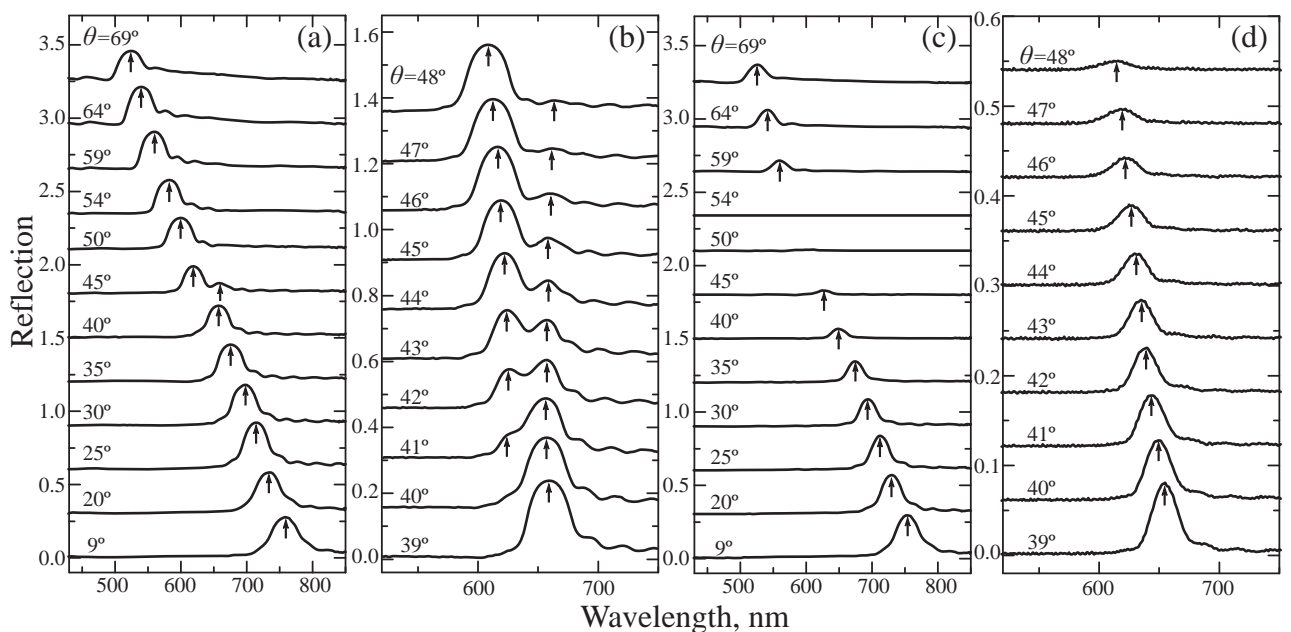


Рис. 1.17. Спектры зеркального отражения опаловой пленки с диаметром сфер  $D = 350$  нм: (а) s-поляризация падающего света, широкая область сканирования ЗБ по пути  $L_g \rightarrow K_g \rightarrow L$ ; (б) s-поляризация, область МБД, спектры измерены с малым шагом по углу  $\theta \sim 1^\circ$ ; (с) р-поляризация падающего света, широкая область сканирования ЗБ по пути  $L_g \rightarrow K_g \rightarrow L$ ; (д) р-поляризация, область МБД, спектры измерены малым шагом по углу  $\theta \sim 1^\circ$ . Спектры смещены по вертикальной оси, спектральное положение полос отражения отмечено стрелками. Рисунок из статьи [63]

Остановимся подробнее на результатах работы [63], в которой экспериментально и теоретически исследовано явление МБД в спектрах пропускания и отражения синтетических опалов. В этой работе были



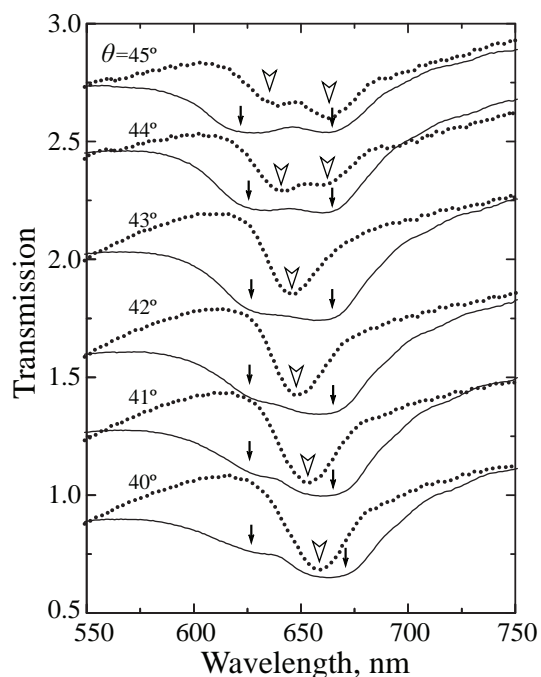


Рис. 1.18. Спектры пропускания опаловой пленки с диаметром сфер  $D = 350$  нм в области МБД: s-поляризации (сплошные линии), r-поляризации (пунктирные линии). Спектральное положение полос «непропускания» отмечено стрелками: узкими в s-поляризации, широкими в r-поляризации. Спектры в r-поляризации домножены на коэффициент 4. Для наглядности все спектры смещены по вертикальной оси. Рисунок из статьи [63]

выполнены поляризационные исследования и установлена сильная анизотропия между спектрами в s- и r-поляризациях, которая связана с эффектом Брюстера, т.е. с подавлением интенсивности отраженных полос в r-поляризации при определенных углах падения. В то же время в s-поляризации в области МБД наблюдалась дублетная структура спектров зеркального отражения (рис.1.17) и пропускания (рис.1.18). Однако следует отметить, что полная картина МБД экспериментально так и не наблюдалась. Это связано с тем, что все перечисленные работы в той или иной степени сводились к повторению экспериментов Н.М. van Driel и W.L.Vos [56]: проводились эксперименты по изучению зеркального отражения света от одной системы плоскостей, а именно – от ростовой

системы (111). Однако, как следует из самого названия этого явления – для полного понимания необходимо наблюдать многоволновую дифракцию, т.е. дифракционные картины отражения света от двух систем плоскостей в области углов и длин волн, удовлетворяющих уравнению 1.4. Эта задача решалась в данной диссертационной работе.

### **1.3. Управление спонтанной эмиссией квантовых излучателей с помощью метаматериалов**

#### **1.3.1. Метаматериалы**

Метаматериалы – это рационально сконструированные искусственные материалы, позволяющие проектировать их физические свойства в соответствии с потребностями практических задач, зачастую далеко переходя за те пределы, которые достижимы у “естественных” материалов [64–67].

Термин метаматериалы возник при изучении искусственных сред, внутри которых взаимодействие электромагнитных волн с включениями носит существенно непотенциальный характер, что отличает эти среды от традиционных искусственных диэлектриков. Эффекты запаздывания на масштабе включения приводят ко многим интересным явлениям – хиральности [68], искусственному магнетизму [69–71] и т.п. Наиболее ярко новые свойства проявляются при резонансном возбуждении включений.

Помимо упомянутых свойств, при резонансном возбуждении на определенных частотах наведенный электрический (магнитный) момент

включения и внешнее поле колеблются в противофазе, что может привести к отрицательным эффективным значениям проницаемостей. Примером являются композиты, содержащие высокопроводящие иголки [72] или включения более сложной формы [71, 73]. В узком смысле под метаматериалами подразумевают именно среды, обладающие отрицательными проницаемостями. Под это определение попадает ряд естественных материалов, например ферриты и полупроводники на частотах, близких к ферромагнитному и экситонному резонансам соответственно, а также многие металлы в ИК и оптическом диапазоне.

Даже отрицательные значения лишь одной проницаемости приводят ко многим интересным явлениям, таких как возбуждение поверхностных волн и объемных Ми-резонансных мод отдельных включений [74]. Принятие же обеими проницаемостями отрицательных значений качественно меняет оптику таких сред, позволяя воспринимать эффекты ближних полей (сверхразрешение, передачу энергии запредельными источниками и т.д.) на масштабах, соизмеримых и бóльших длины волны.

Оптические свойства материалов с отрицательным показателем преломления впервые были исследованы в работах Мандельштама [75], Сивухина [76], Веселаго [77]. Основы электродинамики материалов с отрицательным коэффициентом преломления изложены в работах [77–79].

В 1999 году в работе Пендри (J. Pendry) [70] было предложено использовать резонансные немагнитные элементы для создания искусственного магнитного отклика. Образующий элемент такого материала называется разомкнутым кольцевым резонатором (РКР). Первые эксперименты по исследованию материалов, состоящих из РКР, были сделаны группой Смита [80, 81]. В этих работах впервые экспериментально наблюдались необычные электродинамические свойства композитных материалов на основе РКР, в частности “отрицательное” преломление.

Остановимся подробнее на свойствах РКР, обеспечивающих сильный магнитный отклик.

### 1.3.2. Магнитный отклик разомкнутых кольцевых резонаторов

Принцип действия предложенного Пендри РКР основывается на наведении циркулирующим в кольце током, магнитного дипольного момента, перпендикулярного плоскости структуры. В случае, когда кольцо замкнуто, протекающий по кольцу ток может наводить магнитный дипольный момент лишь за счет магнитного поля, создаваемого кольцом. Для увеличения индуцируемого магнитного момента необходимо, чтобы циркулирующий в кольце ток создавал переменное электрическое поле [82]. Появление переменного электрического поля становится возможным, если в структуру ввести емкость. Роль емкости выполняет разрез, сделанный в кольце. Согласно [82] в таком кольце с разрезами возбудить колебания тока можно двумя способами: внешним переменным магнитным полем, перпендикулярным плоскости РКР, либо с помощью переменного электрического поля, параллельного ориентации разреза. В

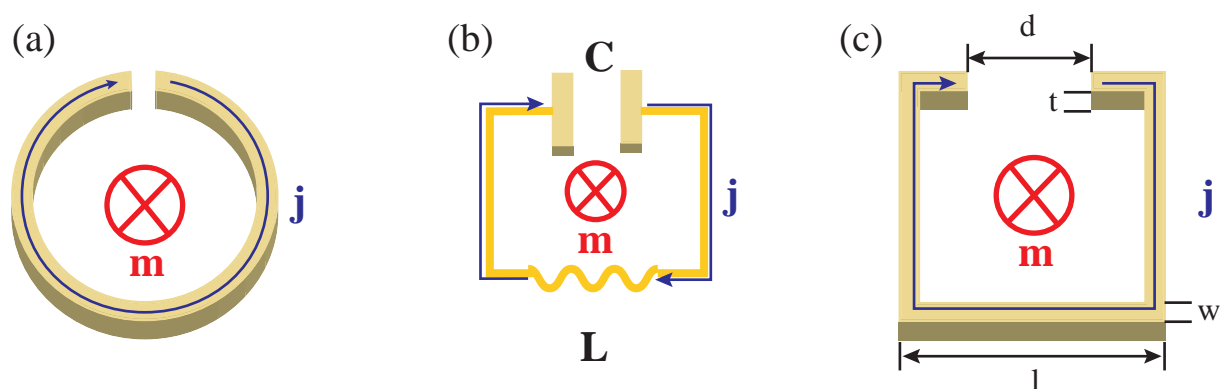


Рис. 1.19. Дизайны РКР (a) и (c) могут рассматриваться как резонансный LC-контур (b) с емкостью  $C$ , индуктивностью  $L$  и активным сопротивлением  $R$ . В таком приближении магнитный отклик РКР может быть рассчитан по 1.8 с параметрами, указанными на (c)

обоих случаях РКР может быть рассмотрен, как LC-контур, где кольцо представляет собой индуктивность, а разрез – емкость. Для LC-контура усиление наводимого магнитного момента будет наблюдаться на резонансной частоте  $\omega_{LC}$ . При рассмотрении упрощенного резонатора, изображенного на рис. 1.19(с), емкость определяется формулой для плоского конденсатора:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{wt}{d}. \quad (1.6)$$

Индуктивность витка

$$L = \mu_0 \frac{l^2}{t} \quad (1.7)$$

может быть использована для простой оценки резонансной частоты РКР:

$$\omega_{LC} = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{l} \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{\frac{d}{w}}, \quad (1.8)$$

где  $c$  - скорость света в вакууме. Резонансная частота РКР, определяемая уравнением 1.8 зависит только от геометрических параметров резонатора, а значит, любая резонансная частота может быть достигнута путем масштабирования размеров РКР. Так, длины волн, соответствующих резонансным частотам РКР, постепенно сокращались с 30 мм [81] до 1.5 мкм [83], 900 нм [84] и даже 500 нм [85]. Тем не менее, существует нижний предел масштабирования размеров, связанный с конечностью значения кинетической энергии электронов, омическими и излучательными потерями в РКР [84, 86, 87], уменьшение размера ниже которого не будет приводить к увеличению резонансной частоты контура.

Описание РКР как LC-цепочки применимо для нахождения положения резонанса до тех пор, пока токи проводимости в кольце преобладают над токами смещения. Данное условие выполняется при малых размерах щели по отношению к размерам РКР.

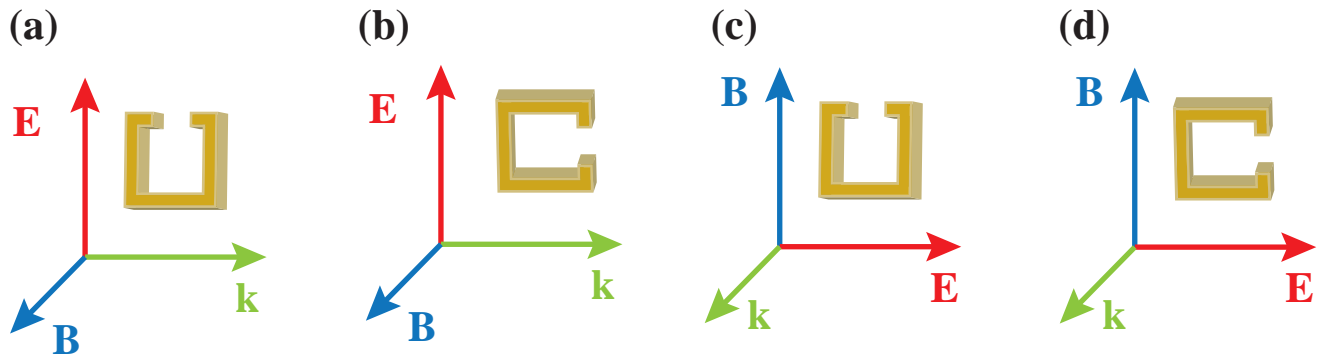


Рис. 1.20. Изображение возможных взаимных ориентации падающей волны по отношению к РКР. Возбуждение магнитного диполя возможно либо только за счет поля В (а), либо только за счет поля Е (с), либо обеими компонентами (b). В случае (d) возможно возбуждение лишь электрических мод высокого порядка.

Поведение магнитной проницаемости РКР  $\mu(\omega)$  описывается следующим уравнением [88]:

$$\mu(\omega) = 1 + \frac{F\omega^2}{\omega_{LC}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.9)$$

где  $F$  - степень заполнения ячейки ММ резонатором ( $(0 < F \leq 1)$ ), а  $\gamma$  - затухание, вызванное омическими и излучательными потерями. Присутствие щели в РКР приводит к появлению электрической поляризуемости [87], что приводит к появлению дисперсии диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \left(\frac{dc_0}{l^2}\right)^2 \frac{F}{\omega_{LC}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.10)$$

Возможность возбуждения магнитного дипольного момента электрической компонентой поля падающей волны является демонстрацией магнитоэлектрического взаимодействия РКР с окружающим пространством (рис. 1.21).

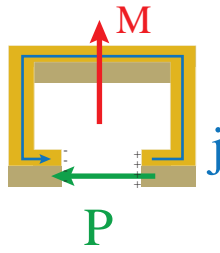


Рис. 1.21. Схема, демонстрирующая связывание падающей электромагнитной волны с магнитной модой РКР. Наведенный ток ( $j$ ) ведет к появлению поляризуемости ( $P$ ) и намагниченности ( $M$ ) благодаря наличию щели в структуре. Таким образом, электрическая и магнитная компоненты поля связываются через РКР.

### 1.3.3. Моды разомкнутого кольцевого резонатора

В предыдущем разделе рассматривалась аналитическая модель возбуждения магнитного резонанса в терминах LC-резонатора. При исследовании отклика РКР возникают и другие моды, чье существование может быть объяснено лишь в терминах плазмоники [89].

Предположим, что плоская волна падает на эллипсоидальную плазмонную частицу [90]. Волна возбуждает плазмонную моду (плазмон) с резонансной частотой, зависящей от формы частицы. Если согнуть два конца длинной эллипсоидальной частицы на  $90^\circ$ , то получившийся объект будет похож на РКР, изображенный на рис. 1.19(с). Моды РКР высокого порядка схожи с модами прямой антенны (см. рис. 1.22):

1. Фундаментальная “магнитная” мода, в которой половина длины волны укладывается на длине антенны (1.22(а)), может быть определена как магнитная мода, соответствующая циркулирующему току в РКР.
2. Вторая “вертикальная электрическая” мода, в которой полная длина волны укладывается на длине антенны. В РКР токи в его плечах параллельны друг другу (рис.1.22(б))

3. Третья “горизонтальная электрическая” мода возникает, когда три полуволны падающего поля укладываются на длине антенны. В этом случае наводимые токи в плечах РКР антипараллельны (рис.1.22(с)), что приводит к появлению слабого магнитного отклика [83]. В этом случае не возникает циркулирующего тока, в отличие от фундаментальной моды.

Распределения токов трех мод могут быть связаны с наводимыми электрическими дипольными моментами, в то время как лишь возбуждение фундаментальной моды приводит к возбуждению магнитного дипольного момента, перпендикулярного плоскости протекания токов. Третья мода так же проявляет слабый магнитный отклик, который можно возбудить при наклонном падении [83].

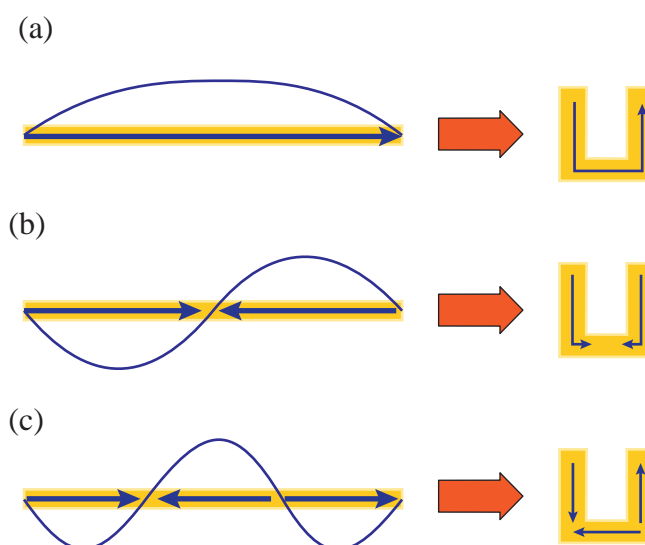


Рис. 1.22. Сравнение первых трех мод (а)-(с) прямой плазмонной антенны (слева) и металлического РКР (справа). Синими кривыми изображены профили распределения мод, стрелками обозначены наводимые распределения токов. Эквивалентные распределения токов в РКР показаны синими стрелками справа. Первая возбуждаемая мода называется фундаментальной “магнитной” модой, вторая – “вертикальной электрической”, а третья “горизонтальной электрической” модами.



Таким образом, обычные оптические материалы проявляют лишь *электрический дипольный* отклик, в то время как РКР демонстрирует также и *магнитные дипольные* моды.

#### **1.3.4. Активные метаматериалы**

Локализация полей в фотонных структурах позволяет управлять динамикой люминесценции квантовых источников [91–93]. Наноструктурированные плазмонные материалы хорошо подходят для управления спонтанной эмиссией, так как они обеспечивают сильную локализацию поля и могут быть разработаны таким образом, чтобы обеспечивать высокую степень перераспределения энергии падающих волн в локальные поля. Материалы, обеспечивающие сильную локализацию полей, востребованы в различных прикладных областях, таких, как квантовые информационные устройства [94, 95], биомаркеры [96], солнечная энергетика [97], высокоэффективные фотодетекторы [98, 99].

Широкое распространение ММ для оптического диапазона ограничивается существованием энергетических потерь в металле. Использование квантовых источников света является одним из перспективных направлений компенсации потерь в ММ (активные ММ). Успешное преодоление проблемы компенсации потерь приведет к появлению целого ряда материалов, основанных на контроле как электрического, так и магнитного отклика ММ в оптическом диапазоне частот, например, материалов с отрицательным показателем преломления [100–102], хиральных материалов [12, 103–107], а также позволит реализовать новые методики микроскопии с субволновым разрешением [108] и создать компактные нанолазеры и спазеры [109, 110]. Наконец, активные ММ расширят поле исследований квантовых ММ [111–113].

В последние годы увеличивается количество исследований, направленных на уменьшение потерь в оптических ММ [110, 114–118]. Эти работы привели, в частности, к появлению ММ с отрицательным показателем преломления с компенсированными потерями [115].

Важным шагом в изучении эффектов, позволяющих компенсировать потери в ММ, является исследование механизмов взаимодействия квантовых излучателей, например квантовых точек (КТ), с модами метаматериала. В таких структурах гибридизация КТ с электрическими и магнитными модами метаматериала может приводить к усилению фотolumинесценции (ФЛ) и модификации свойств ФЛ [119, 120].

В литературе встречается ряд работ, посвященный исследованию усиления ФЛ наночастицами и наноантеннами [93, 121, 122], гиперболическими ММ [120, 123], однако же в большинстве исследований авторы ограничивались изучением лишь одного канала усиления.

Особый интерес для исследования представляет случай, когда во взаимодействие с излучателями вовлекаются сразу две различные моды ММ, например, электрическая и магнитная мода РКР [89, 124, 125], образующих ММ. Важным вопросом является изучение механизма перераспределения энергии между двумя модами и то, какая из них вносит доминирующий вклад в динамику ФЛ квантовых излучателей. На сегодняшний день отсутствует детальный анализ влияния различных мод метаматериала на свойства люминесценции близко расположенных излучателей, не определен механизм управления спонтанным излучением через электрические и магнитные моды. Таким образом, актуальным является вопрос об исследовании взаимодействия различных мод метаматериала с близко расположенными излучателями.

## 1.4. Постановка задачи

В данной диссертационной работе предполагалось пройти все этапы, которые проходит физик-экспериментатор в своем исследовании, от синтеза кристаллов с помощью оригинальной методики до их экспериментального исследования и обработки результатов в рамках современных теоретических моделей. В качестве технологии для синтеза фотонных структур была выбрана методика 3D-ЛЛ, которая еще не нашла в России широкого распространения, однако представляется исключительно перспективной, поскольку позволяет создавать микро- и нано- структуры произвольной формы. В процессе выполнения работы необходимо было освоить эту методику, что подразумевает работу с фемтосекундным лазером, подготовку фоторезиста, проявление полученных образцов и, конечно, написание компьютерных программ, управляющих литографом и определяющих форму создаваемых ФК. Эта часть диссертационной работы выполнялась в лаборатории метаматериалов Университета ИТМО (С.-Петербург). Экспериментальная часть данной работы подразумевала исследование ФК и ММ. Во-первых, исследовались синтетические опалы, которые являются общепризнанными модельными объектами для изучения свойств фотонной зонной структуры в видимом диапазоне. В лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им.А.Ф.Иоффе, где проводились спектроскопические эксперименты, накоплен большой опыт по изучению ФК на основе синтетических опалов. Основные результаты работ, выполненных начиная с 1995 г., были отражены в монографии [4]. К моменту начала данной работы одним из немногих белых пятен в исследовании опалов оставалось экспериментальное наблюдение полной картины МБД. Поэтому изучение МБД в синтетических опалах рассматривалось в качестве второй основной задачи диссертационной

работы. Третьей основной задачей являлось изучение гибридных структур ММ+КТ. Эксперименты по изучению этих уникальных объектов проводились в Nonlinear Physics Centre, Australian National University, Canberra, Australia.

## Глава 2

### Метод трехмерной лазерной литографии

Данная глава посвящена описанию метода 3D-ЛЛ и его применения для создания микроструктур. Рассмотрены исторические предпосылки возникновения метода 3D-ЛЛ. Будут продемонстрированы преимущества, которые реализуются при использовании двухфотонного поглощения света.

#### 2.1. Лазерная стереолитография

Активные исследования в области синтеза фотополимеризуемых материалов в 1980-х - 1990-х годах [126, 127] привели к расширению числа потенциальных приложений, в которых востребованы такие материалы, а именно, в фотолитографии, изготовлении оптических покрытий и т.д. Появление новых фотоотверждаемых материалов привело к возникновению и становлению новой технологии, называемой *быстрым прототипированием* (rapid prototyping) [128, 129]. Эта технология позволяет создавать на основе трехмерной модели объекта произвольной формы реальное изделие или его пластиковый прототип. Для промышленности быстрое прототипирование представляет интерес как способ сокращения времени и затрат на внедрение новых деталей в производство за счет упрощения стадии прототипирования, а также как метод изготовления деталей, производство которых традиционными методами является сложным или дорогим, например, деталей авиационных двигателей.

Для создания объекта его трехмерная модель разбивается на тонкие двумерные слои в плоскости  $XU$  на различных высотах по оси  $Z$ . Далее,

слой за слоем полученные профили превращаются в части изготавливаемого объекта. Создание отдельного слоя достигается путем локального экспонирования жидкого фотополимера сфокусированным лучом лазера, что приводит к его локальной полимеризации. После формирования первого слоя изготавливаемого объекта производится добавление нового слоя полимера либо путем доливки, либо за счет погружения подложки-держателя в кювету с полимером. Конечное изделие получается в результате последовательного формирования слоев. Схематически процесс стереолитографии изображен на рис. 2.1. К недостаткам такого метода

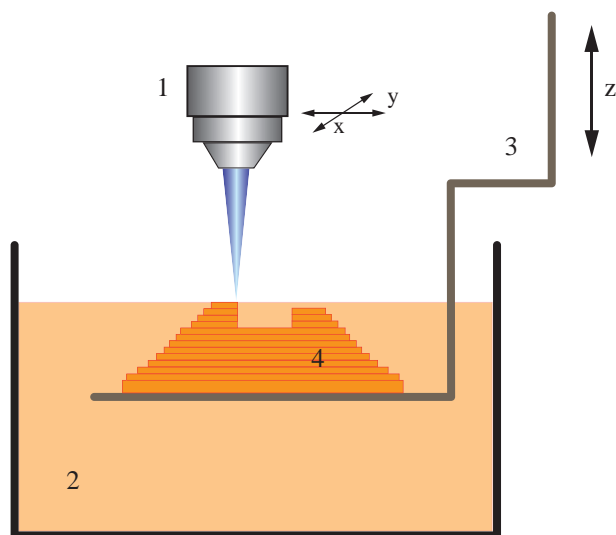


Рис. 2.1. Схематическое изображение процесса стереолитографии. На рисунке: 1 – лазерный источник, система позиционирования и фокусировки луча; 2 – неполимеризованный фоторезист; 3 – держатель образца, способный перемещаться вдоль оси z; 4 – изготавливаемый объект

стоит отнести ограниченное пространственное разрешение. Коммерчески доступные системы лазерной стереолитографии для быстрого прототипирования обладают разрешением порядка 10 мкм по оси Z. Кроме того, данные системы могут изготавливать объекты лишь последовательно слой за слоем, что ведет к наложению определенных ограничений на их форму. Пространственное разрешение систем стереолитографии вдоль оси Z

определяется минимально возможной толщиной слоя фоточувствительного материала. Причиной такого ограничения является использование методики, основанной на однофотонном поглощении света при полимеризации материала, которое не позволяет локализовать световое воздействие на фоторезист вдоль оси  $Z$ .

## 2.2. Двухфотонное поглощение света

Для преодоления ограничения на пространственное разрешение стереолитографии Маруо и др. предложили использовать эффект двухфотонного поглощения для полимеризации фоточувствительных материалов [130]. Основная идея этого метода состоит в использовании света с энергией фотонов, недостаточной для полимеризации фоторезиста за счет однофотонного поглощения. Однако при сильной фокусировке лазерного луча в объеме фоторезиста интенсивность света вблизи фокуса может оказаться достаточно высокой, чтобы обеспечить полимеризацию материала за счет двухфотонного поглощения. Объем, в котором происходит полимеризация, оказывается ограниченным во всех трех пространственных направлениях и находится в области вблизи фокуса лазерного луча. Сканированием сфокусированного лазерного луча в объеме фоторезиста можно создавать трехмерные структуры произвольной формы. Стоит отметить, что применение двухфотонного поглощения не ограничивается лишь двухфотонной полимеризацией фоторезистов. Так, были продемонстрированы результаты обработки различных кварцевых и халькогенидных стекол, а также керамик, приводящей к формированию трехмерных структур [14, 131, 132]. В данной работе рассмотрение

протекающих процессов будет ограничено лишь двухфотонной полимеризацией. Остановимся подробнее на самом процессе двухфотонного поглощения.

Двухфотонное поглощение – нелинейный процесс, происходящий при одновременном поглощении двух фотонов через виртуальное состояние в веществе. Существование процесса двухфотонного поглощения впервые было теоретически предсказано М. Гёпперт-Майер в 1931 году [133] и подтверждено экспериментально 30 лет спустя Кайзером и Гарретом в экспериментах по двухфотонной люминесценции кристаллов  $CaF_2 : Eu^{2+}$  [134].

Использование двухфотонного поглощения в методе стереолитографии позволяет изготавливать трехмерные структуры с разрешением по оси  $Z$ , не ограниченным минимальной толщиной слоя фотополимера. Сильная нелинейная зависимость вероятности двухфотонного поглощения от интенсивности позволяет локализовать область протекания фотохимических реакций в фоторезисте вблизи фокуса лазерного пучка, прошедшего через фокусирующую оптику. При этом локализация достигается не только в плоскости  $XY$ , перпендикулярной оси распространения лазерного луча, но и вдоль самой оси распространения луча  $Z$ . Благодаря такой локализации фотохимических процессов структуры произвольной формы могут быть изготовлены путем сканирования фокуса лазера в трех измерениях в объеме фоторезиста.

Различие между однофотонным и двухфотонным поглощением продемонстрировано на рис. 2.2. На схеме 2.2(а), соответствующей случаю однофотонного поглощения, хорошо видно, что, несмотря на локализацию области поглощения в плоскости  $XY$ , перпендикулярной направлению падения, за счет фокусировки пучка, возможность локализации



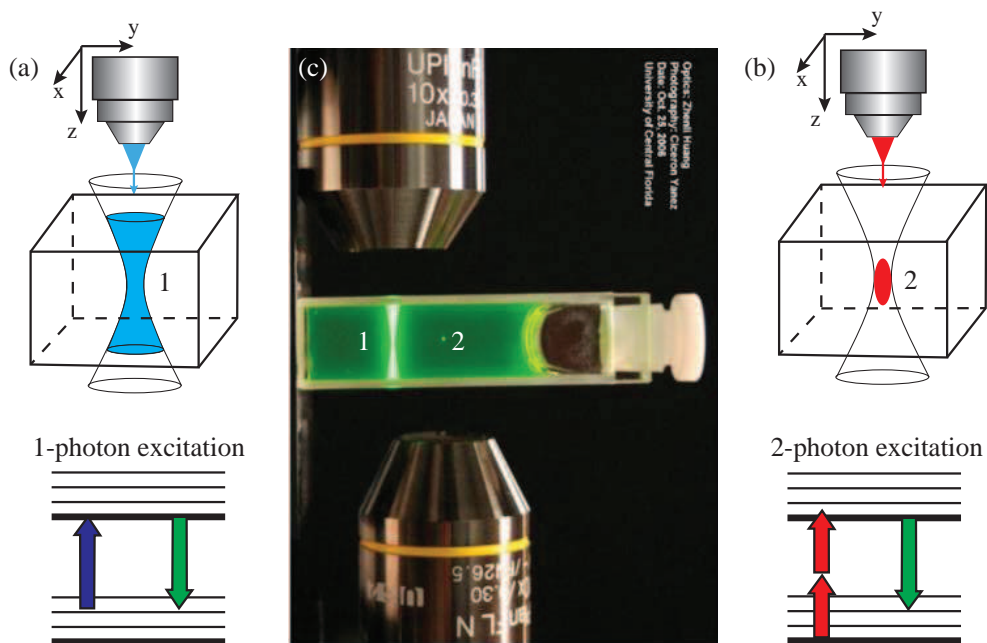


Рис. 2.2. (a) - интенсивность люминесценции при однофотонном возбуждении и соответствующая ему диаграмма энергетических состояний молекулы красителя; (b) - интенсивность люминесценции при двухфотонном возбуждении и соответствующая ему диаграмма энергетических состояний молекулы красителя; (c) - фотография кюветы с люминесцентным красителем, в который сфокусированы пучки УФ-(однофотонное поглощение) и ИК-(двухфотонное поглощение) фемтосекундных лазеров. Фотография с сайта <http://chemistry.cos.ucf.edu/belfield/photophysics>

области возбуждения по глубине материала отсутствует. Пространственная локализация вдоль оси  $Z$  существует лишь в случае использования двухфотонного поглощения, что видно на схеме 2.2(b). На рис. 2.2(c) приведено изображение кюветы с красителем, облучаемым сфокусированными пучками УФ (слева) и ИК (справа) фемтосекундных лазеров. Области люминесценции 1 и 2 соответствуют схемам 2.2(a) и 2.2(b).

Использование двухфотонного поглощения позволяет улучшить пространственное разрешение стереолитографии. Качественно новые свойства стереолитографии с использованием двухфотонного поглощения позволяют выделить данную методику как отдельную, называемую *трехмерной лазерной литографией (3D-ЛЛ)*. Рассмотрим

подробнее отличительные особенности этого метода и предпосылки его возникновения.

### **2.3. Метод трехмерной лазерной литографии**

Одной из основных предпосылок возникновения 3D-ЛЛ является концепция оптической памяти с возможностью многократной перезаписи [135]. Концепция заключалась в использовании для записи информации не только поверхности носителя, но и всего объема. Согласно оценкам, это позволило бы увеличить плотность записываемой информации с  $3.5 \times 10^8$  бит/см<sup>2</sup> для двумерного случая (используемые в настоящее время оптические диски) до  $6.5 \times 10^{12}$  бит/см<sup>3</sup> при записи информации в объеме носителя. В качестве носителя предлагалось использовать молекулы спиروبензопирана, помещенные в полимерную матрицу. Запись, чтение и стирание объемных битов информации осуществляется путем управления состоянием фоточувствительных молекул в определенной пространственной области материала с помощью световых импульсов. При двухфотонном поглощении на длинах волн 532 нм и 1064 нм интенсивность люминесценции молекул может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от дозы облучения, что позволяет управлять состоянием бита. Двум различным кодируемым состояниям бита отвечают различные интенсивности люминесценции молекул при их двухфотонном возбуждении лазером с длиной волны 1064 нм – молекулы, не подвергавшиеся изменению своего состояния при записи, не будут люминесцировать. Для адресации к конкретному биту предлагалось использовать два взаимно перпендикулярных сфокусированных световых пучка, полученных делением луча лазера светоделительным кубиком. Частота одного из пучков удваивалась с помощью нелинейного

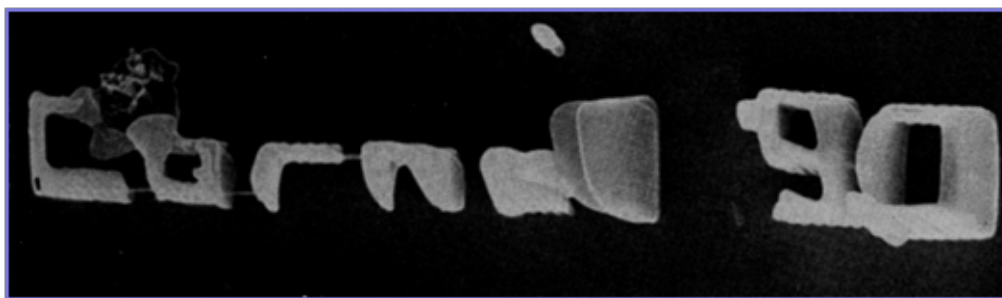


Рис. 2.3. Первая микроструктура, полученная двухфотонной полимеризацией фоточувствительного материала.

кристалла. Удвоение частоты одного из пучков необходимо, чтобы энергия результирующего двухфотонного процесса соответствовала энергии активации молекулы спиробензопирана.

Использование данной концепции оптической памяти группой Вебба позволило с помощью двухфотонного конфокального флуоресцентного микроскопа изготовить первые микроструктуры из фотополимеризуемых материалов [136]. СЭМ-изображения структур приведены на рис. 2.3. Данную работу можно считать первым случаем экспериментальной реализации метода 3D-ЛЛ.

Рассмотрим более подробно отличия между стереолитографией и 3D-ЛЛ (рис. 2.4). В случае стереолитографии, как показано на рис. 2.4(а), при облучении УФ-лазером полимеризация будет происходить по всей толщине слоя фоторезиста, по аналогии с рис. 2.2(а). В случае 3D-ЛЛ, когда используется ИК-лазер, локализация возбуждения приводит к пространственному ограничению вдоль Z-оси, что позволяет создавать структуры непосредственно в объеме фоторезиста, не полимеризуя всю толщину слоя. Пространственная локализация в случае 3D-ЛЛ становится возможной благодаря пороговому характеру полимеризации при двухфотонном поглощении света.

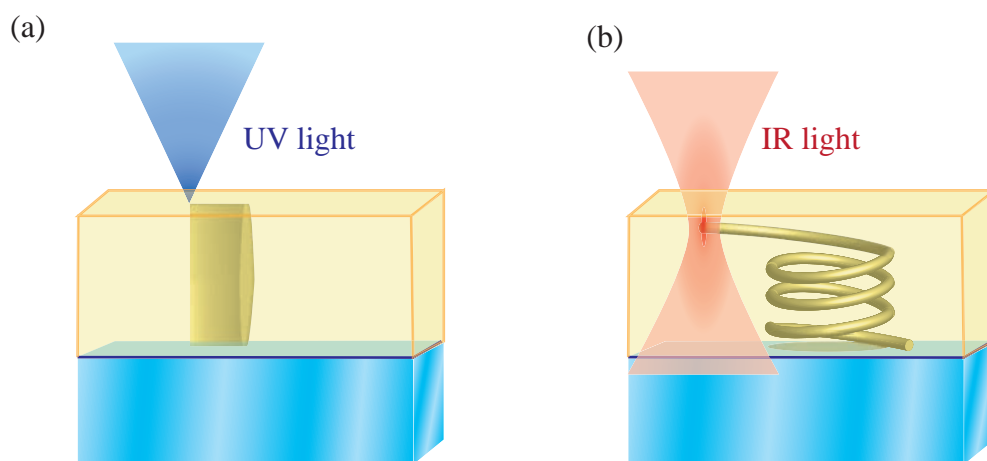


Рис. 2.4. Схематическое изображение принципа работы установок стереолитографии и 3D-ЛЛ. (a) При облучении УФ-фотонами полимеризация происходит во всей толщине фоторезиста; (b) при облучении ИК-фотонами из-за нелинейного характера становится возможным трехмерное структурирование.

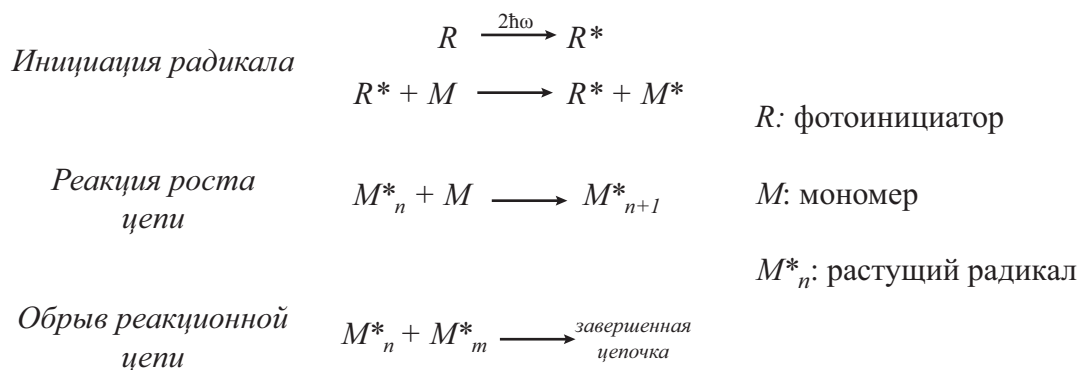


Рис. 2.5. Основные этапы процесса полимеризации.

Для понимания причины возникновения порогового эффекта необходимо рассмотреть процессы, протекающие при полимеризации фоторезиста. Наиболее распространенным механизмом, используемым в 3D-ЛЛ, является радикальная полимеризация, в которой центрами роста макромолекул являются свободные радикалы [137]. Процесс полимеризации можно условно разделить на три фазы, схематически изображенных на рис. 2.5. При облучении лазером молекулы фотоинициатора переходят в возбужденное состояние за счет процесса двухфотонного поглощения.

После этого возбужденная молекула радикала взаимодействует с молекулой мономера, приводя к образованию радикалов, которые, в свою очередь, запускают цепную реакцию полимеризации. Рост полимерных цепочек ограничивается реакциями обрыва, например, когда две растущих цепочки реагируют друг с другом, приводя к образованию макромолекулы [126].

Образовавшаяся полимерная структура должна сохранять механическую стабильность после обработки проявителем, поэтому необходима определенная степень сшивки молекул полимера между собой. Взаимосвязи между концентрациями радикалов и степенью полимеризации материала подробно описаны в работе [138].

Необходимость формирования связей между молекулами полимера приводит к появлению требования на минимальное время экспозиции и значение дозы, накопленной материалом и, соответственно, порогового значения дозы излучения, при накоплении которой происходит полимеризация материала. Так, в работе [130], в которой для полимеризации использовался импульсный титан-сапфировый лазер с длиной волны 790 нм, минимальные значения мощности и времени экспозиции, необходимые для двухфотонной полимеризации, составляли 20 мВт (фокусировка осуществлялась через объектив с числовой апертурой  $NA = 0.95$ ) и 8 мс; соответствующая этим параметрам минимальная доза составляет 18 Дж/мкм<sup>2</sup>. Стоит заметить, что конкретные значения пороговой дозы зависят от сечения двухфотонного поглощения фотоинициатора и энергетических параметров лазерных импульсов.

На рис. 2.6 схематически изображены возможные режимы взаимодействия света с фоторезистом при различных интенсивностях облучения. При интенсивностях ниже порогового значения полимеризации

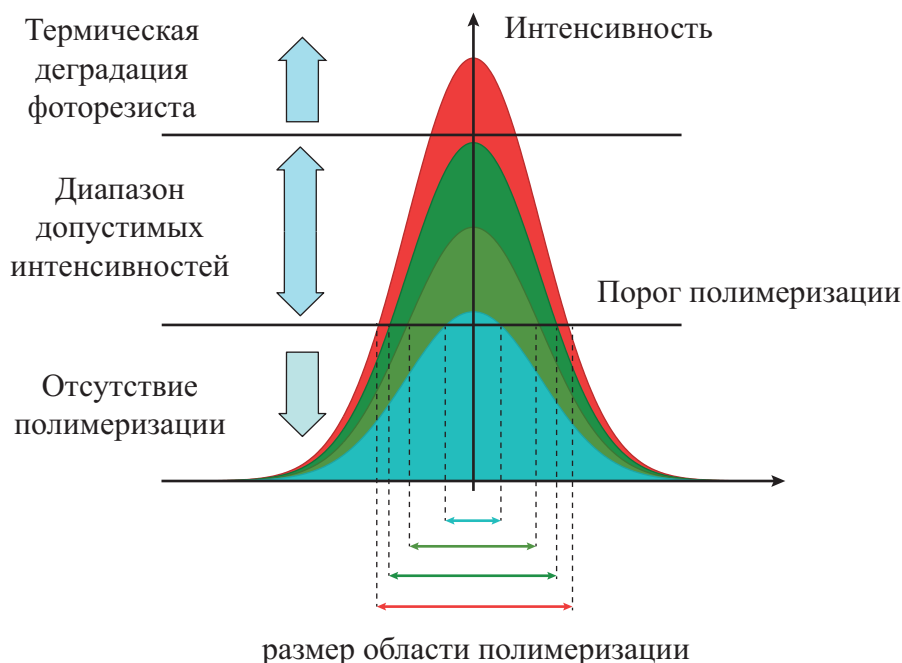


Рис. 2.6. Окно допустимых параметров полимеризации

фоторезиста не происходит. При превышении интенсивности над пороговым значением начинается процесс полимеризации резиста, при этом размер формируемых вокселей определяется интенсивностью излучения и в меньшей степени временем накопления дозы облучения материалом. При превышении определенной величины интенсивности, фоторезист начинает локально вскипать, что приводит к образованию пузырей и прекращению контролируемого процесса полимеризации.

### 2.3.1. Преимущества трехмерной лазерной литографии

3D-ЛЛ имеет следующие преимущества по сравнению с другими литографическими методами.

1. Возможность создания трехмерных структур произвольной формы.
2. Инфракрасная длина волны возбуждающего излучения обуславливает незначительное влияние поглощения и рассеяния материалом

фоторезиста на процесс полимеризации. Большая пиковая мощность фемтосекундных импульсов позволяет запускать нелинейный процесс двухфотонного поглощения при малых значениях средней мощности лазера, не приводящей к термической деградации образцов.

3. Система 3D-ЛЛ во многом схожа с конфокальным сканирующим оптическим микроскопом и, в отличие от электронно-лучевой литографии, не требует вакуумирования, что означает относительную простоту эксплуатации системы.
4. Для изготовления структур не требуется маски или пресс-формы. Форма изготовленного образца определяется компьютерной моделью. Этот факт означает возможность быстрого изменения дизайна и серийное изготовление образцов.

Важной особенностью метода является возможность достижения разрешения, превышающего дифракционный предел. Так, использование непрерывного лазера с длиной волны 790 нм обеспечивает латеральное разрешение отдельных объектов на уровне  $0.61\lambda = 482$  нм. Разрешение, достигаемое 3D-ЛЛ, составляет величину  $\sim 100$  нм и менее [139], что определяет разрешение метода порядка  $\lambda/8$  при использовании иммерсионных объективов с числовой апертурой  $NA = 1.4$ .

## **2.4. Пространственное разрешение трехмерной лазерной литографии**

Как было отмечено в предыдущем разделе, отличительной особенностью метода 3D-ЛЛ является пороговый характер процесса полимеризации. Предположим, что производится однократная экспозиция фоторезиста сфокусированным лазерным лучом, и при этом параметры лазерного пучка и время экспозиции подобраны таким образом, чтобы двухфотонная полимеризация была возможна. В такой ситуации, благодаря существованию порога, полимеризация материала будет происходить лишь в области вблизи фокуса лазера. Образовавшаяся в результате такого облучения отвержденная область называется “*вокселем*” (сокращение от volume pixel).

Размер и форма вокселя определяется двумя факторами:

1. распределением интенсивности света лазерного луча в области фокуса объектива.
2. дозой светового излучения, накопленной в фоторезисте.

Доза излучения, накопленная фоторезистом, определяется средней мощностью лазера и скоростью сканирования (временем экспозиции) лазерного луча по объему материала [33]. Распределение интенсивности света зависит от свойств фокусирующей системы, используемой в установке 3D-ЛЛ. Рассмотрим более подробно влияние параметров оптической системы на размеры вокселя.

### **2.4.1. Геометрические параметры вокселя**

Для определения влияния свойств оптической системы был проведен расчет распределения интенсивности света вблизи области фокуса



объектива с помощью программы PSF Lab [140]. Результаты расчета приведены на рис. 2.7.

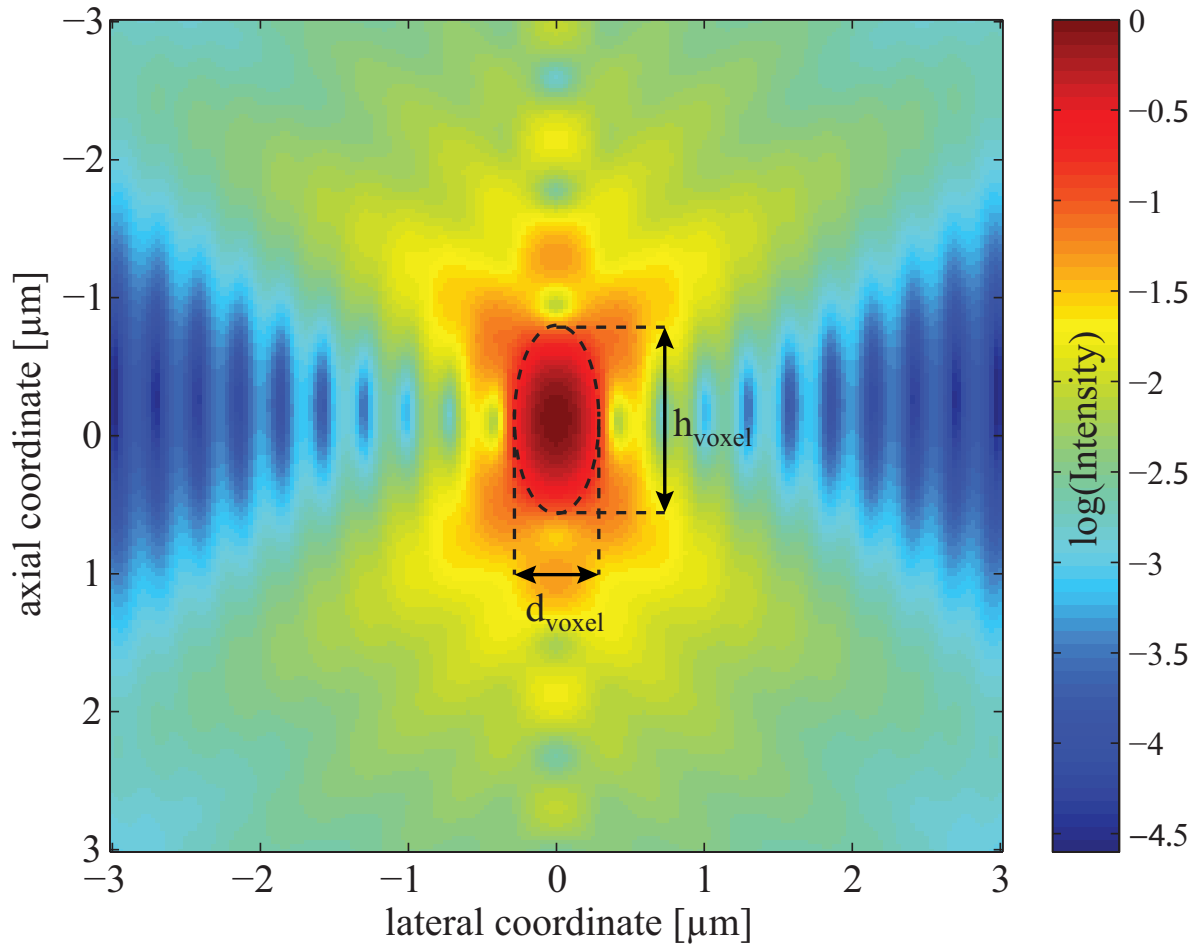


Рис. 2.7. Функция рассеяния точки иммерсионного объектива с числовой апертурой  $NA = 1.4$  и 100-кратным увеличением. Длина волны лазера  $\lambda = 800$  нм, показатель преломления фоторезиста  $n = 1.52$ , показатель преломления иммерсионной жидкости  $n = 1.51$ .

Черной пунктирной линией обозначена область, в пределах которой интенсивность излучения изменяется не более чем в 10 раз по сравнению с максимумом интенсивности в точке фокуса. При использовании циркулярно поляризованного света получаемый воксель будет симметричен относительно вращения вокруг оптической оси и имеет форму эллипсоида с соотношением между полуосями  $\chi_{voxel} = h_{voxel}/d_{voxel} \sim 2.7$ , где  $d_{voxel}$  - латеральный размер вокселя, а  $h_{voxel}$  - его размер вдоль оптической оси.

Характерные значения диаметра вокселя при использовании объектива с числовой апертурой  $NA = 1.4$  составляют примерно 100 нм [141], однако было продемонстрировано существенное уменьшение данной величины вплоть до 65 нм за счет модификации состава фоторезиста [139].

#### 2.4.2. Зависимость размеров вокселя от параметров экспозиции

Проведем оценку значений латеральных и аксиальных размеров вокселя. Будем считать, что полимеризация материала, приводящая к образованию механически стабильных структур, будет достигаться в случае, когда концентрация свободных радикалов  $\rho(r, z, t)$ , образовавшихся при облучении фоторезиста лазерными импульсами, превышает определенное пороговое значение  $\rho_{th}$ . Концентрация радикалов  $\rho(r, z, t)$  согласно [131] определяется следующим уравнением:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho(r, z, t))\sigma_2 N^2 \quad (2.1)$$

где  $\sigma_2 = \sigma_2^a \eta$  – эффективное сечение двухфотонного поглощения, которое определяется обычным сечением двухфотонного поглощения  $\sigma_2^a$  и эффективностью инициатора полимеризации  $\eta < 1$ ;  $N = N(r, z, t)$  – поток фотонов,  $\rho_0$  – начальная концентрация молекул фотоинициатора.

Диаметр вокселя определяется плотностью потока фотонов в плоскости фокуса. Для простоты оценки поток фотонов в плоскости фокуса ( $z = 0$ ) можно описывать распределением Гаусса  $N(r, t) = N_0(t) \exp(-\frac{2r^2}{r_0^2})$ . Предположим, что плотность потока фотонов  $N_0(t) = N_0$  мало изменяется во времени при прохождении отдельного лазерного импульса через фоторезист, так как накопление порогового значения дозы облучения требует прохождения множества отдельных импульсов и потери фотонов в импульсе на образование радикалов несущественны. Пренебрегая уменьшением концентрации радикалов между отдельными импульсами,

можно получить следующую оценку для диаметра вокселя, определяющегося условием  $\rho(r, z) \geq \rho_{th}$ :

$$d(N_0, t) = r_0 \sqrt{[\ln(\sigma N_0^2 n \tau_L / C)]} \quad (2.2)$$

$$C = \ln[\rho_0 / (\rho_0 - \rho_{th})] \quad (2.3)$$

где  $n = \nu t$  - количество импульсов,  $\nu$  - частота следования лазерных импульсов,  $t$  - общее время экспонирования фоторезиста и  $\tau_L$  - длительность отдельного лазерного импульса.

Оценку длины вокселя вдоль оптической оси (при  $r = 0$ ) можно получить, используя аналогичное соотношение для распределения плотности потока фотонов вдоль оси  $z$ . Для гауссова пучка распределение потока фотонов вдоль оси  $z$  записывается в следующем виде:  $N(z) = N_0 / (1 + z^2 / z_R^2)$ . В данном приближении длина вокселя определяется выражением

$$l(N_0, t) = 2z_R \sqrt{\left[ \sqrt{(\sigma_2 N_0^2 n \tau_L / C)} - 1 \right]} \quad (2.4)$$

где  $z_R$  - конфокальный параметр пучка. Для проведения количественной оценки параметров вокселя плотность потока фотонов подставляется в выражения 2.3 и 2.4. Выражение для плотности потока фотонов имеет следующий вид:

$$N_0 = \frac{2}{\pi r_0^2 \tau_L} \frac{PT}{\nu \hbar \omega_L} \quad (2.5)$$

где  $P$  - средняя мощность лазерного излучения,  $T$  - доля лазерного излучения, прошедшего через объектив,  $\hbar \omega_L$  - энергия квантов лазерного излучения,  $r_0$  - радиус гауссова пучка в его перетяжке.

Для оценки размеров вокселя в зависимости от мощности лазера или времени экспозиции были взяты параметры из работы [131]:  $r_0 = 320 \text{ nm}$ ,  $z_R = 0.725 \mu \text{ m}$ ,  $\sigma_2 / C = 2.76 \times 10^{-54} \text{ cm}^4 \text{ s}$ . Полученные зависимости размеров вокселя от параметров экспозиции представлены на

рис. 2.8. Размеры вокселя логарифмически зависят от мощности и време-

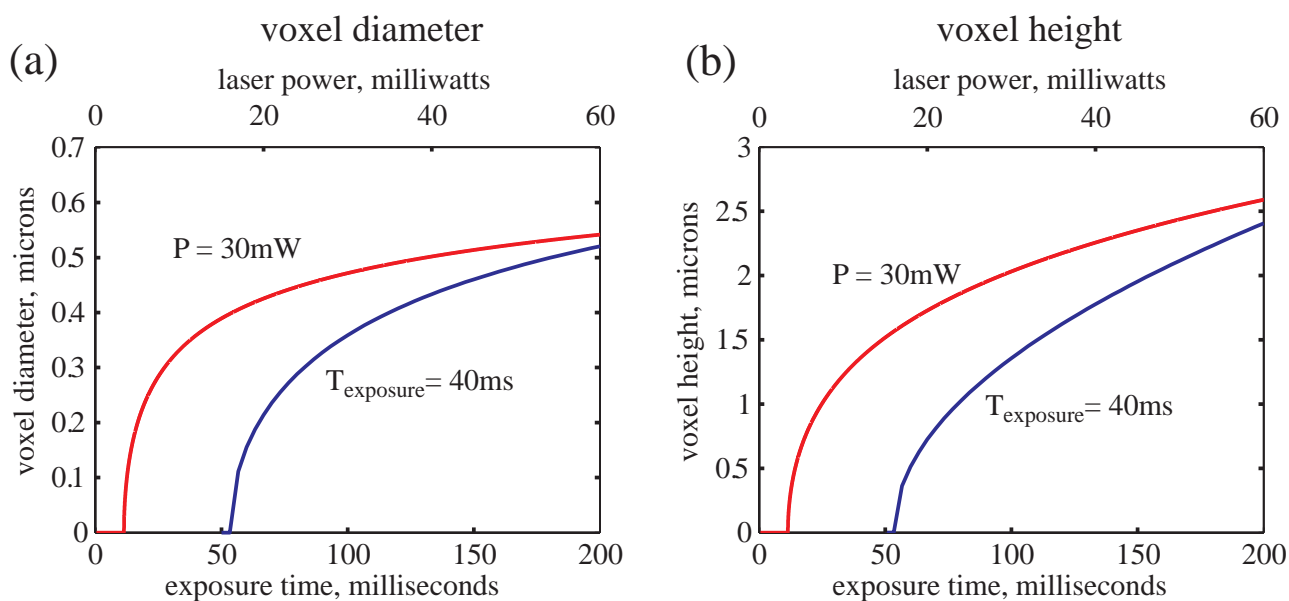


Рис. 2.8. Диаметр (а) и длина (б) вокселя в зависимости от мощности лазерного излучения и времени экспозиции при постоянном времени экспозиции  $T_{\text{exposure}} = 40$  мс (синие кривые) и при постоянной мощности лазерного излучения  $P = 30$  мВт (красные кривые)

ни экспозиции, что согласуется с зависимостями, полученными в работе [141].

## 2.5. Схема экспериментальной установки трехмерной лазерной литографии

Любая система 3D-ЛЛ включает в себя ряд основных элементов, а именно: лазер фемтосекундных импульсов с возможностью регулировки мощности, оптические элементы для фокусировки лазерного излучения в фоторезист, а также систему, позволяющую позиционировать подложку с резистом относительно лазерного луча в трех взаимно ортогональных направлениях (оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ ). Будем считать, что лазерный луч распространяется вдоль оси  $Z$ .

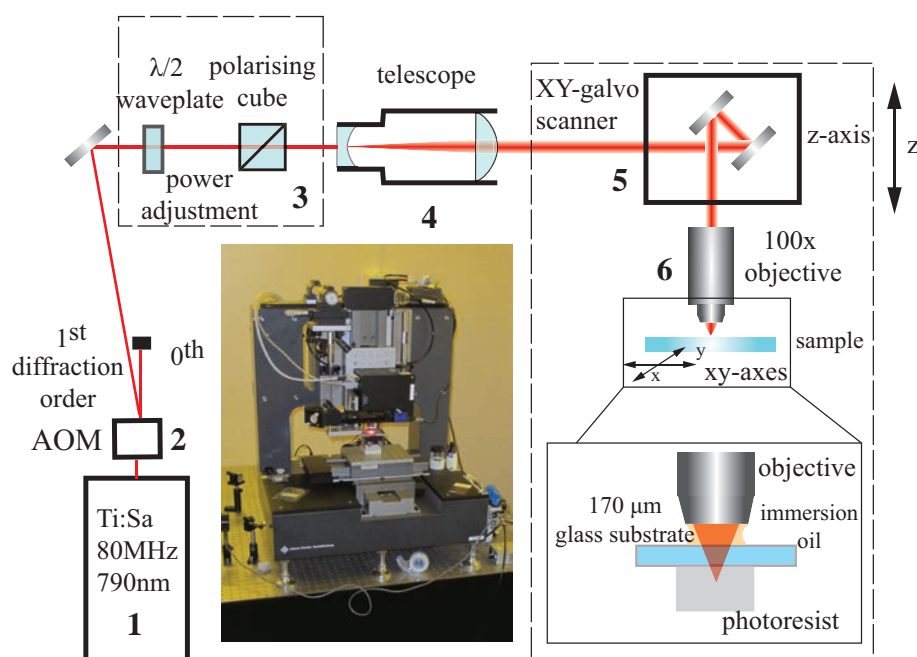


Рис. 2.9. Схема установки двухфотонной полимеризации. Условные обозначения: 1 – фемтосекундный лазер, 2 – акусто-оптический модулятор, 3 – аттенюатор (полуволновая пластинка и поляризатор), 4 – линзовый телескоп, 5 – гальваносканер, 6 – фокусирующий объектив

Общая схема экспериментальной установки 3D-ЛЛ, использованной в данной работе, приведена на рис. 2.9. Установка разработана и изготовлена в Lazer Zentrum Hannover (Германия). Источником лазерных импульсов (1 на рис. 2.9) служит перестраиваемый титан-сапфировый фемтосекундный лазер TiF-100F (Авеста-Проект, Россия) генерирующий импульсы с длительностью  $< 100$  фс, центральная длина волны настроена на 790 нм; частота следования импульсов составляет 80 МГц. Излучение лазера линейно поляризовано и максимальная выходная мощность на данной длине волны составляет 0.5 Вт.

Основой конструкции литографа является массивный корпус (рама) весом порядка 220 кг, выполненный из южноафриканского гранита (Johann Fischer Aschaffenburg). Использование этого материала обусловлено возможностью его обработки до достижения двух идеально плоских

поверхностей, образующих с высокой точностью прямой угол. На этих двух поверхностях закрепляются трансляторы, перемещающие образец относительно лазерного пучка. Прямой угол между трансляторами обеспечивает точное соответствие создаваемых образцов их математической модели, в случае кристаллов – точное соответствие симметрии интересующей нас структуры и постоянным ее решетки. При характеристике поверхностей используют понятие “плоскостности”, т. е. отклонение поверхности рамы от идеальной плоской поверхности. Взаимное расположение двух плоскостей также определяется в терминах плоскостности, т. е. измеряется отклонение обеих поверхностей рамы от двух идеальных плоских поверхностей, пересекающихся под углом, точно равным  $90^\circ$ . В этой терминологии плоскостность составляет 1 мкм по всей поверхности обеих плоскостей.

Акустооптический модулятор (2 на рис. 2.9) выполняет роль затвора и осуществляет быстрое включение-выключение лазерного пучка. Телескоп, состоящий из пары линз, используется для расширения пучка, что обеспечивает более полное заполнение входной апертуры объектива.

Для управления мощностью излучения, поступающего в объем фоторезиста, используется оптический аттенюатор (3 на рис. 2.9), состоящий из поляризатора и полуволновой пластинки, установленной на моторизованный поворотный держатель. За счет вращения пластинки достигается плавная регулировка мощности лазерного излучения, попадающего во входную апертуру объектива.

Перемещение образца в базисной плоскости  $XU$  относительно лазерного пучка осуществляется с помощью двух взаимно ортогональных моторизованных линейных трансляторов с пневмоподвесом (Aerotech inc., США). Сканирование в вертикальной плоскости осуществляется за

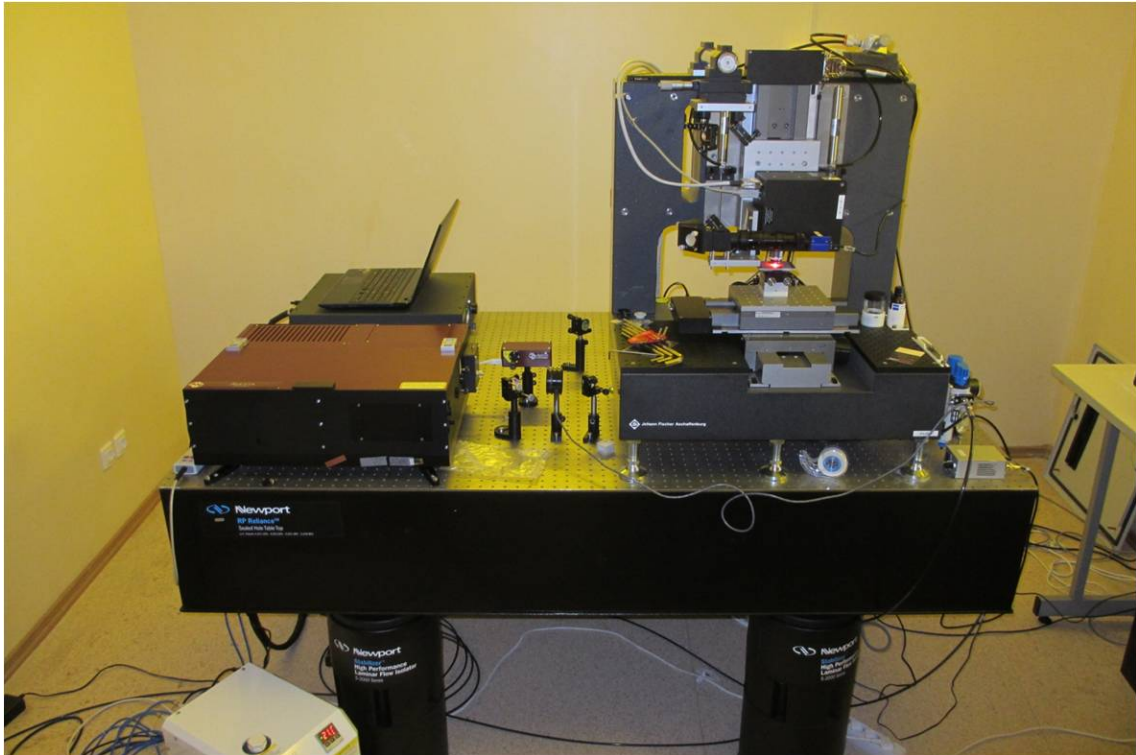


Рис. 2.10. Общий вид экспериментальной установки 3D-ЛЛ

счет установки фокусирующего лазерное излучение объектива на аналогичном однокоординатном трансляторе с воздушным подвесом, который может перемещаться вдоль вертикальной оси  $Z$ . Кроме того, сканирование в плоскости  $XY$  можно осуществлять с помощью пары зеркал, установленных на гальваносканеры (5 на рис. 2.9).

Управление трансляторами осуществляется с помощью программного обеспечения, разработанного в Laser Zentrum Hannover (Германия). Для фокусировки лазерных импульсов в объеме фоторезиста в данной работе использовался иммерсионный объектив с числовой апертурой  $NA = 1.4$  и увеличением  $100\times$  (6 на рис. 2.9)(Zeiss, Германия).

### 2.5.1. Используемые фоторезисты

Все фоточувствительные материалы можно разделить на негативные и позитивные.

Негативные фоторезисты, обычно представляющие собой смесь мономеров и фотоинициаторов, полимеризуются под воздействием света, что в свою очередь приводит к уменьшению растворимости полимеризованных участков в соответствующем материале проявителе. Материал, облученный лазером, становится нерастворимым (или слаборастворимым) и образует изготавливаемый объект. При помещении экспонированного фоторезиста в проявитель необлученные области материала растворяются в проявителе и удаляются из образца.

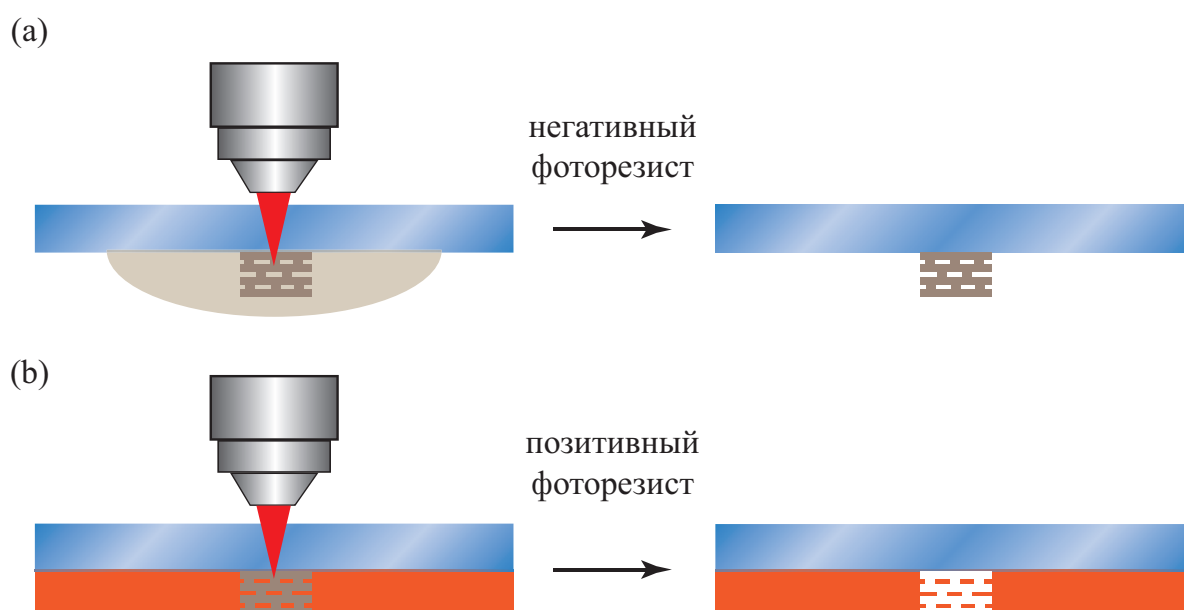


Рис. 2.11. Различие в структурировании негативного (а) и позитивного (b) фоторезиста.

Помимо двухфотонной полимеризации возможна также деструкция материала при двухфотонном поглощении. Материалы с таким свойством могут быть использованы в качестве позитивного фоторезиста. Позитивные фоторезисты после подготовки к экспонированию представляют собой твердые вещества, не растворяющиеся в соответствующем резисту проявителе. Чаще всего материал представляет собой длинные полимерные цепочки, устойчивые к воздействию проявителя. При облучении лазером в результате двухфотонного поглощения происходит распад длинных молекулярных цепочек на более короткие полимерные



цепочки с меньшей молекулярной массой, что повышает растворимость экспонированных областей. Облученные области образца растворяются в проявителе и вымываются. Схематически различие в процессах для негативных и позитивных резистов показано на рис. 2.11.

Материалы, пригодные для использования в системе 3D-ЛЛ приведены на рис. 2.12.



Рис. 2.12. Фоточувствительные материалы, используемые в 3D-ЛЛ и области их применения.

Использованный в данной работе фоторезист Femtobond (LZH, Германия) относится к негативным фоторезистам [142]. Он представляет собой гибридный органический-неорганический материал на основе пропоксида циркония, полученный золь-гель методом. В качестве фотоинициатора используется коммерчески доступное соединение Irgacure 369 (Ciba Specialty Chemicals Inc., США). Фоторезист характеризуется малой усадкой при полимеризации, что обеспечивает высокое соответствие получаемой структуры ее модели.

## 2.5.2. Подготовка образцов

Для изготовления структур капля фоторезиста наносится на поверхность стеклянной подложки и высушивается при комнатной температуре в течение суток для удаления из резиста остатков растворителя. В качестве подложек используются покровные стекла для микроскопии. Толщина применяемых стекол составляет 160-180 мкм.

После завершения процесса структурирования подложка с частично полимеризованным фоторезистом помещается в проявитель (изопропанол, либо н-пропанол) для удаления остатков неполимеризованного материала. Использование жидкого проявителя накладывает ряд ограничений на дизайн изготавливаемых структур. Во-первых, структура должна быть механически связана с подложкой и ее отдельные части должны быть соединены между собой, чтобы образец не удалился при промывании в проявителе. Во-вторых, существует ограничение на минимальную жесткость получаемых структур, связанное с поверхностным натяжением, возникающим при высушивании образца и испарении проявителя. Механическая жесткость структуры должна быть достаточной, чтобы выдерживать деформации, вызываемые силами поверхностного натяжения капли проявителя.

После завершения процесса структуры представляют собой проявленный фоторезист, заполненный воздухом.

## **2.6. Определение оптимальных параметров изготовления образцов методом трехмерной лазерной литографии**

Для определения оптимальных параметров изготовления, которые обеспечили бы получение образцов с высоким разрешением, проводилось изготовление тестового массива структур типа “поленница” (см. рис 2.13).

Структура “поленница” является трехмерным фотонным кристаллом [143], который широко применяется в качестве тестового объекта для 3D-ЛЛ. Простота структуры “поленницы” позволяет достаточно легко по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) определить качество изготовленных образцов при заданных параметрах мощности лазера и скорости перемещения трансляторов.

Параметром, который определяет конечный результат, является доза лазерного излучения, накопленного фоторезистом. При последовательном структурировании (фоторезист подвергается однократной экспозиции) доза излучения определяется мощностью лазера и скоростью перемещения трансляторов. Уменьшение дозы лазерного излучения приводит к уменьшению характерных размеров вокселей.

Для определения рабочего диапазона параметров в пространстве координат “скорость транслирования–мощность лазерного излучения” производится изготовление массива кристаллов “поленница” при варьировании скорости перемещения трансляторов и мощности лазерного излучения. В приведенном примере скорости трансляторов варьировались в диапазоне 0.5-2 мм/с, мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 60–140 мВт.

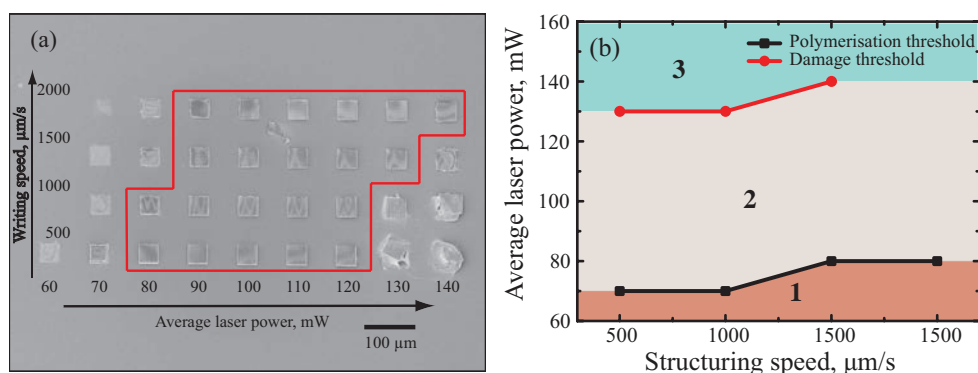


Рис. 2.13. (а) СЭМ-изображение массива структур типа “поленица”, изготовленных с различными мощностями лазера и скоростями структурирования, (b) — результат обработки данных массива тестовых структур, область 1 соответствует недостаточной экспозиции, область 2 соответствует окну допустимых параметров структурирования, область 3 соответствует термической деградации полимера.

Обработка результатов изготовления массива кристаллов типа “поленица” с разными мощностями лазера и скоростями движения трансляторов позволила определить диапазон параметров, при которых возможно получение механически стабильных структур и не происходит термической деградации фоторезиста [144]. Поле возможных параметров структурирования делится на три области (см. рис. 2.13 b): область (1) недостаточной экспозиции (при этом структуры либо не обладают механической стабильностью, либо полностью вымываются при проявке из-за недостаточной степени полимеризации резиста); область нормальной экспозиции (2); область избыточной экспозиции (3) в которой происходит термическая деградация фоторезиста.

Для демонстрации возможностей системы 3D-ЛЛ была изготовлена микро модель кораблика-флюгера, установленного на шпильке Адмиралтейства в Санкт-Петербурге (см.рис. 2.14). Размер изготовленной структуры составляет  $40 \times 60$  мкм, при этом толщина элемента, показанного на вставке к рисунку, составляет  $\approx 300$  нм. Рисунок 2.15 демонстрирует в

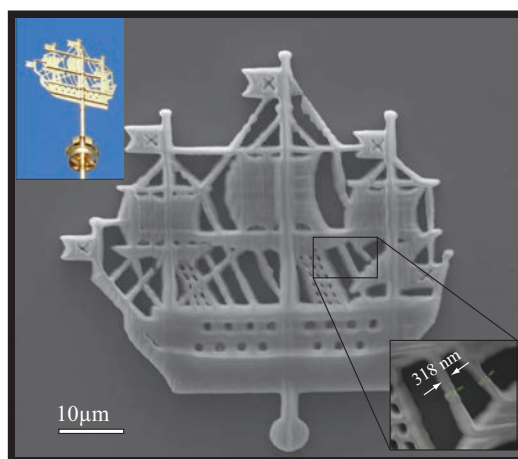


Рис. 2.14. Трехмерная микрокопия кораблика-флюгера, установленного на шпилье Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, изготовленная методом 3D-ЛЛ. Полученная структура имеет размеры  $40 \times 60$  мкм. На вставке – фотография кораблика, размер которого составляет  $\approx 2$  м в длину и  $\approx 1.5$  м в высоту.

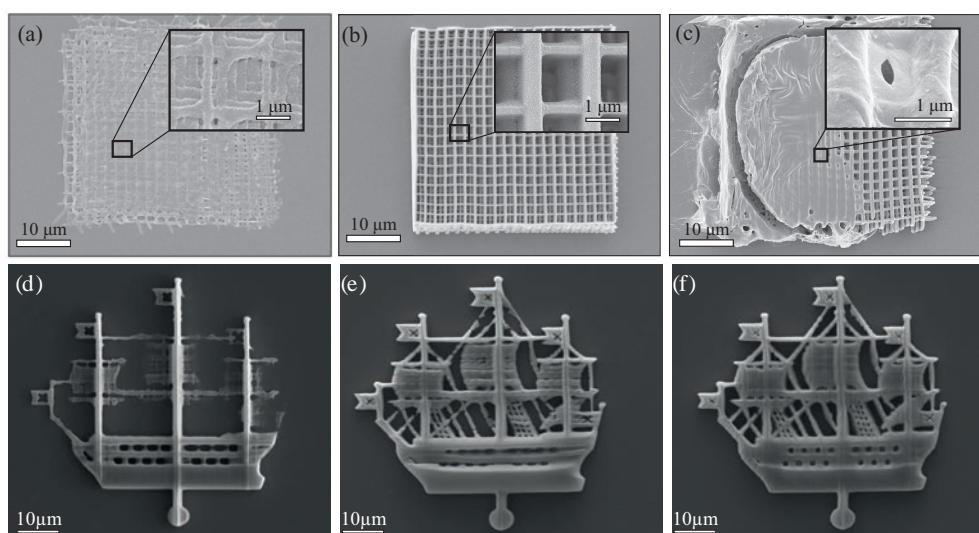


Рис. 2.15. СЭМ-изображения фотонных кристаллов типа “поленница” при (a) недостаточной, (b) нормальной, (c) избыточной экспозиции. (d-f) СЭМ-изображения “кораблика”-флюгера при различных экспозициях (экспозиция увеличивается слева направо)

увеличенном масштабе изображения структур поленницы и кораблика-флюгера, полученных в различных режимах работы системы 3D-ЛЛ. Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии.

## **2.7. Два режима создания трехмерных субмикронных структур методом лазерной литографии**

В данном разделе рассматриваются возможные подходы к заданию последовательности команд, определяющих работу системы 3D-ЛЛ. Излагаются методы, позволяющие задавать как объекты сложной формы, так и периодические структуры.

При работе со сложными объектами, для которых определение простого алгоритма для описания формы не представляется возможным, т.е. структуру невозможно описать математически, либо невозможно выделить элементарную транслируемую ячейку, единственным способом является построение трехмерной модели объекта. Наиболее распространенным форматом, де-факто применяющимся при изготовлении методами быстрого прототипирования, является формат STL (stereolithography) [145]. Поверхность объекта задается в виде списка треугольных граней, которые описывают его поверхность, а также нормалей к граням. Для создания трехмерного объекта управляющая программа строит сечения модели набором параллельных плоскостей. Шаг разбиения по высоте, определяющий расстояние между секущими плоскостями, может быть как равномерным, так и неравномерным [146]. Шаг разбиения ограничен сверху размерами вокселя, чтобы структура сохраняла механическую стабильность. В результате такой процедуры разбиения модель трехмерного объекта представляется в виде набора слоев, в каждом слое содержится информация о контурах объекта. Процедура построения сечений изображена на рис. 2.16.

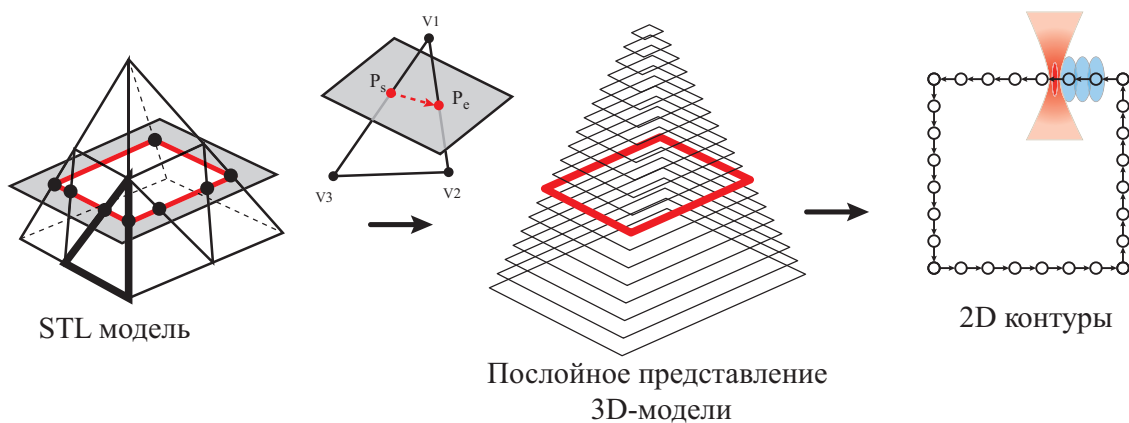


Рис. 2.16. Процедура определения набора данных для двумерного сканирования. Исходный файл с трехмерной моделью объекта пересекается набором параллельных плоскостей. Линии пересечения получаются путем соединения точек, в которых треугольники пересекаются с секущей плоскостью. Соединением точек пересечения получается контур объекта в срезе на фиксированной высоте. После этого полученный контур преобразуется в данные о полимеризуемых пространственных областях.

После разбиения модели на слоевые сечения необходимо выбрать метод, по которому контуры объекта будут преобразовываться в конечную структуру за счет перемещения трансляторов и локальной полимеризации фоторезиста. Эти методы можно разделить на два типа – “растровый” и “векторный”, по аналогии с растровой и векторной графикой. В случае “растрового” метода структурирования движение фокуса лазера по образцу производится аналогично движению электронного пучка в электронно-лучевой трубке – последовательно вдоль набора дискретных точек или линий, равномерно заполняющих определенную область. Размеры области, в которой осуществляется растровое сканирование, определяются максимальными геометрическими размерами создаваемого объекта.

В точках растра, где фоторезист должен быть полимеризован, лазер включается открытием затвора (включением акусто-оптического модулятора). Схема движения фокуса лазера для случая растрового сканирования показана на рис. 2.17(a). Отметим, что данный метод оказывается затратным по времени при создании объектов большого объема. Для оптимизации времени изготовления больших объектов подходит “векторный” метод.

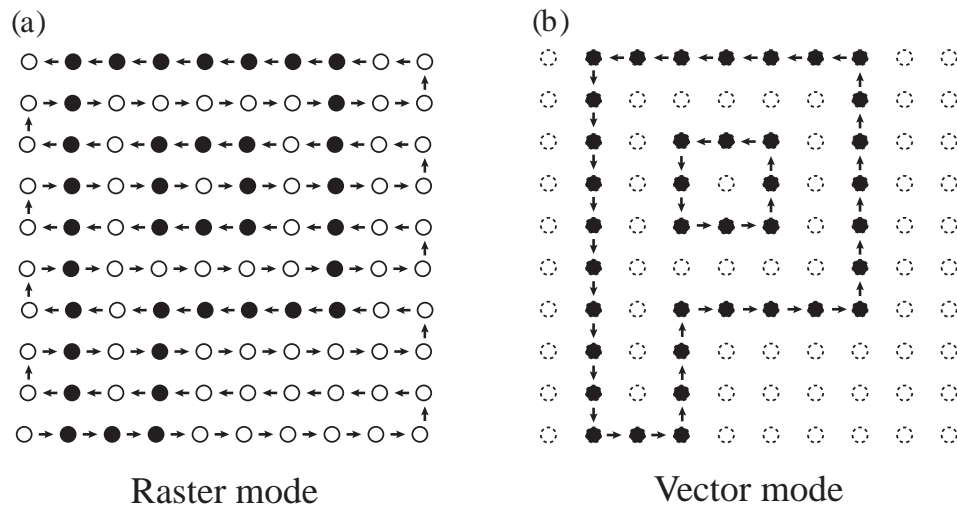


Рис. 2.17. Два основных метода сканирования при двухфотонном структурировании: растровый (a) и векторный (b). Показано, как два метода сканирования могут быть использованы для создания одного и того же объекта на примере символа “Р”. Заполненными и незаполненными кружками обозначены экспонированные и неэкспонированные области соответственно. Пунктирные кружки обозначают, что сканирование в данных областях не производится.

При “векторном” режиме сканирования фокус лазера перемещается не по сетке растра, а по траекториям, являющимися контурами изготавливаемого объекта. При этом значительно сокращается количество перемещений, совершаемых трансляторами, что ведет к сокращению времени изготовления. Например, в работе [33] было продемонстрировано



сокращение времени изготовления объекта с 180 до 13 минут. Схематически траектории движения трансляторов при векторном сканировании показаны на рис. 2.17(b).

В понятие “векторного” режима также можно включить прямое программирование траекторий движения транслятора. Данный метод задания структуры наилучшим образом подходит для случая, когда характерные размеры изготавливаемых объектов соизмеримы с размером вокселя, например когда речь идет об изготовлении фотонных кристаллов для ИК- и видимого диапазона [147]. При “векторном” режиме задания структуры движение трансляторов не ограничивается перемещением в плоскости  $XU$ , возможно синхронное перемещение по всем трем пространственным координатам.

Разница между “растровым” и “векторным” заданием структур продемонстрирована на рис. 2.18 на примере кристаллов типа инвертированного яблонювита.

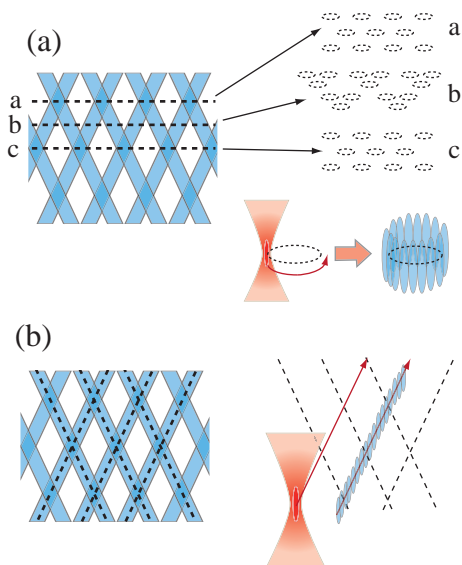


Рис. 2.18. Два метода определения формы создаваемого объекта: (a) - методом последовательного растрового сканирования, (b) – путем программирования траектории движения трансляторов, используя симметрию системы.

## 2.8. Выводы

В данной главе был рассмотрен метод трехмерной лазерной литографии. Показано, что основное отличие 3D-ЛЛ от стереолитографии заключается в использовании двухфотонного поглощения для полимеризации фоторезистов. Благодаря пороговому характеру полимеризации при двухфотонном поглощении разрешение 3D-ЛЛ существенно превосходит аналогичную величину для стереолитографии:  $\lambda/8$  для случая 3D-ЛЛ по сравнению с  $\lambda/2$  в стереолитографии. Пороговый характер двухфотонного поглощения позволяет создавать трехмерные структуры произвольной формы. Продемонстрирован принцип поиска оптимальных параметров изготовления микрообъектов. Изготовлен демонстрационный объект – микрокопия кораблика-флюгера.

## Глава 3

# Фотонные кристаллы, изготовленные методом трехмерной лазерной литографии и их зонная структура

В данной главе приводятся результаты изготовления ФК типа “поленница” и инвертированного яблоновита с помощью трехмерной лазерной литографии, СЭМ-изображения образцов и результаты расчетов их фотонной зонной структуры.

### 3.1. “Поленница”

Кристалл типа “поленница” является трехмерным ФК [1], который в силу простоты своей структуры использовался в качестве тестового объекта для отработки режимов литографа. Впервые с помощью 3D-ЛЛ кристаллы “поленницы” были получены в 1999 году [143], а кристаллы, имеющие запрещенную зону в ИК-области спектра (в телекоммуникационном диапазоне 1.3-1.5 мкм) были синтезированы лишь в 2004 году [148].

#### 3.1.1. Кристаллическая решетка “поленницы”

ФК “поленница” образован стержнями прямоугольного сечения (при изготовлении с помощью 3D-ЛЛ сечение стержней может отличаться от прямоугольного) и обладает трансляционной симметрией объемноцентрированной тетрагональной решетки с постоянными  $a$  и  $c$ . Элементарная ячейка кристалла определяется следующим образом (см. рис. 3.1):

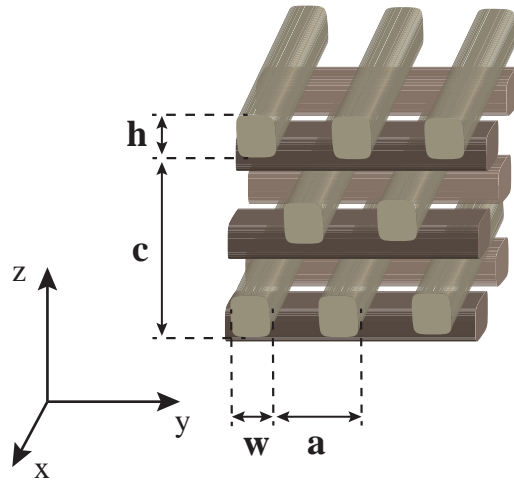


Рис. 3.1. Схематическое изображение фрагмента кристалла “поленница” с упаковкой слоев  $ABCD A \dots$ .  $a$  - расстояние между центрами соседних стержней,  $c$  - период решетки в направлении роста,  $d, h$  - ширина и высота образующего кристалл стержня соответственно.

первый стержень расположен вдоль оси  $x$ , центр стержня смещен в точку  $(0, 0, -c/8)$ . Следующий стержень расположен вдоль оси  $y$  с центром в точке  $(0, 0, c/8)$ . В кристалле ось  $z$  является осью инверсии четвертого порядка. Структура обладает зеркальной симметрией относительно плоскостей  $(zx)$  и  $(zy)$ . Элементарная ячейка обладает симметрией  $D_{2d}$ , а кристалл принадлежит пространственной группе  $I_{\bar{4}m2}$ . При соотношении постоянных решетки  $c/a = \sqrt{2}$  кристалл имеет ГЦК-симметрию, при  $c/a = 1$  кристалл имеет объемно-центрированную кубическую симметрию.

Под фактором заполнения будем подразумевать объемную долю пространства, занимаемую стержнями. Фактор заполнения можно характеризовать соотношением  $w/a$ , где  $w$  – ширина стержня. Стоит отметить, что структура “поленницы” с прямоугольными стержнями одновременно является и инвертированной структурой с “воздушными стержнями” толщиной  $1 - w$ , которые находятся в окружающем материале с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ .

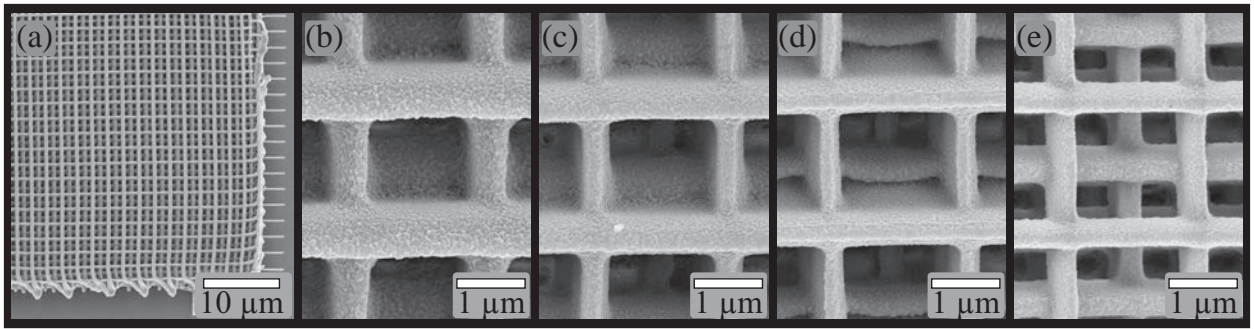


Рис. 3.2. Фотонные кристаллы типа “поленница” с постоянными решетки  $a = 2$  мкм и  $c = 2.8$  мкм и различными факторами заполнения, изготовленные методом 3D-ЛЛ.

### 3.1.2. Синтез фотонных кристаллов “поленница”

Изготовление кристаллов “поленницы” с различными факторами заполнения осуществлялось методом 3D-ЛЛ, описанным в главе 2. Использовались следующие режимы: скорость перемещения трансляторов составляла 1 мм/с, средняя мощность лазера лежала в диапазоне 80-120 мВт. Размеры полученных кристаллов составляли  $\approx 50 \times 50 \times 15$  мкм. На рис. 3.2 приведены СЭМ-изображения кристаллов “поленницы” с различными факторами заполнения, полученными за счет изменения толщины образующих стержней. Кристаллы состоят из взаимно ортогональных стержней с переменной толщиной  $w$ , высотой  $c/4$  с периодами решетки  $a = 2000$  нм,  $c = 2800$  нм.

### 3.1.3. Фотонная зонная структура “поленницы”

Для изучения фотонных свойств кристаллов типа “поленница” в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости был проведен расчет фотонной зонной структуры методом плоских волн. В проведенных расчетах рассматривалась “поленница”, состоящая из стержней прямоугольного сечения шириной  $w$  и высотой  $c/4$ . В случае  $c = \sqrt{2}a$  объемноцентрированная тетрагональная решетка обладает симметрией

гранцентрированной кубической решетки, Зона Бриллюэна (ЗБ) которой по форме наиболее близка к сферической. Теоретически именно в абстрактной пространственно-изотропной решетке со сферической ЗБ легче всего реализуются условия для возникновения полной запрещенной зоны.

Для определения фотонной запрещенной зоны, т.е. области частот, где отсутствуют собственные состояния электромагнитного поля независимо от направления волнового вектора, достаточно выполнить расчет собственных состояний для векторов на границах неприводимой области зоны Бриллюэна. На рис. 3.3 представлены результаты численного расчета

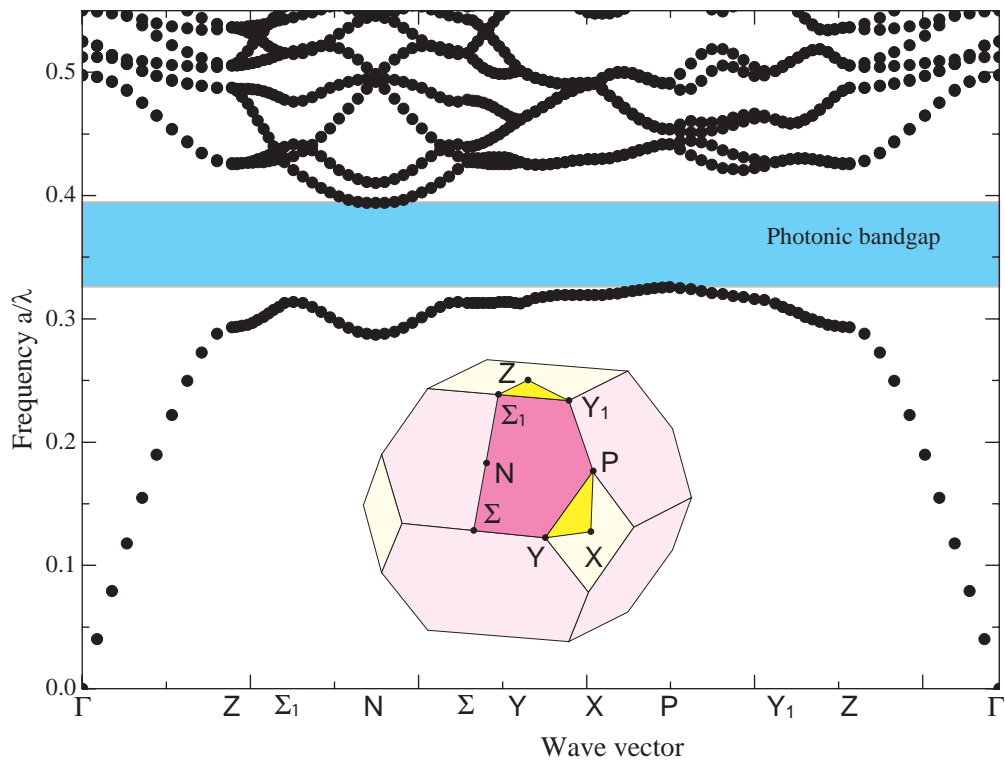


Рис. 3.3. Низкочастотная область фотонной зонной структуры кристалла типа “поленица”. Вычисления выполнены для прямоугольных стержней шириной  $w = 0.28a$ , (где  $a$  - постоянная решетки) с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 13$  в воздушном окружении. Волновые векторы приведены для неприводимой области зоны Бриллюэна. Фотонная запрещенная зона выделена цветом. На вставке – зона Бриллюэна объемно-центрированной тетрагональной решетки. Неприводимая область зоны Бриллюэна для структуры типа “поленица” –  $ZY_1PXY\Sigma\Sigma_1$ .

та фотонной зонной структуры для “поленницы”, состоящей из стержней с параметрами  $w = 0.28a$ ,  $\varepsilon = 13$ , а также зона Бриллюэна и ее неприводимая часть. Видно, что в области частот  $a/\lambda = 0.32 - 0.39$  отсутствуют собственные состояния, что свидетельствует о существовании полной фотонной запрещенной зоны. Высокочастотный край запрещенной зоны определяется самым коротким волновым вектором на поверхности зоны Бриллюэна  $\Gamma \rightarrow N$ . Что касается низкочастотной границы, то наибольшее значение принимают три волновых вектора на поверхности зоны Бриллюэна в точках  $Y$ ,  $Y_1$  и  $P$ , неэквивалентность которых определяет симметрия ячейки  $D_{2d}$ . В рассматриваемой структуре низкочастотная область определяется точкой  $P$ .

#### **3.1.4. Зависимость фотонной зонной структуры “поленницы” от фактора заполнения**

На рис. 3.4 приведены СЭМ-изображения кристаллов “поленницы” с различными факторами заполнения. Зонные структуры были рассчитаны для материала с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 6$ .

Был проведен анализ ширины фотонной запрещенной зоны в зависимости от основных параметров структуры. Из рис. 3.5(а) хорошо видна зависимость ширины запрещенной зоны от степени заполнения: при малых значениях  $w/a$  полная запрещенная зона отсутствует, с увеличением  $w/a$  она появляется, причем ее ширина зависит от этого параметра немонотонно (рис. 3.5(а)). При малых значениях диэлектрической проницаемости материала ФК ( $\varepsilon = 6$ ) наибольшая величина запрещенной зоны достигается при соотношении  $w/a \approx 0.35$ . По мере увеличения  $\varepsilon$  большая ширина запрещенной зоны соответствует более тонким стержням. Также была рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны от

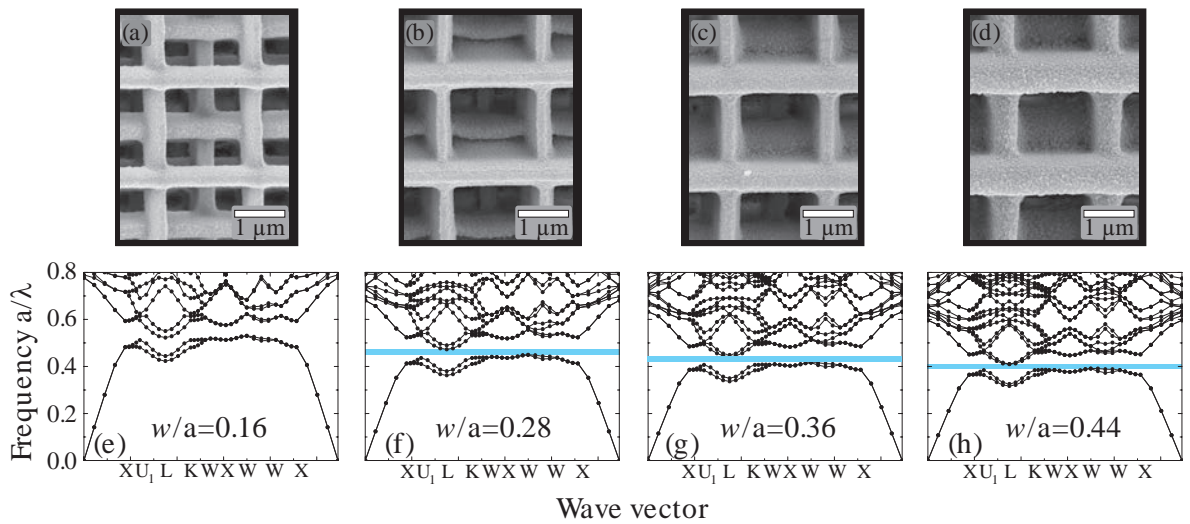


Рис. 3.4. (a-d) Кристаллы “поленница” с различными факторами заполнения  $w/a$  и фотонные зонные структуры (e-h), рассчитанные для материала с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 6$  в воздушном окружении. Волновые вектора приведены для первой зоны Бриллюэна, включающей в себя края полной запрещенной зоны. Области спектра, соответствующие полной запрещенной зоне, отмечены голубым цветом.

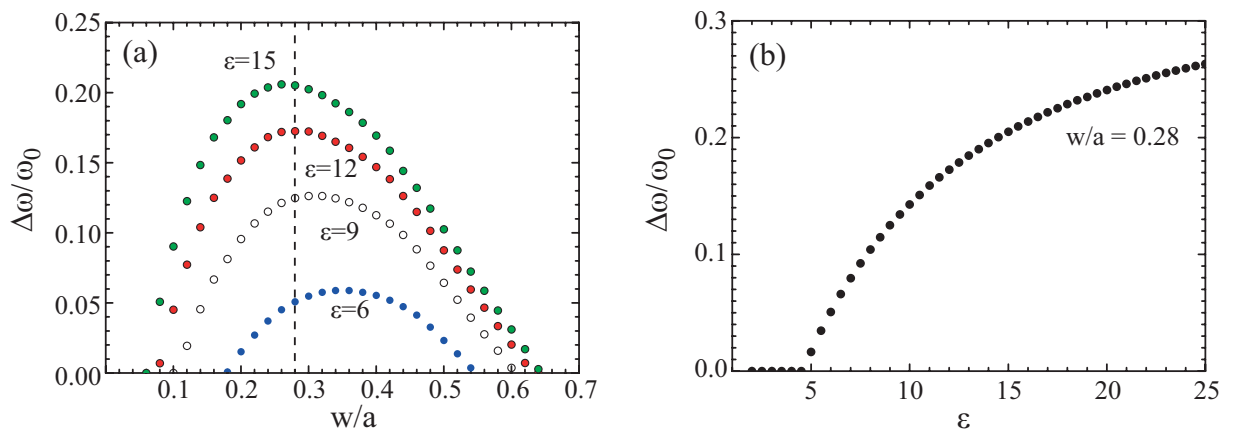


Рис. 3.5. (a) Зависимость ширины запрещенной зоны от степени заполнения  $w/a$  для разных значений диэлектрической проницаемости стержней  $\epsilon$ . (b) Зависимость ширины запрещенной зоны от диэлектрической проницаемости при  $w/a = 0.28$ .

диэлектрической проницаемости стержня  $\epsilon$  при фиксированном значении  $w$  (рис.3.5b). Из полученной зависимости видно, что полная фотонная запрещенная зона возникает в структуре “поленница”, состоящей из стержней с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \approx 5$ .



## 3.2. Инвертированный яблонит

ФК типа яблонита являются первыми экспериментально изготовленными структурами, в которых было продемонстрировано существование фотонной запрещенной зоны при достаточно высоком контрасте [149]. Изготовление яблонита (диэлектрическая структура с воздушными стержнями) методом 3D-ЛЛ с использованием негативных фоторезистов наталкивается на ряд технологических проблем. Более удобной для изготовления является структура с диэлектрическими стержнями и воздушным заполнением. Такие ФК являются инвертированными по отношению к структуре прямого яблонита.

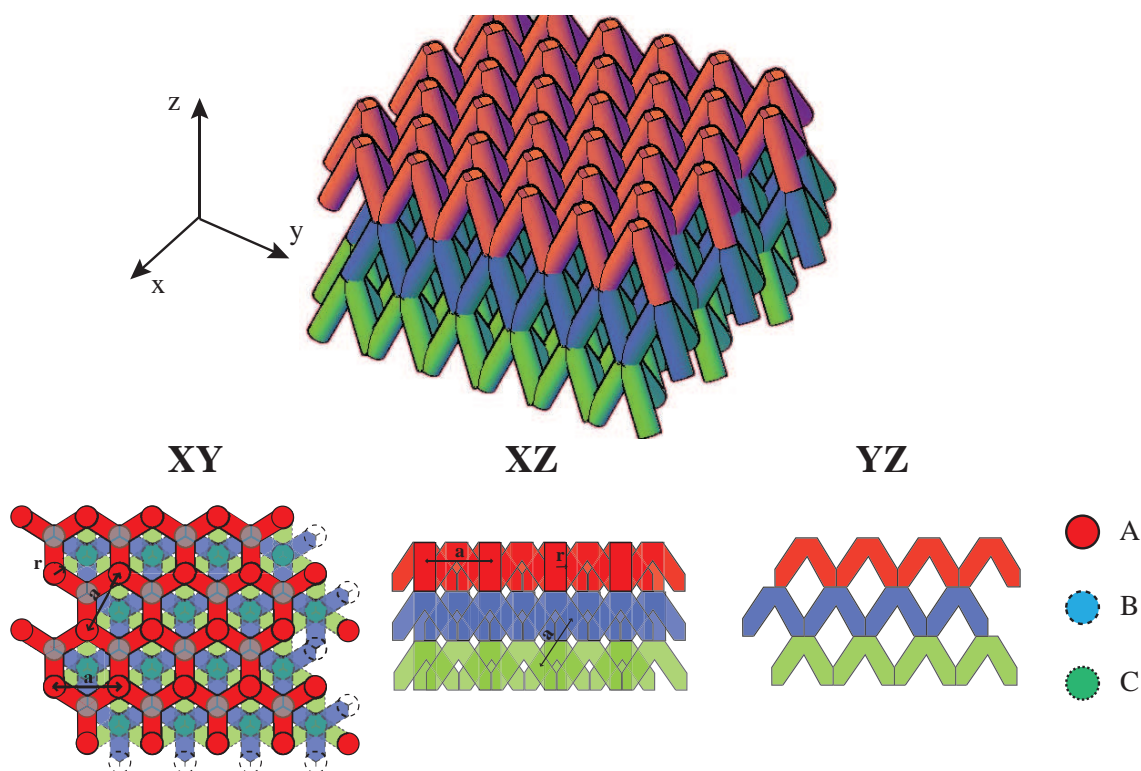


Рис. 3.6. Схематическое изображение структуры инвертированного яблонита в различных плоскостях.

Изготовленные в данной работе кристаллы образованы цилиндрами из диэлектрика в воздушном заполнении, в то время как кристалл яблонита представляет собой воздушные цилиндры в диэлектрике

[150]. Оси образующих кристалл цилиндров направлены вдоль векторов трансляции ГЦК-решетки  $(\mathbf{x} + \mathbf{y})a/2$ ,  $(\mathbf{x} + \mathbf{z})a/2$  и  $(\mathbf{y} + \mathbf{z})a/2$ , где  $a$  — постоянная кубической решетки. Схематическое изображение различных сечений кристалла инвертированного яблонювита приведено на рис. 3.6. Угол между вертикальной осью кристалла и образующими цилиндрами составляет  $35.5^\circ$ , угол между проекциями образующих кристалл цилиндров составляет  $120^\circ$ . Изготовление кристаллов инвертированного яблонювита осуществлялось методами растрового и векторного сканирования.

### **3.2.1. Изготовление кристаллов инвертированного яблонювита методом растрового сканирования**

Был изготовлен ряд образцов инвертированного яблонювита при различных параметрах процесса по заранее созданной трехмерной модели методом растрового сканирования, описанного в главе 2.

Изготовление фотонных кристаллов осуществлялось при средней мощности лазерного излучения 2.4 мВт и скорости сканирования 10 мкм/с. После завершения изготовления структуры образец проявлялся в изопропанолe для удаления неполимеризованного фоторезиста.

Был изготовлен ряд образцов, в том числе структура размером  $31 \times 25 \times 12$  мкм<sup>3</sup>, образованная цилиндрами диаметром  $\sim 740$  нм и постоянной решетки  $a \sim 4.2$  мкм. СЭМ-изображения одной из полученных структур показаны на рис. 3.7. Расчетный фактор заполнения структуры составляет  $\sim 15\%$ . Хорошо видно, что изготовленная методом 3D-ЛЛ структура инвертированного яблонювита не обладает дефектами, характерными для ФК на основе синтетических опалов, которые лишь в первом приближении можно считать обладающими ГЦК-решеткой [4].

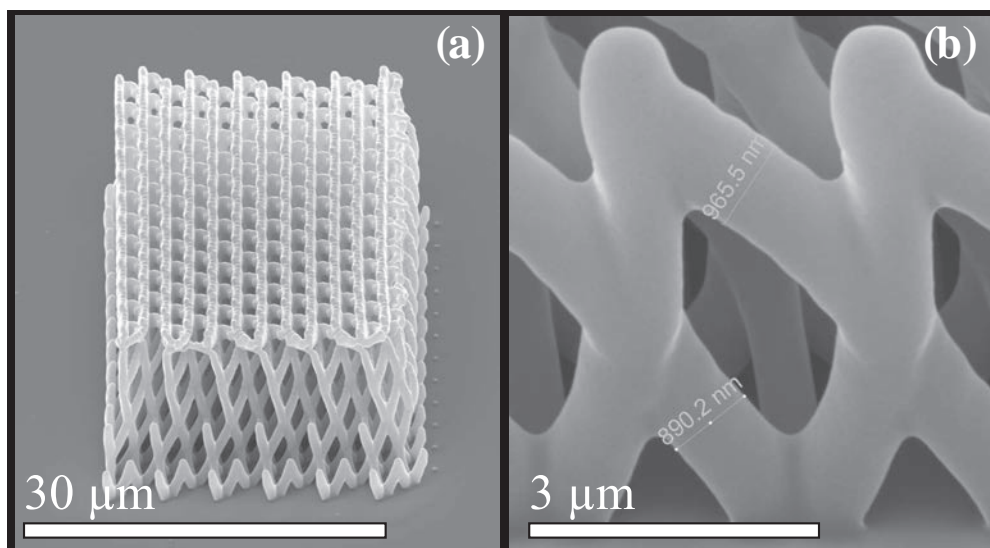


Рис. 3.7. Кристаллы инвертированного яблоновита, изготовленные методом растрового сканирования.

Несмотря на достаточно высокое соответствие изготовленной структуры идеальной форме инвертированного яблоновита, существенным недостатком метода растрового сканирования для изготовления ФК является достаточно большое время изготовления. Так, получение одного образца занимало примерно 6 часов.

### **3.2.2. Изготовление кристаллов инвертированного яблоновита методом векторного сканирования**

Метод векторного сканирования, описанный в главе 2, позволяет существенно сократить время изготовления образцов ФК.

Как и в случае изготовления кристаллов с помощью растрового метода сканирования, изготавливалась серия образцов при постоянной скорости перемещения трансляторов 40 мкм/с и различной мощности полимеризующего лазера  $P = 8-12$  мВт. Время, затраченное на изготовление одного образца с размерами  $20 \times 18 \times 10$  мкм, составило примерно 8 минут.

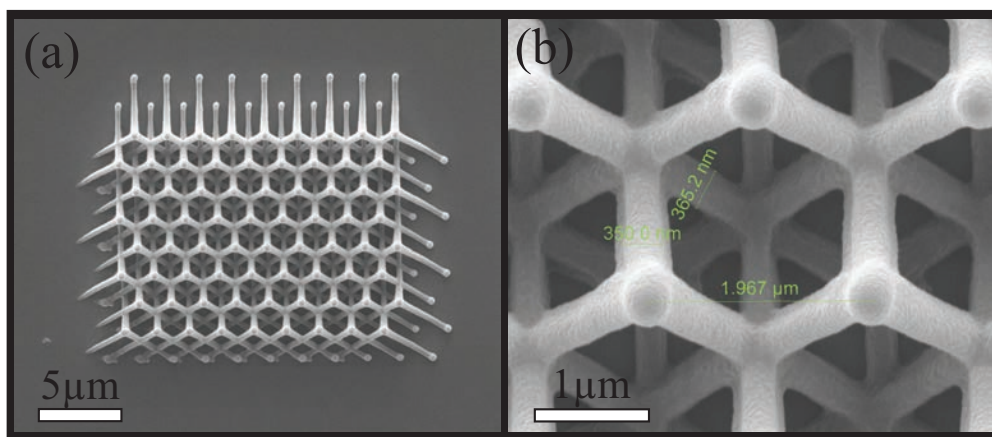


Рис. 3.8. Кристалл инвертированного яблоновита, изготовленный методом векторного сканирования. Период решетки – 2 мкм, ширина образующих кристалл стержней – 350 нм.

На рис. 3.8(с,d) приведены СЭМ-изображения полученных кристаллов инвертированного яблоновита. Векторное построение структуры позволило снизить толщину образующих цилиндров примерно до 350 нм. Использование векторного подхода к заданию кристалла позволило также уменьшить период решетки до 2 мкм.

Существенное снижение времени изготовления (с 6 часов до 8 минут) позволяет говорить о возможности изготовления больших по размеру ФК, пригодных для спектроскопических и дифракционных исследований. Объясним столь большую разницу во времени изготовления, используя рис. 3.9. При использовании трехмерной модели кристалла реальный объект создается послойно. При этом траектории движения в слое определяются пересечением трехмерной модели с секущей плоскостью. Малый радиус траекторий вследствие ограничений на развиваемое трансляторами ускорение ведет к малым значениям скоростей, обеспечивающих воспроизведение формы кристалла с достаточной точностью. Изготовление кристалла методом векторного сканирования позволяет сократить время изготовления одной структуры до 8 минут, поскольку

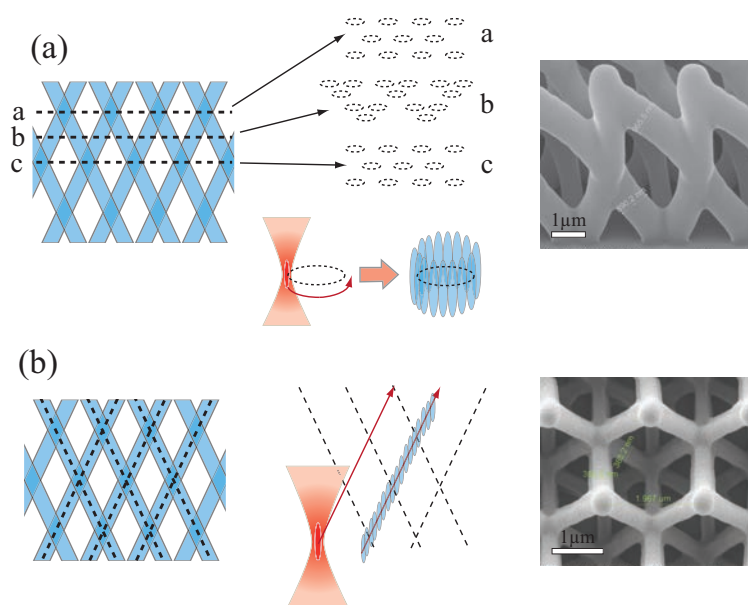


Рис. 3.9. Схематически изображенные траектории движения трансляторов в случае (a) изготовления по САD-модели (b) изготовления путем программирования движения трансляторов

большая часть времени формирования структуры приходится на линейные перемещения трансляторов с постоянной скоростью.

### 3.2.3. Фотонная зонная структура кристаллов инвертированного яблонюита

Для анализа и сравнения фотонных свойств различных структур с ГЦК-решеткой были рассчитаны фотонные зонные структуры прямого и инвертированного опала и яблонюита методом плоских волн. Описание метода расчета приведено в приложении А). Собственные частоты вычислялись как функции волновых векторов  $\mathbf{k}$  в диапазоне  $0.0 < a/\lambda < 1.0$ . Задача на собственные значения решалась с учетом  $20^3$  плоских волн с помощью разложения по векторам обратной решетки, лежащих в пределах параллелепипеда, построенного на этих векторах (длина ребра параллелепипеда составляла 20 векторов обратной решетки). Для вычисления эффективного тензора диэлектрической проницаемости ячейка

разбивалась на  $100^3$  элементов (использовалась сетка  $100 \times 100 \times 100$  ячеек). Результаты расчетов представлены на рис. 3.10.

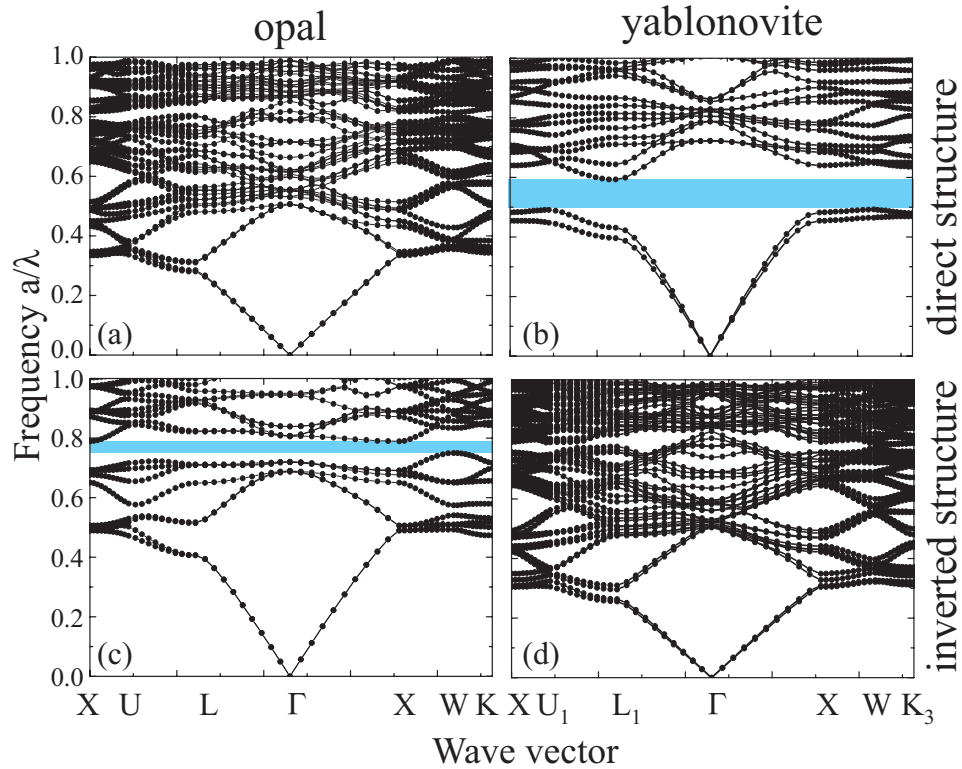


Рис. 3.10. Фотонная зонная структура для (a) прямого и (c) инвертированного опала, (b) прямого и (d) инвертированного яблоновита. Расчеты были выполнены для материала с  $\varepsilon = 13$  в воздушном окружении. Волновые вектора приведены для первой зоны Бриллюэна, включающей в себя края полной фотонной запрещенной зоны. Области ФЗЗ отмечены голубым цветом.

Как видно из рис. 3.10, полная запрещенная зона существует в кристаллах инвертированного опала и прямого яблоновита при достаточно высоком диэлектрическом контрасте и отсутствует в прямом опале (рис. 3.10a) и инвертированном яблоновите (рис. 3.10d). В инвертированном опале нижний край запрещенной зоны определяется направлением  $\Gamma \rightarrow W$ , а верхний край – направлением  $\Gamma \rightarrow X$ . В прямом яблоновите нижний край запрещенной зоны определяется направлением  $\Gamma \rightarrow W$ , а верхний – направлением  $\Gamma \rightarrow L$ . Полученные результаты согласуются с литературными данными [151–154]: в инвертированных опалах полная

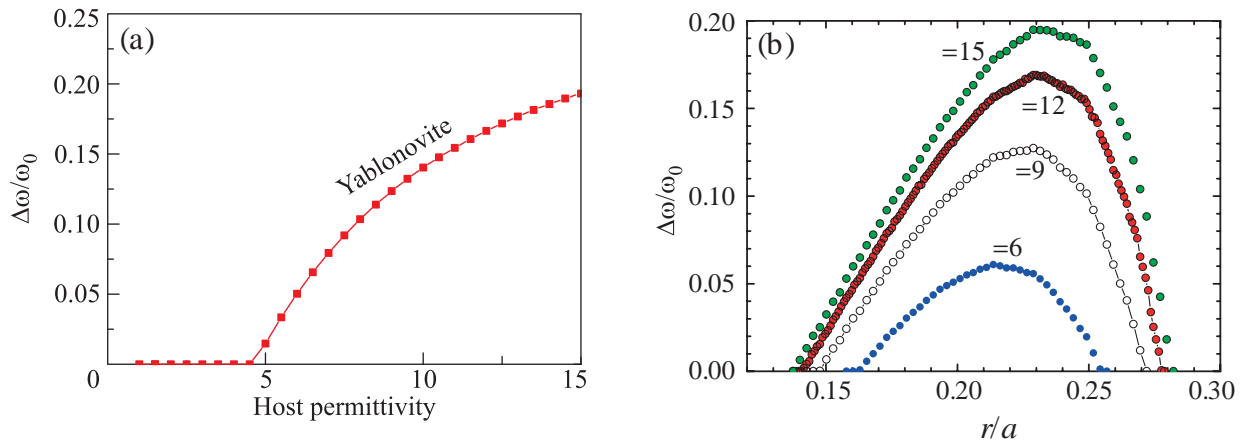


Рис. 3.11. зависимость ширины полной запрещенной зоны  $\Delta\omega/\omega_0$  от диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для структуры прямого яблоновита. Второй компонентой является воздух.

запрещенная зона наблюдается между восьмой и девятой фотонными ветвями с центральной частотой  $a/\lambda = 0.794$ , в прямом яблоновите полная запрещенная зона наблюдается между второй и третьей фотонной ветвью с центральной частотой  $a/\lambda = 0.543$ .

На рис. 3.11(a) представлена рассчитанная зависимость ширины  $\Delta\omega/\omega_0$  полной запрещенной фотонной зоны от диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для прямого яблоновита. Полная запрещенная зона появляется при контрасте диэлектрической проницаемости  $\varepsilon \geq 4.8$ . Ширина запрещенной зоны монотонно возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости матрицы (в исследованном диапазоне  $\varepsilon$ ).

Связь величины полной запрещенной зоны с геометрическими и диэлектрическими параметрами структуры представлена на рис. 3.11(b). С увеличением  $\varepsilon$  область существования полной зоны расширяется. При этом существует оптимальное отношение радиуса цилиндров к периоду структуры  $r/a$ , которое соответствует максимальной ширине полной запрещенной зоны при данном значении  $\varepsilon$ . Например, для прямого яблоновита при  $\varepsilon = 12$  оптимальное отношение  $r/a = 0.232$  (в работе [150]



был получен близкий результат для цилиндрических отверстий с отношением  $r/a \cong 0.235$ ). Эта величина соответствует фактору заполнения  $f = 0.25$  (т.е. 75% структуры заполнены воздухом). При  $\varepsilon = 12$  в прямом яблоновите полная зона существует в достаточно широком диапазоне структурных параметров:  $0.14 < r/a < 0.28$ .

### **3.2.4. Инвертированный яблоновит со сверхструктурой**

С целью изготовления неупорядоченного стеклообразного материала на основе инвертированного яблоновита были значительно изменены режимы структурирования, которые использовались для создания упорядоченных образцов методом растрового сканирования. Скорость перемещения трансляторов была увеличена с 10 мкм/с до 500 мкм/с. Механическая стабильность образцов зависит от дозы облучения, поэтому средняя мощность лазерного излучения была увеличена с 2.4 мВт до 40 мВт. Время изготовления одного неупорядоченного образца по порядку величины совпало со временем изготовления упорядоченного кристалла (~6 часов). Это объясняется тем, что при большой скорости трансляторов значительная часть времени уходит на разгон и торможение, а фокус лазерного луча движется по сложной траектории с многочисленными изменениями направления сканирования. Результат такого технологического эксперимента представлен на рис. 3.12. Получены образцы, цилиндрические структурные элементы которых обладает сверхструктурой, т.е. состоит из более мелких элементов и пустот (воздуха). При этом, судя по данным СЭМ, нельзя говорить о строгом упорядочении сверхструктурных элементов. Элементы имеют цилиндрическую форму длиной порядка нескольких мкм и средним диаметром около 400 нм, причем



этот параметр имеет незначительный разброс. Таким образом, полученные образцы во многом аналогичны фотонному стеклу, образованному монодисперсными неупорядоченными коллоидными сферическими частицами [155, 156]. Важно отметить, что характер неупорядоченности можно изменять, меняя скорость перемещения трансляторов. При снижении скорости характерный размер элементов сверхструктуры будет уменьшаться, и образец по форме будет приближаться к упорядоченному идеальному кристаллу. Незначительная дисперсия квазицилиндрических частиц, образующих сверхструктуру, может приводить к появлению резонансных эффектов (резонансы типа  $M$  и в видимой области спектра), что является одним из характерных признаков фотонного стекла [4]. Неоднородная структура цилиндрического каркаса ГЦК-решетки опреде-

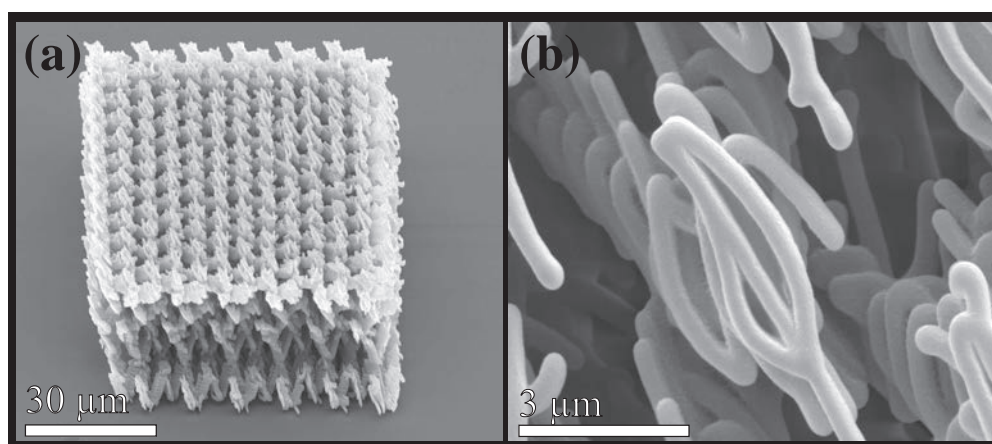


Рис. 3.12. Фотонный кристалл инвертированного яблоновита со сверхструктурой.

ляет ряд эффектов, которые обсуждаются при изучении ФК. Во-первых, рассмотрим один из ключевых параметров – контраст диэлектрической проницаемости ФК. В данном случае его можно менять не только путем заполнения пустот каким-либо веществом, но и путем варьирования средней диэлектрической проницаемости самого каркаса, за счет изменения размера и концентрации образующих его квазицилиндрических частиц в процессе изготовления самой структуры.

Рассмотрим аналогию обсуждаемой структуры и структуры ФК на основе опалов, состоящих из частиц аморфного кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Неоднородность по диэлектрической проницаемости ансамбля частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$ , образующих конкретный образец, вызывает появление дополнительного фонового рассеяния. Это рассеяние, интерферируя с основным брэгговским рассеянием, приводит к резонансу Фано, который может проявляться, в частности, в превращении брэгговских стоп-зон в брэгговские зоны пропускания [4, 157, 158]. В то же время неоднородность структуры каждой отдельной частицы  $\alpha\text{-SiO}_2$  приводит к такому нетривиальному оптическому эффекту, как селективное переключение стоп-зон при изменении каких-либо параметров ФК, например — при варьировании диэлектрической проницаемости заполнителя опалов [4, 36, 159]. Проявления обоих этих эффектов мы вправе ожидать и при исследовании оптических свойств инвертированного яблонювита со стеклообразной сверхструктурой. В дополнение к сказанному следует отметить, что несомненный интерес представляют вопросы локализации и делокализации света в подобной стеклообразной структуре, так как процессы локализации света, характерные для ФК типа яблонювита, могут интерферировать с процессами локализации из-за случайного рассеяния света на сверхструктурных элементах.

### **3.3. Выводы**

В данной главе были представлены результаты изготовления ФК методом 3D-ЛЛ на примере “поленницы” и инвертированного яблонювита. Переход от растрового к векторному сканированию позволяет улучшить параметры образцов. Например, в случае кристаллов инвертированного яблонювита удалось уменьшить диаметр образующих цилиндров с  $\sim 740$

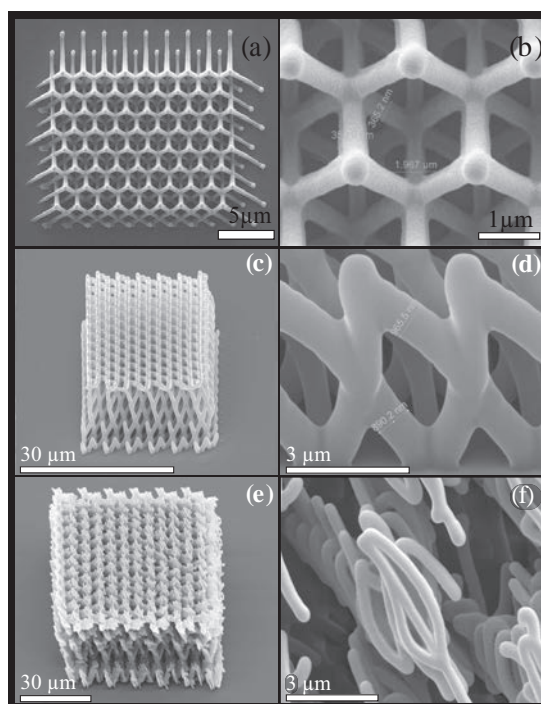


Рис. 3.13. СЭМ-изображения (в двух различных масштабах) структур, изготовленных с помощью 3D-ЛЛ. (а,б) Кристаллы инвертированного яблоновита, полученные с помощью векторного сканирования. (с,д) Кристаллы инвертированного яблоновита, полученные с помощью растрового сканирования. (е,ф) Кристаллы инвертированного яблоновита с разупорядоченной стеклообразной сверхструктурой, полученные растровым сканированием

нм до  $\sim 350$  нм, а также уменьшить период структуры с 4.2 мкм до 2 мкм. Время изготовления уменьшилось с 6 часов до 8 минут. Технология 3D-ЛЛ позволяет создавать стеклообразные структуры, при этом степень разупорядочения можно контролировать за счет изменения параметров процесса изготовления.

Зависимость ширины полной запрещенной зоны от структурных и диэлектрических параметров для инвертированных опалов, яблоновита и “поленницы” представлены на рис. 3.14. При этом стоит напомнить, что в случае с “поленницей” одна и та же структура может рассматриваться и как прямая, и как инвертированная. Из рисунков видно, что полная

запрещенная зона появляется в “поленнице” при контрасте диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = 4.6$ , в прямом яблоновите с  $r/a = 0.23$  при  $\varepsilon = 4.8$  и в инвертированном опале при  $\varepsilon = 8.7$ .

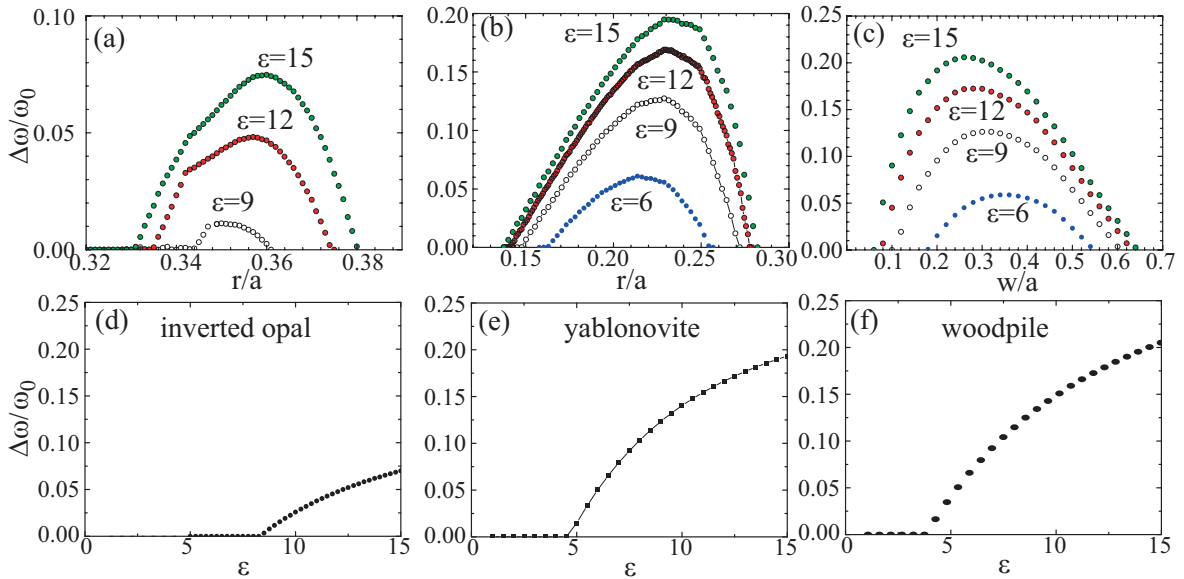


Рис. 3.14. Зависимости относительной ширины запрещенной зоны  $\Delta\omega/\omega_0$  от (a) радиуса сферических пустот в инвертированном опале, (b) радиуса воздушных цилиндров в прямом яблоновите с параметрами  $r/a = 0.23$ , (c) ширины прямоугольных стержней “поленницы”. Радиус сферы, радиус цилиндров и толщина стержней измерены в единицах постоянной кубической решетки  $a$

Для всех кристаллов наблюдается общая тенденция, а именно – увеличение относительной ширины запрещенной зоны с ростом контраста диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (в пределах рассмотренного диапазона). При каждом заданном значении  $\varepsilon$  существует оптимальный фактор заполнения, при котором относительная ширина запрещенной зоны максимальна. Например, при  $\varepsilon = 15$  наибольшая ширина зоны в инвертированном опале достигается при диаметре сфер  $0.36a$ , диаметр цилиндров в яблоновите при этом составлял бы  $0.32a$ , а квадратные стержни в ГЦК-структуре “поленницы” ( $c = \sqrt{2}a$ ) имели бы ширину примерно  $0.28a$ . Стоит также заметить, что значение оптимального радиуса  $r = 0.23a$  для яблоновита соответствует степени заполнения структуры

$f = 25\%$  (т.е. 75% объема кристалла заполнены воздухом). Это значение близко к таковому в инвертированном опале, где воздушные сферы в ГЦК-решетке занимают 74% объема образца.

## Глава 4

# Многоволновая брэгговская дифракция в фотонных кристаллах на основе синтетических опалов

В главе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования 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 состояний. Опалы обладают ГЦК решеткой, образованной плотноупакованными частицами  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с характерным размером несколько сотен нанометров. 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.

Следует отметить, что 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. Такой набор данных позволит интерпретировать спектры, однозначно связав наблюдаемые линии с определенными системами плоскостей  $(hkl)$  и исключить другие возможные

причины появления полос в спектрах, не связанные с брэгговской дифракцией (например, линии, связанные с двойникованием ГЦК-структуры, дефектные или поверхностные моды). Проблема получения такого набора спектров связана с эффектом полного внутреннего отражения на границе раздела опал-воздух, что ограничивает диапазон углов, доступных для измерения.

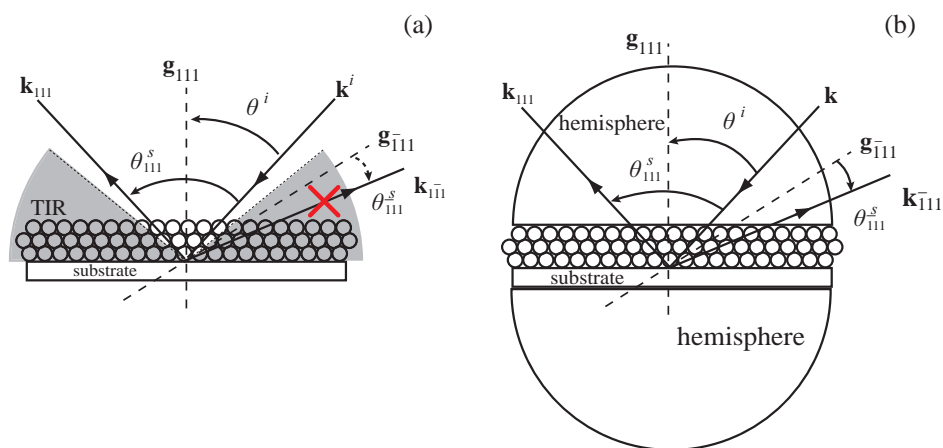


Рис. 4.1. (а) Схема, демонстрирующая ход лучей при падении света под углом  $\theta^i$  на растущую систему плоскостей опала (111). Луч, отраженный под зеркальным углом от плоскостей (111) может быть зарегистрирован, в то время как луч, отраженный от системы плоскостей ( $\bar{1}11$ ) попадает в область полного внутреннего отражения и не выходит из образца. (б) Образец опала помещен между двумя полусферами из оптически прозрачного материала с коэффициентом преломления, близким к коэффициенту преломления опала. Схема демонстрирует возможность регистрации луча, отраженного от плоскостей ( $\bar{1}11$ ), в эксперименте с полусферами.

Световые лучи, распространяющиеся внутри образца опала и падающие на интерфейс с воздухом (или любую другую среду с низким показателем преломления) под слишком большим углом, испытывают полное внутреннее отражение, и световой пучок не выходит из образца. В данной работе для исследования МБД была разработана оригинальная экспериментальная установка (схематически изображенная на рис. 4.3).

Образец опала закреплялся в держателе, состоящем из двух кварцевых полусфер, что позволило преодолеть проблему полного внутреннего отражения на границе интерфейса опал-воздух или опал-подложка и получить полный набор экспериментальных данных, необходимый для анализа эффекта МБД в опалах.

#### **4.1. Экспериментальная установка и исследуемые образцы синтетических опалов**

Для проведения исследований явления МБД использовались образцы опаловых пленок, сформированных из сферических частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> изготавливались методом гидролиза тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде [160]. Ряд упорядоченных пленок высокого качества был выращен путем вертикального осаждения частиц на подложки из плавленого кварца. Образцы были изготовлены в лаборатории физики аморфных полупроводников ФТИ им. Иоффе.

Большинство экспериментальных данных было получено при изучении образца, размер которого в латеральной плоскости составлял 15×20 мм<sup>2</sup>. Латеральная плоскость образца совпала с кристаллографической плоскостью (111). Толщина образца составляла 24 слоя частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.

Целью работы было исследование МБД, которая наблюдается в определенных областях волновых векторов падающего света  $\mathbf{k}_i$  и длин волн  $\lambda$ . Эти области определяются в результате анализа фотонной зонной структуры. Под фотонной зонной структурой мы будем подразумевать набор дисперсионных кривых ( $hkl$ ), рассчитанных для определенных сечений зоны Бриллюэна и представленных в координатах “энергия – волновой вектор  $\mathbf{k}$ ” или, что эквивалентно, в координатах “брэгговская



длина волны  $\lambda_{hkl}$  – угол падения  $\theta''$  (см. рис.4.2). Для каждой системы  $(hkl)$  плоскостей был проведен расчет дисперсионной зависимости длины волны дифрагированного пучка по формуле Брэгга, которая для случая ГЦК решетки имеет вид: [4, 54, 161, 162]:

$$\lambda_{hkl} = 2d_{111}n_{opal}\left(\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2}\right)^{1/2}|\cos(\theta_{hkl})| \quad (4.1)$$

где  $d_{111}$  – расстояние между соседними плоскостями (111),  $d_{111} = \sqrt{2/3}D = 296$  нм ( $D = 350$  нм – диаметр сфер  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в исследованном образце),  $n_{opal} = 1.32$  – средний показатель преломления системы опал-заполнитель с воздухом в качестве заполняющего вещества и  $\theta_{hkl}$  – угол между волновым вектором падающего света  $\mathbf{k}_i$  и вектором обратной решетки  $\mathbf{g}_{hkl}$ . Расчет производился для высокосимметричного сечения зоны Бриллюэна ГЦК-решетки  $\Gamma X L_g L$ . Индексом  $g$  будем отмечать точки на поверхности зоны Бриллюэна, которые соответствуют ростовой плоскости (111) в прямом пространстве. Результаты расчета приведены на рисунке 4.2. Для данного сканирования направление распространения волнового вектора  $\mathbf{k}_i$  определяется углом  $\theta^{i,opal} = \theta_{111}$ .

Ранее было экспериментально доказано [38, 54, 158, 162], что в случае низкоконтрастного ФК (каким является структура опал – воздушный заполнитель) экспериментально определенная фотонная зонная структура описывается расчетными дисперсионными зависимостями брэгговских длин волн  $\lambda_{hkl}$ , соответствующих дифракции света на системах плоскостей ГЦК-решетки. Таким образом, рис. 4.2 отражает как дисперсию фотонных стоп-зон, так и брэгговских длин волн для структуры опала с определенным размером частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.

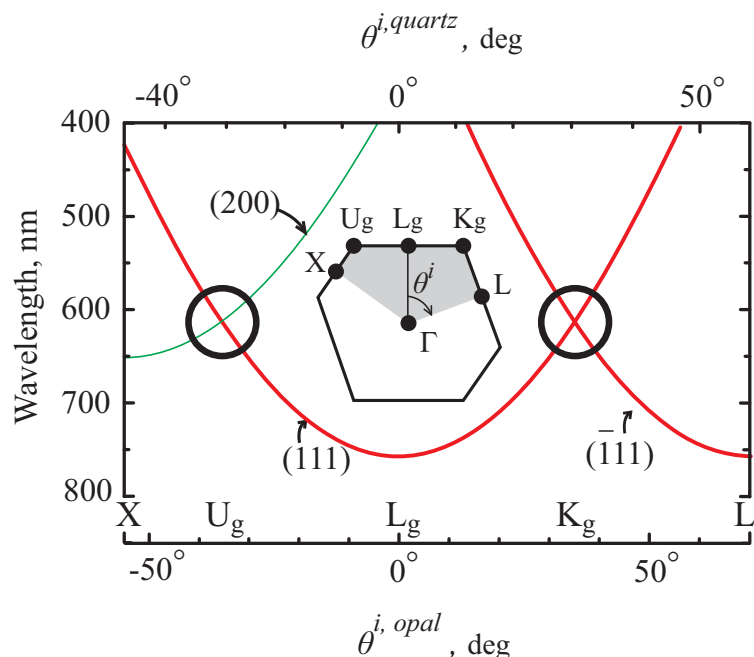


Рис. 4.2. Низкоэнергетическая зонная структура ГЦК-решетки ФК на основе опалов. Дисперсионные зависимости брэгговских длин волн  $\lambda_{hkl}(\theta^{i,opal})$  рассчитаны из уравнения 4.1. Точки симметрии поверхности первой зоны Бриллюэна показаны на нижней оси. Соответствующие углы падения  $\theta$  из кварцевой полусферы на опаловую пленку, рассчитанные из закона Снелиуса, приведены на верхней оси. Точки, отвечающие областям МБД, отмечены кружками. На вставке показано  $\Gamma X L_g L$  сечение зоны Бриллюэна ГЦК-решетки.

МБД наблюдается для тех волновых векторов и длин волн, которые соответствуют пересечению дисперсионных кривых в областях, выделенных кружками на рис. 4.2. МБД, соответствующая  $K_g$ -точке зоны Бриллюэна, наблюдается за счет пересечения дисперсионных кривых, отвечающих плоскостям  $(111)$  (система ростовых плоскостей) и  $(\bar{1}11)$  (система неростовых плоскостей), в то время как в  $U_g$ -точке пересекаются дисперсионные кривые, отвечающие плоскостям  $(111)$  и  $(200)$ . Следует заметить, что интенсивность рассеяния на системе плоскостей  $(200)$  в случае опала с воздушным заполнением существенно меньше интенсивности рассеяния на системах плоскостей  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$ , поэтому наблюдение МБД, соответствующей  $U_g$ -точке ЗБ представляется более

сложной экспериментальной задачей по сравнению с наблюдением МБД на плоскостях (111) и ( $\bar{1}11$ ).

Важной особенностью проводимых экспериментальных исследований является способ регистрации картин дифракции и спектров пропускания. Полное внутреннее отражение на границе раздела опал-подложка ограничивает область доступных для регистрации углов падения света. Поэтому опаловая пленка была закреплена между двумя кварцевыми полусферами, как показано на рисунке 4.3. Показатель преломления кварца (кристаллический  $\text{SiO}_2$ )  $n_{\text{quartz}} = 1.45$  близок к показателю преломления опала с воздушным заполнением  $n_{\text{opal-air}} = 1.32$  [162]. Использование полусфер позволило существенно уменьшить угловой диапазон полного внутреннего отражения на границе раздела опал-подложка и подложка-воздух, и провести измерения спектральных и угловых зависимостей интенсивности дифрагированного света, необходимых для получения полной картины МБД в опалах. Так как эффекты МБД связаны с направлением распространения света относительно ГЦК решетки опалов, при проведении экспериментов было необходимо с высокой точностью задавать и контролировать ориентацию образца. Для этого был разработан держатель, позволяющий вращать образец вокруг трех осей (см. рис. 4.3). Основу держателя составляет столик Федорова, используемый в установках для измерения дифракции рентгеновских лучей.

Спектры, соответствующие дифракционным рефлексам, возникающим при зеркальном отражении от систем плоскостей (111) и ( $\bar{1}11$ ), будут обозначаться далее как  $D_{(111)}$  и  $D_{(\bar{1}11)}$  (см. рис. 4.3 (с)). Углы дифракции определяются кинематическими соотношениями  $\mathbf{k}^s = \mathbf{k}^i + \mathbf{g}_{hkl}$ , где  $|\mathbf{k}^s| = |\mathbf{k}^i|$ . Далее мы будем использовать следующие обозначения углов (рис. 4.4): угол падения светового пучка на кварцевую сферу (по нормали к ее поверхности) и, следовательно, на пленку опала –  $\theta^i$ ; угол,

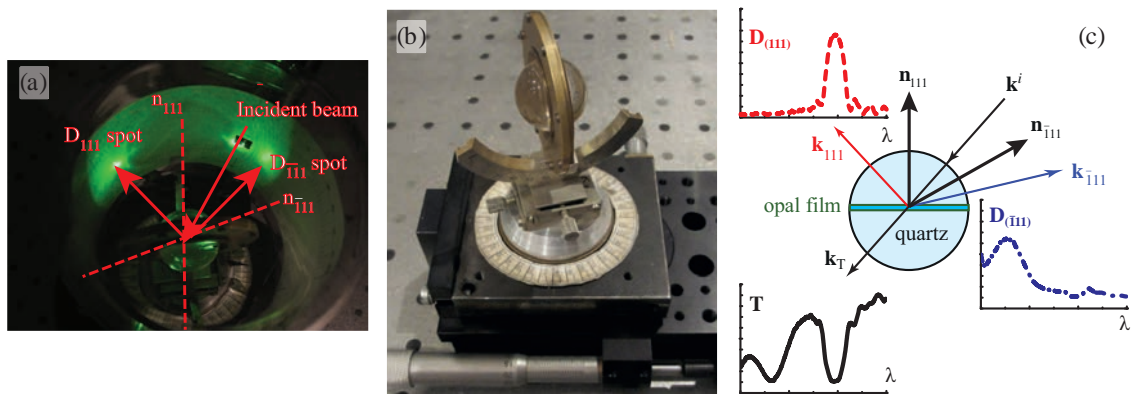


Рис. 4.3. (а) Ход световых лучей, дифрагировавших на пленке опала. Видны лучи, дифрагировавшие на системах плоскостей (111) и  $(\bar{1}\bar{1}1)$  (б) Держатель образцов, состоящий из двух кварцевых полусфер, закрепленных на столике Федорова. Опаловая пленка зажата между двумя полусферами. (с) Схема показывает соотношения между векторами  $\mathbf{k}^i$  (волновой вектор падающего света) и векторами  $\mathbf{k}_T$ ,  $\mathbf{k}_{111}^s$  и  $\mathbf{k}_{\bar{1}\bar{1}1}^s$

под которым свет входит в опал –  $\theta^{i,opal}$ ; угол, под которым свет рассеивается внутри опала –  $\theta^{s,opal}$ ; угол, под которым рассеянный свет входит в кварц из опала и, соответственно, выходит из кварца и детектируется –  $\theta^s$ . Соотношение между углами падения света на границе раздела кварц-опал определяется законом Снеллиуса:  $n_{quartz} \cdot \text{Sin}\theta^i = n_{opal} \cdot \text{Sin}\theta^{i,opal}$  и  $n_{quartz} \cdot \text{Sin}\theta^s = n_{opal} \cdot \text{Sin}\theta^{s,opal}$ .

В работе было исследовано поведение отраженных рефлексов, а также спектров пропускания в зависимости от взаимной ориентации волнового вектора  $\mathbf{k}^i$  и плоскостей ГЦК-решетки опала. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 4.5. Столик Федорова обеспечивал точность позиционирования образца по углу не хуже  $0.5^\circ$ . В качестве источника света использовалась галогеновая лампа HL-2000 (Ocean Optics), со спектром излучения в диапазоне 350–2000 нм, который обеспечивает покрытие интересующего спектрального диапазона 500–800 нм. Коллимация света, выходящего из световода и падающего на образец, осуществлялась с помощью двух линз L1, L2 с фокусными

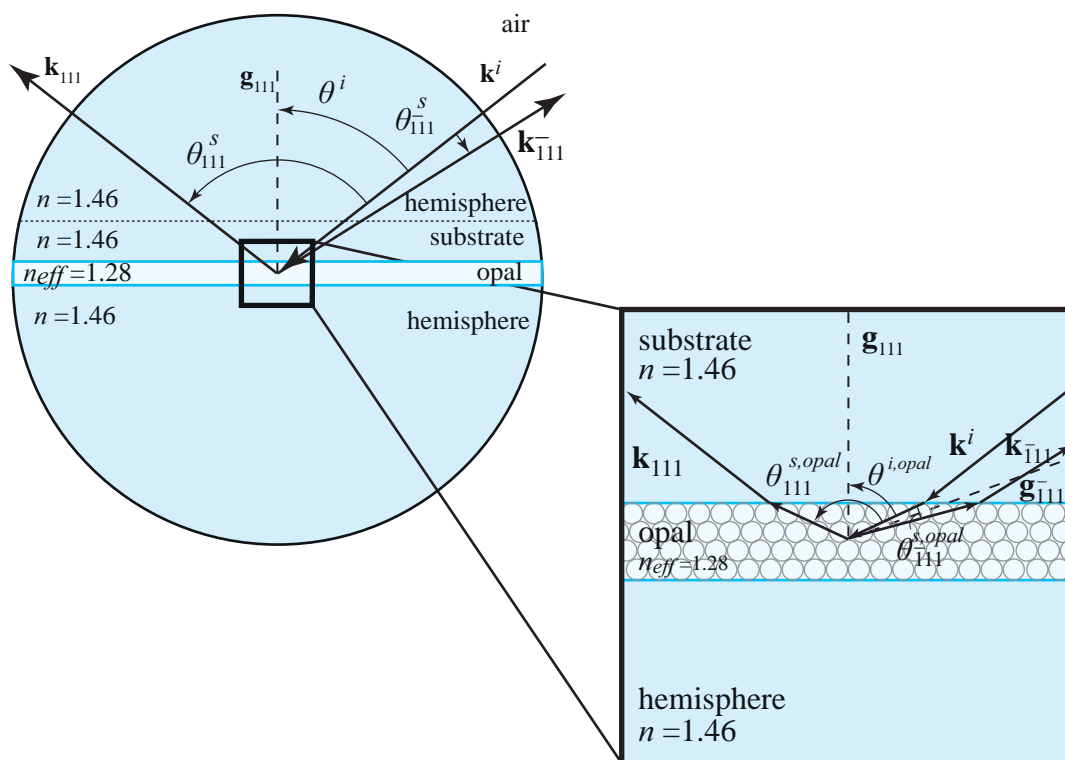


Рис. 4.4. Схема, изображающая ход световых лучей в держателе образца и на границе раздела между опаловой пленкой и полусферой.

расстояниями 100 мм и 200 мм соответственно (см. рис. 4.5) и двух диафрагм D1, D2. Контроль поляризации света, падающего на образец, осуществлялся с помощью призмы Глана, установленной во вращающийся держатель. Источник света вместе с системой фокусировки и держателем образца был смонтирован на вращающемся держателе, что позволяло изменять углы детектирования в широком диапазоне. Пара фильтрующих диафрагм D3, D4 позволяла осуществлять детектирование спектров дифракции с пространственным разрешением не хуже  $0.8^\circ$ . Регистрация спектров пропускания и отражения осуществлялась с помощью спектрометра Acton SP2500 (Princeton Instruments) с одиночным монохроматором с фокусным расстоянием 500 мм, диапазон регистрации 100–1400 нм с разрешением 0.1 нм по длине волны. Регистрация излучения осуществлялась с помощью камеры PIXIS-256 с ПЗС-матрицей размером  $1024 \times 256$  пикселей со встроенным термоэлектрическим

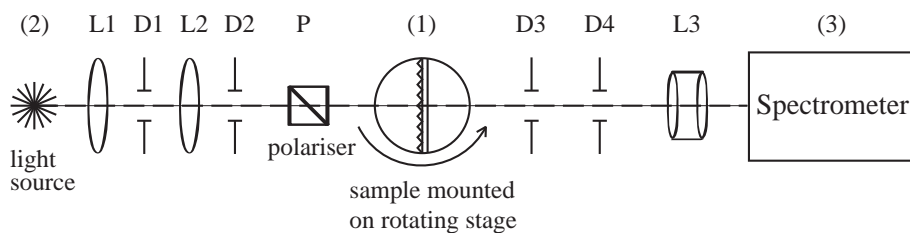
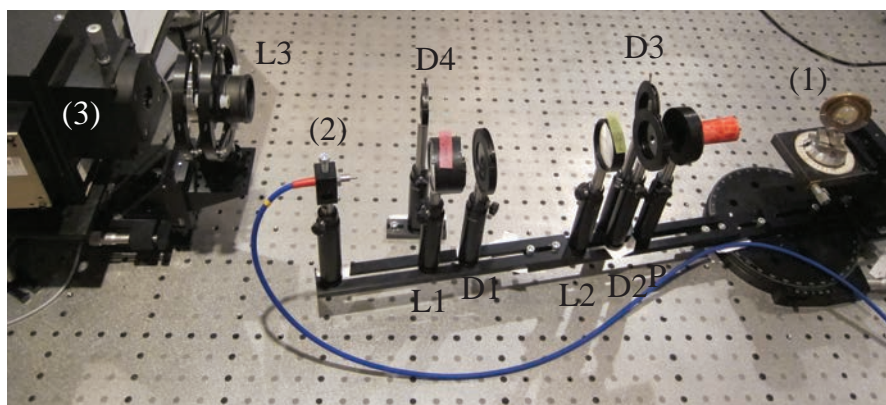


Рис. 4.5. Схема экспериментальной установки для изучения многоволновой брэгговской дифракции. (1) - столик Федорова с образцом, зафиксированным между двумя кварцевыми полусферами; (2) - источник света (галогеновая лампа с подсоединенным световодом); (3) - спектрометр Acton SP2500; D1-D4 - ирисовые диафрагмы; L1-L3 - линзы; P - поляризатор (призма Глана)

охлаждением до  $-75^{\circ}\text{C}$ . Матрица позволяла детектировать свет в спектральном диапазоне от 100 до 1400 нм. Таким образом, собранная оптическая схема позволяла измерять спектры пропускания и дифракции от ростовой и неростовой системы плоскостей в широком спектральном диапазоне с высоким пространственным разрешением.

## 4.2. Картины многоволновой дифракции и спектры пропускания синтетических опалов

Для изучения МБД в опалах были исследованы картины дифракции от ростовых плоскостей (111) и неростовых плоскостей ( $\bar{1}11$ ), а

также спектры пропускания. Основной целью работы было обнаружение и подробное исследование дифракции на системе плоскостей  $(\bar{1}11)$ , что в совокупности с данными по дифракции света на плоскостях  $(111)$  и спектрами пропускания создает полную экспериментальную картину МБД на синтетических опалах.

#### 4.2.1. Дифракция на системе плоскостей $(\bar{1}11)$

В дифракционных экспериментах падающий луч белого света направлялся на образец опала, зафиксированный в кварцевых полусферах. Система крепления, основанная на столике Федорова, позволяет вращать образец таким образом, чтобы сохранялась плоскость падения луча на образец  $(01\bar{1})$  – плоскость, образованная волновым вектором падающего света и нормалью  $[111]$  к ростовой плоскости  $(111)$ . Плоскость  $(01\bar{1})$  в прямом пространстве соответствует плоскости  $\Gamma L_g K_g L$  в обратном пространстве. Таким образом, при изменении угла падения  $\theta^{i,opal}$  светового пучка на ростовую плоскость образца  $(111)$  происходит сканирование плоскости  $\Gamma L_g K_g L$ , которая содержит точку  $K_g$ . В этой точке пересекаются дисперсионные кривые, соответствующие фотонным стоп-зонам  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$ , т.е. выполняются два необходимых условия МБД – равенства волновых векторов и длин волн. В такой геометрии рассеяния лучи, отраженные от плоскостей  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$  также должны распространяться в плоскости  $(01\bar{1})$ .

При проведении дифракционных экспериментов визуально наблюдались два луча, отраженные от образца опала в двух различных направлениях, в полном соответствии со схемой, представленной на рис. 4.3(b). Один из лучей соответствовал зеркальному отражению от поверхности опаловой пленки, т.е. от ростовой плоскости  $(111)$ . Как указывалось в

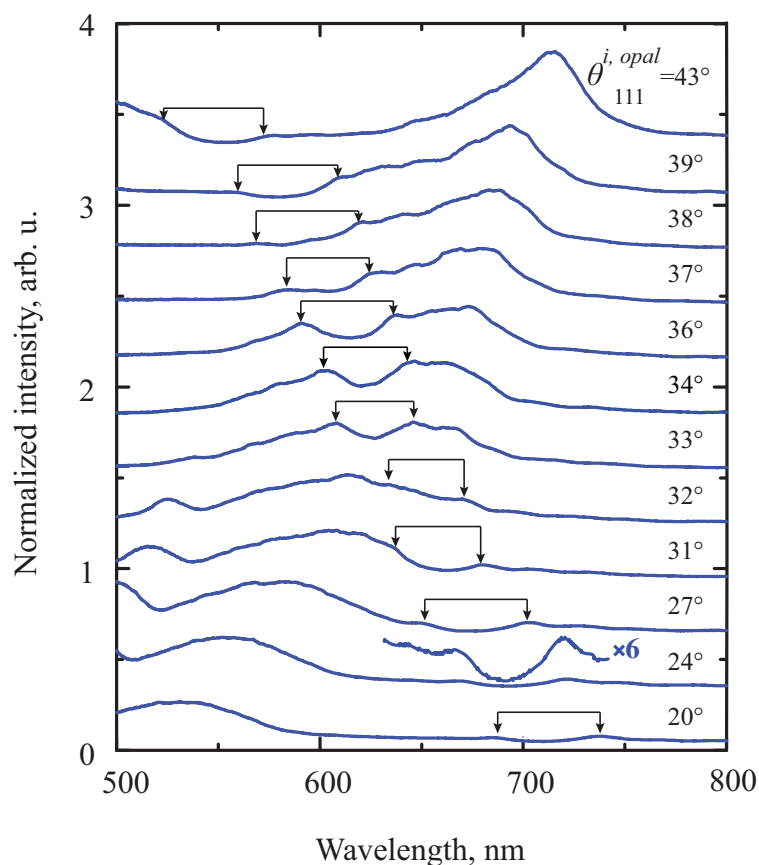


Рис. 4.6. Интегральные спектры  $D_{\bar{1}11}$  дифракции белого света на плоскостях  $(\bar{1}11)$  как функция угла  $\theta^{i,opal}$ . Спектры получены путем сканирования луча в плоскости  $(01\bar{1})$ . Толщина пленки опала составляет 24 слоя, средний диаметр частиц  $D = 350$  нм. Опал заполнен воздухом. Экспериментальные кривые сдвинуты относительно друг друга по вертикали с постоянным шагом 0.3. Стрелки показывают “парные пики”, т.е. следы дифракции на системе плоскостей  $(111)$ . Вставка на спектре  $24^\circ$  показывает “парные пики” в увеличенном масштабе.

главе 1, ростовой дифракционный рефлекс  $(111)$  наблюдался ранее во многих работах [40, 56–62], и мы более подробно опишем поведение “второго” рефлекса, зарегистрированного в наших экспериментах впервые.

Результаты измерений спектров дифракции в пространственной области, соответствующей зеркальному отражению от плоскости  $(\bar{1}11)$ , представлены на рис. 4.6 и 4.7. Все экспериментальные результаты и,



в первую очередь, зависимость спектрального положения «второго» рефлекса от угла падения светового пучка на образец, позволяют однозначно связать его с ненаблюдавшимся ранее дифракционным рефлексом  $D_{\bar{1}11}$ . Дифракционный рефлекс  $D_{(\bar{1}11)}$  представлял собой широкую радужную полосу, и его спектральная структура анализировалась как функция угла регистрации  $\theta^s$ . Рисунок 4.7 иллюстрирует способ, использованный для получения спектров рассеяния от системы плоскостей  $(\bar{1}11)$ . В пространственной области зеркального отражения от плоскостей  $(\bar{1}11)$  для каждого угла падения  $\theta^{i,opal}$  спектр отражения  $D_{(\bar{1}11)}$  измерялся при различных углах регистрации  $\theta^s$  с шагом по углу в  $2^\circ$ . После этого осуществлялось суммирование измеренных спектров для получения результирующего интегрального спектра  $D_{(\bar{1}11)}$ . На рисунке 4.6 приведены результаты измерения спектров отражения с угловым и частотным разрешением в геометрии рассеяния  $(\bar{1}11)$ .

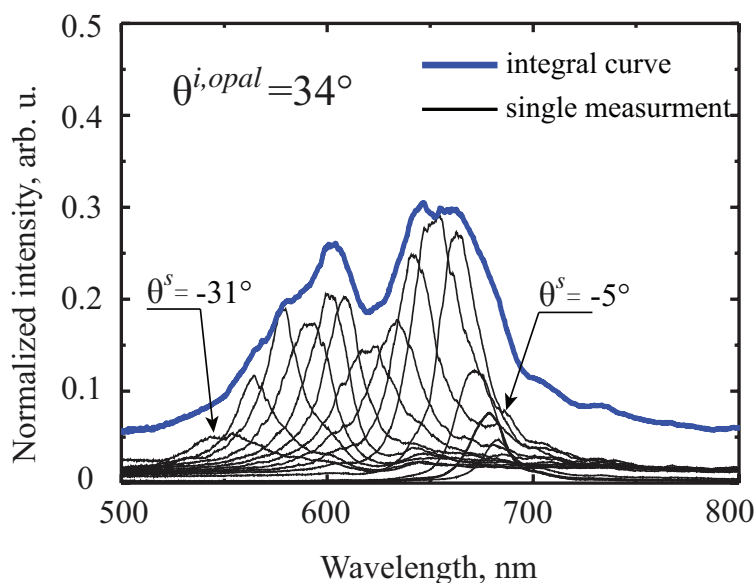


Рис. 4.7. Спектры дифракции  $D_{\bar{1}11}$  на пленке опала, зарегистрированные при различных углах рассеяния  $\theta^s$  в пространственной области, соответствующей отражению от плоскости  $(\bar{1}11)$  при угле падения белого света  $\theta^{i,opal} = 34^\circ$  (тонкие черные линии). Толстая синяя линия отвечает нормированному интегральному спектру. Пленка опала состоит из 24 слоев частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$  с диаметром  $D = 350$  нм, поры заполнены воздухом.

Для детального исследования спектральной и пространственной дисперсии рефлекса  $(\bar{1}11)$  в режиме МБД были проведены измерения спектров дифракции белого света при фиксированном угле падения  $\theta^{i,opal} = 34^\circ$ . Исследовалась зависимость спектров от угла регистрации  $\theta^s$  (см. рис. 4.7), при этом пространственное разрешение определялось апертурами диафрагм в детектирующей части экспериментальной схемы и расстояниями между ними и образцом и составляло примерно  $0.8^\circ$ . Измерения осуществлялись с шагом по углу детектирования  $2^\circ$  в области углов, соответствующих зеркальному отражению от плоскостей  $(\bar{1}11)$ . Как следствие, была обнаружена сильная спектральная и угловая зависимость рефлекса  $(\bar{1}11)$ . Этот дифракционный рефлекс от плоскостей  $(\bar{1}11)$  характеризуется неоднородным уширением, спектральная ширина интегральной полосы составляет  $\sim 120$  нм, угловая ширина рефлекса составляет  $\sim 20^\circ$  для каждого угла детектирования в интервале  $-31^\circ < \theta^s < -5^\circ$  (при этом ширина линии при фиксированном  $\theta^s$  составляет  $\sim 20-30$  нм). Следует отметить, что интегральная спектральная ширина обоих рефлексов  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$  вне области МБД составляет  $\sim 50$  нм. Данное значение совпадает со значением спектральной ширины рефлекса  $(111)$ , полученного в дифракционных экспериментах на объемных опалах [49, 163]. Этот факт означает, что исследуемая опаловая пленка обладает достаточно высоким структурным совершенством с хорошо упорядоченными неростовыми слоями  $(\bar{1}11)$ .

#### **4.2.2. Анализ экспериментальных данных: дифракционные рефлексы и спектры пропускания**

В данном разделе представлен полный набор экспериментальных данных: спектры, полученные в дифракционных экспериментах ( $D_{111}$  и

$D_{\bar{1}11}$ ) и спектры пропускания ( $T$ ). Результаты, представленные на рис. 4.8 были получены на опаловой пленке толщиной 24 слоя (средний диаметр частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>  $D = 350$  нм) в зависимости от угла падения  $\theta^{i,opal}$  в плоскости  $(01\bar{1})$ , что соответствует сканированию плоскости  $\Gamma L_g K_g L$  в обратном пространстве. Измерения были выполнены с шагом по углу  $\theta^{i,opal}$  в  $2^\circ$ , что позволило провести детальный анализ эффектов, связанных с МБД в опалах.

Рис. 4.8 демонстрирует прекрасное соответствие между положением двух провалов в спектрах пропускания и двух дифракционных пиков, отвечающих отражению от плоскостей  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$  для каждого угла падения  $\theta^{i,opal}$ . Спектры  $D_{111}$  и  $D_{\bar{1}11}$  были получены в разных областях пространства: спектры  $D_{111}$  в области углов, соответствующих зеркальному отражению от плоскостей  $(111)$ , а спектры  $D_{\bar{1}11}$  – в области углов зеркального отражения от плоскости  $(\bar{1}11)$  (см. рис. 4.3). При углах падения  $\theta^{i,opal}$ , лежащих вне области МБД, спектры  $D_{111}$  и  $D_{\bar{1}11}$  содержат по одной полосе отражения. На спектры дифракции накладываются осцилляции Фабри-Перо, причиной появления которых является конечная толщина исследуемого образца (рис. 4.8). Отметим, что в спектрах  $D_{\bar{1}11}$  кроме интенсивной полосы, соответствующей отражению от плоскостей  $(\bar{1}11)$  наблюдаются две слабые линии, которые имеют ярко выраженную угловую зависимость (рис. 4.6 и 4.8). Мы назовем их “парными пиками”, их происхождение будет обсуждаться ниже.

Спектры пропускания вне области МБД содержат две хорошо выраженные полосы  $(111)$  и  $(\bar{1}11)$ . Обсудим ряд характерных особенностей этих спектров.

Во-первых, обсудим асимметричную форму полос в спектрах пропускания, которая проявляется в более пологом длинноволновом крыле

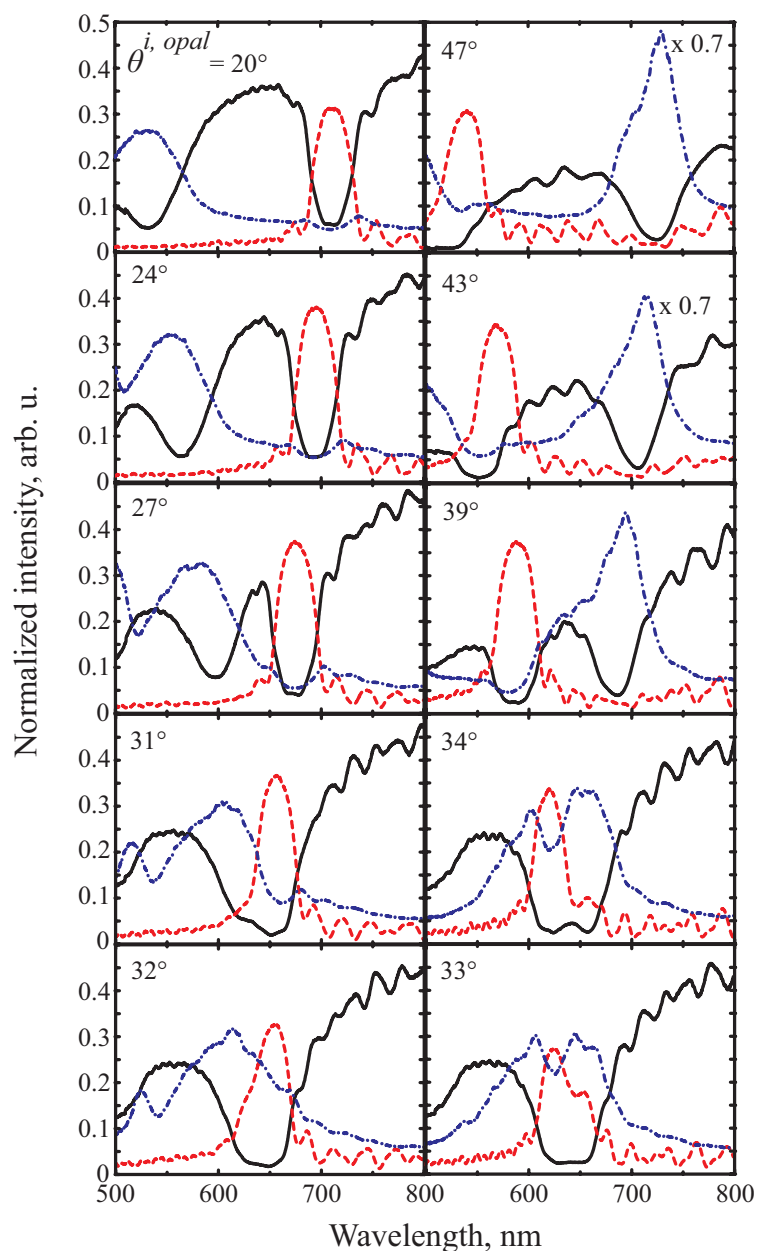


Рис. 4.8. Оптические спектры пленки опала в зависимости от угла падения светового пучка  $\theta^{i,opal}$  в плоскости  $(01\bar{1})$ . Спектры пропускания ( $T$ ) – черные сплошные линии, спектры дифракции  $D_{111}$  – красные пунктирные линии; спектры дифракции  $D_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$  – синие пунктирные линии. Пленка состоит из 24 слоев частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> диаметром  $D = 350$  нм, наполнитель опала – воздух.

по сравнению с коротковолновым крылом. Причина асимметрии связана с неоднородностью диэлектрической проницаемости частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, которая, как было показано в работе [35], приводит к появлению дополнительного фонового рассеяния, интенсивность которого определяется

по теории Ми и имеет диаграмму рассеяния с хорошо выраженным передним максимумом [90]. Интерференция между брэгговским узкополосным рассеянием и широкополосным рассеянием Ми ведет к появлению резонансов Фано [55]. Резонанс Фано проявляется как асимметричный профиль узкой линии в спектрах пропускания либо отражения, а в общем случае – в спектрах дифференциального сечения рассеяния. Для описания формы узкой линии У. Фано получил простое выражение, которое в общем виде выглядит следующим образом:

$$F(\Omega) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1} \quad (4.2)$$

где  $q$  – параметр асимметрии (или параметр Фано),  $\Omega = (\omega - \omega_s)/(\gamma_s/2)$ ,  $\omega_s$  и  $\gamma_s$  - частота и ширина узкой линии. Выражение 4.2, описывающее интерференцию Фано, позволяет легко проанализировать форму узкой резонансной линии. В зависимости от знака и величины параметра  $q$  контур узкой линии принимает четыре характеристические формы. Две из них соответствуют симметричной линии Лоренца: при  $q \rightarrow \pm\infty$  имеем обращенную вверх в шкале интенсивности линию, а при  $q = 0$  линия обращена вниз, т.е. в спектре фонового рассеяния наблюдается провал. При промежуточных значениях параметра Фано  $-\infty < q < 0$  и  $0 < q < +\infty$  узкая линия имеет асимметричную форму, которая меняет свою асимметрию на зеркальную при прохождении параметра Фано через особые точки  $q = 0$  и  $q \rightarrow \pm\infty$ .

В опалах параметр асимметрии Фано  $q$  связан с диэлектрической постоянной, лежащей между проницаемостью заполнителя ( $\epsilon_{filler} = 1$  в исследуемом случае) и значением, определяемым самой матрицей опала ( $\epsilon_f^0 = 1.82$ ). Согласно экспериментальным работам [35, 158] для случая  $(\epsilon_{filler} - \epsilon_f^0) < 0$  длинноволновая часть пика, отвечающего стоп-зоне (111), является более пологой по сравнению с более крутой коротковолновой

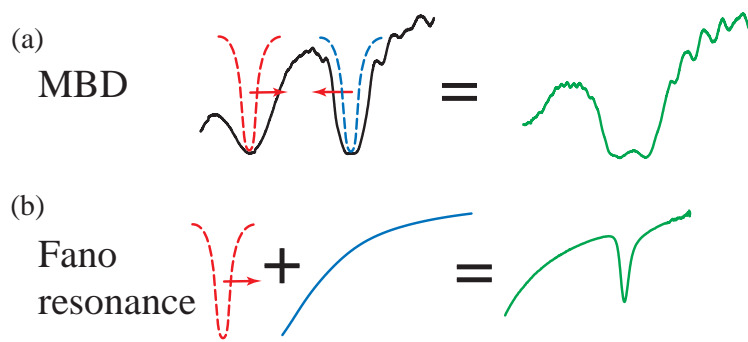


Рис. 4.9. Сравнительное поведение многоволновой брэгговской дифракции (a) и интерференции Фано (b). МБД наблюдается при взаимодействии двух узких брэгговских резонансов и проявляется в виде дублетной структуры спектров, а также режима антипересечения. Интерференция Фано наблюдается при взаимодействии узкой линии (в нашем случае брэгговского резонанса) с широким контуром фонового рассеяния (рассеяние Ми) приводит к асимметрии наблюдаемой линии

частью. Подобный асимметричный профиль пика также наблюдается на спектрах, приведенных на рисунке 4.8. Стоит также отметить, что в спектрах отражения асимметрия формы пика, соответствующего зоне (111), не наблюдается из-за отсутствия сильного фонового рассеяния, необходимого для возникновения интерференции Фано.

Интересной особенностью полученных спектров рассеяния является присутствие следов отражения от системы плоскостей (111) в спектрах, наблюдаемых в геометрии рассеяния  $[\bar{1}11]$ . Речь идет о “парных пиках”, которые помечены стрелками на рис. 4.6. Как видно из рис. 4.8, в спектрах  $D_{\bar{1}11}$  положение “парных пиков” при любом значении  $\theta^{i,opal}$  в точности соответствует краям интенсивной полосы (111), которая наблюдается в другой геометрии рассеяния в спектрах  $D_{111}$ .

Мы связываем появление “парных пиков” с эффектами неупорядоченности в образцах опала. Как известно, опалы состоят из субмикронных сферических частиц аморфного кремнезема (аморфного кварца)  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Микроструктура частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> ведет к неоднородности диэлектрической проницаемости отдельной частицы (поверхностная область

плотнее ядра), а также к разбросу в размерах и средней диэлектрической проницаемости частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в ансамбле, формирующем кристалл опала. В пионерской работе С. Джона, посвященной рассеянию света в неоднородных фотонных кристаллах, было показано, что локализация света происходит на краях фотонных стоп-зон [164]. Взаимодействие между брэгговской дифракцией и рассеянием, вызванным неупорядоченностью образца, является механизмом локализации света, уменьшения пропускания и увеличения рассеяния по остальным направлениям. Поэтому обнаруженные “парные пики” в спектрах  $D_{\bar{1}11}$  мы связываем с добавочным рассеянием света из проходящего пучка на длинах волн, соответствующих краям стоп-зоны (111).

### 4.3. Обсуждение экспериментальных и теоретических результатов

На рис. 4.10 собраны результаты экспериментов и теоретических расчетов. Вне области МБД дисперсия полос (111) и ( $\bar{1}11$ ) прекрасно описывается формулой 4.1, т.е. соответствует брэгговскому условию, а в области МБД ( $K_g$ -точка ЗБ) в спектрах пропускания наблюдается эффект антипересечения дисперсионных кривых: спектры имеют дублетную структуру, причем линии дублета (111) и ( $\bar{1}11$ ) не пересекаются. В самой области МБД ( $\theta^{i,opal} = 32^\circ - 33^\circ$ ) в спектрах пропускания (рис. 4.8) дублетная структура сохраняется, хотя максимум между полосами имеет слабую интенсивность. При этом ширина на половинной высоте (FWHM) в области МБД составляет  $\Delta\lambda \sim 70$  нм, что примерно в два раза больше, чем FWHM полос (111) и ( $\bar{1}11$ ) ( $\Delta\lambda \sim 40$  нм) вне области

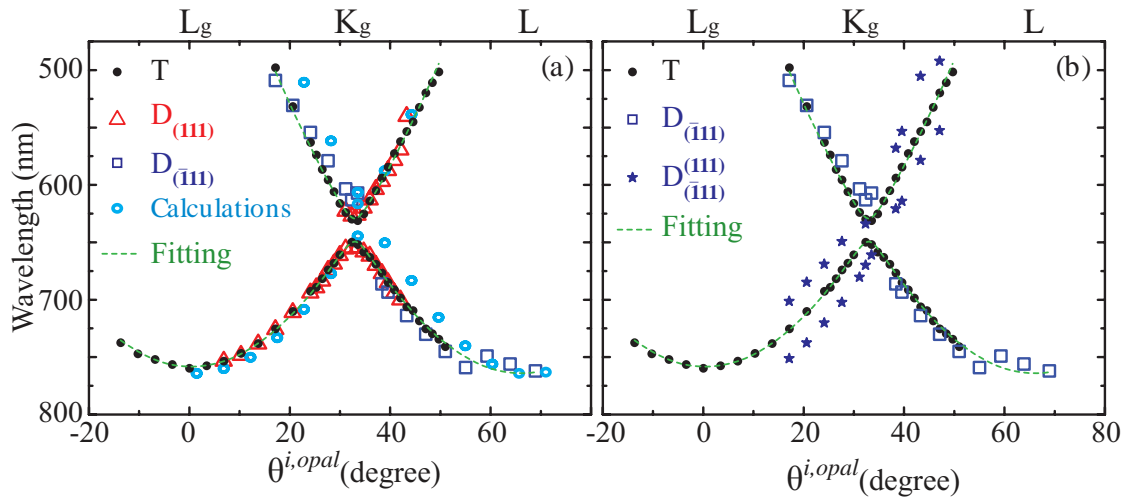


Рис. 4.10. Экспериментальные данные и результаты расчета: положение полос в спектрах пропускания  $T$  и дифракции  $D_{111}$  и  $D_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ , соответствующих фотонным стоп-зонам  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , а также экспериментально измеренных “парных пиков” в спектрах  $D_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ . Результат аппроксимации экспериментальных данных в брэгговском приближении с феноменологическим учетом взаимодействия световых пучков в области МБД (метод описан в работе [165]). Черными кружками обозначены данные, полученные из спектров пропускания; красными треугольниками обозначены данные, полученные из спектров дифракции  $D_{(111)}$  и синими квадратами обозначены данные, полученные из спектров дифракции  $D_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ , синими звездочками обозначено положение “парных пиков”, голубыми кружками обозначено положение пиков в рассчитанных спектрах отражения. Экспериментальные данные разнесены на две панели (a) и (b) для большей четкости восприятия.

МБД. Это дополнительное свидетельство отсутствия простого пересечения (наложения) полос  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Результатом теоретического расчета спектров пропускания, выполненного на основе расчетов зонной структуры, также явилась дублетная структура спектров (см. приложение А), прекрасно совпадающая по положению с экспериментальными данными.



#### 4.4. Выводы

1. Благодаря оригинальной экспериментальной методике удалось 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 ( $\bar{1}11$ ). Впервые получен полный набор экспериментальных данных, характеризующих явление МБД: спектры пропускания и спектры отражения от двух систем плоскостей кристаллической решетки опалов.
2. Экспериментально обнаружены не наблюдавшиеся ранее “парные пики” в спектрах, соответствующих зеркальному отражению от плоскостей ( $\bar{1}11$ ). “Парные пики” расположены на длинах волн, совпадающих с краями полосы отражения (111), и во всем исследованном диапазоне углов  $\theta^i$  следуют дисперсионной зависимости этой полосы. Появление “парных пиков” связывается с неупорядоченностью структуры опалов, которая приводит, согласно теоретической работе [164], к дополнительному рассеянию на краях фотонных стоп-зон.
3. Рассмотрены два случая интерференции световых пучков, рассеянных в структуре опала. Во-первых, это многоволновая брэгговская дифракция, связанная с двумя спектрально узкими полосами брэгговского отражения от систем плоскостей (111) и ( $\bar{1}11$ ). Из-за интерференции наблюдается дублетная структура во всем исследованном диапазоне углов  $\theta^i$ , дисперсионные кривые отличаются

от тех, которые рассчитываются из уравнения Брэгга и демонстрируют режим антипересечения, характерный для двух взаимодействующих мод. Второй случай заключается в интерференции узкополосного брэгговского рассеяния с широкополосным рассеянием  $M_i$ , вызванным неупорядоченностью образца. Интерференция узкой полосы с широким фоном ведет к появлению резонансов Фано, проявляющихся в характерной асимметричной форме линии брэгговской стоп-зоны в спектре пропускания.

## Глава 5

# **Магнитный и электрический каналы спонтанного излучения в структуре квантовые точки – метаматериал**

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействий в системе метаматериал-квантовые точки(ММ-КТ).

В качестве объекта исследования был выбран ММ, представляющий собой массив РКР, являющийся прототипом магнитного ММ [70, 166–168]. Энергетический спектр данного ММ содержит несколько хорошо изученных плазмонных резонансов [89, 124, 125], включающих как электрические, так и магнитные типы колебаний. По сравнению с более ранними работами, в которых исследовалось усиление в одиночных наночастицах и наноантеннах [93, 121, 122], в материалах с резонансами Фано [119, 169, 170] или гиперболических ММ [120, 123], исследуемый в данной работе ММ обладает как электрической, так и магнитной модой. Спектральное положение полос поглощения исследуемого метаматериала, соответствующих низшим магнитной и электрической модам РКР, перекрывается с полосой люминесценции полупроводниковых квантовых точек с максимумом излучения на длине волны  $\lambda_{QD} = 800$  нм. Так как параметры обеих мод РКР могут быть изменены независимо друг от друга путем изменения их геометрии, данная система ММ-КТ открывает новые возможности управления спонтанной эмиссией квантовых источников через два независимых излучательных канала.

## 5.1. Экспериментальные методики и оборудование

### 5.1.1. Подготовка образцов

ММ, образованный РКР, был изготовлен стандартным методом электронно-лучевой литографии. Подложка из плавленного кварца покрывалась слоем ИТО (оксид индия-олова) толщиной 5 нм; через маску из РММА напылялся слой золота толщиной  $20 \pm 2$  нм с последующим удалением резиста. СЭМ-изображение типичного образца показано на рис. 5.1.

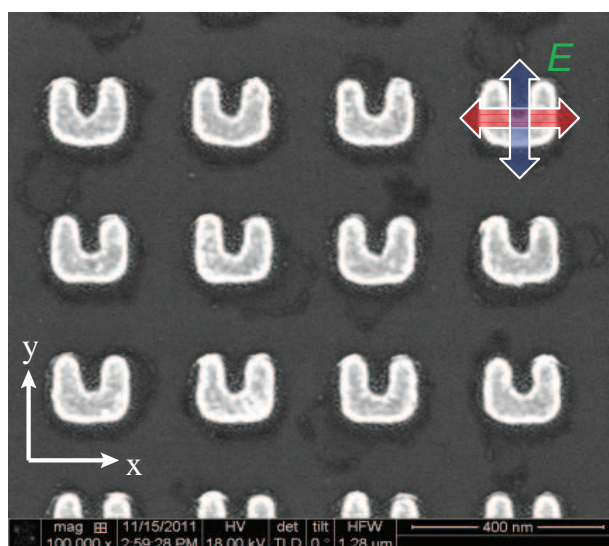


Рис. 5.1. СЭМ-изображение образца метаматериала из РКР до нанесения слоя с квантовыми точками.

Образцы были изготовлены в Австралийском национальном университете (ANU) М. Decker (электронно-лучевая литография) и I. Staude (нанесение КТ на ММ).

Геометрические параметры изготовленных резонаторов были следующими: расстояние между отдельными резонаторами  $a = 300$  нм, длина резонатора вдоль оси  $x$  -  $l_x = 131$  нм, длина резонатора вдоль оси  $y$  -  $l_y = 148$  нм, ширины боковых плеч резонатора  $w_x = 48$  нм, ширина

центрального плеча  $w_y = 69$  нм. Размеры отдельных резонаторов, полученные из СЭМ, находились в пределах погрешности обработки данных. Как следствие, измеренные спектры пропускания образцов практически точно совпадают с аналитическим расчетом (см. рис. 5.5). Размеры резонаторов двух других исследованных образцов В/С составляли  $l_y = 145$  нм/145 нм,  $l_x = 130$  нм/130 нм, ширины плеч  $w_x = 40$  нм/35 нм, ширина центрального плеча  $w_y = 54$  нм/50 нм. После изготовления образцы ММ покрывались смесью растворов (в соотношении 1:1) поливинилового спирта (ПВС) (60 г/л, гидролизированный водный раствор, Sigma Aldrich) и раствора, содержащего квантовые точки (CdSeTe в оболочке ZnS с полимерным покрытием, Invitrogen). Смесью наносилась на поверхность ММ с помощью спин-коатера (3000 об/мин в течение 90 с). Поливиниловый спирт образует прозрачную матрицу для квантовых точек, что обеспечивает стабильную люминесценцию без заметного тушения [171]. Измеренная толщина полученного слоя ПВС-КТ составила  $200 \pm 10$  нм (измерена с помощью профилометра Tencor alpha-step 200). Средняя рассчитанная из концентрационных соотношений плотность КТ в ПВС составляет  $\approx 0.2$  точки на один резонатор, что можно считать нижним пределом оценки плотности точек, учитывая уменьшение объема слоя ПВС при высушивании. Достаточно низкая концентрация КТ была выбрана с целью обеспечения однородности распределения точек в ПВС и исключения их возможной кластеризации. Система квантовые точки (CdSeTe/ZnS/полимер) в ПВС была выбрана из-за высокой стойкости к фотодеградации, хорошей термостабильности, стойкости к химическим воздействиям (в частности, окислению), легкости в обработке, а так же прозрачности в исследуемой спектральной области [172].

### 5.1.2. Конфокальная микроскопия

Исследование стационарной фотолюминесценции системы ММ-КТ проводились с помощью конфокального микроскопа, позволявшего осуществлять локальную регистрацию спектров, а так же регистрировать пространственное распределение интенсивности люминесценции по образцу.

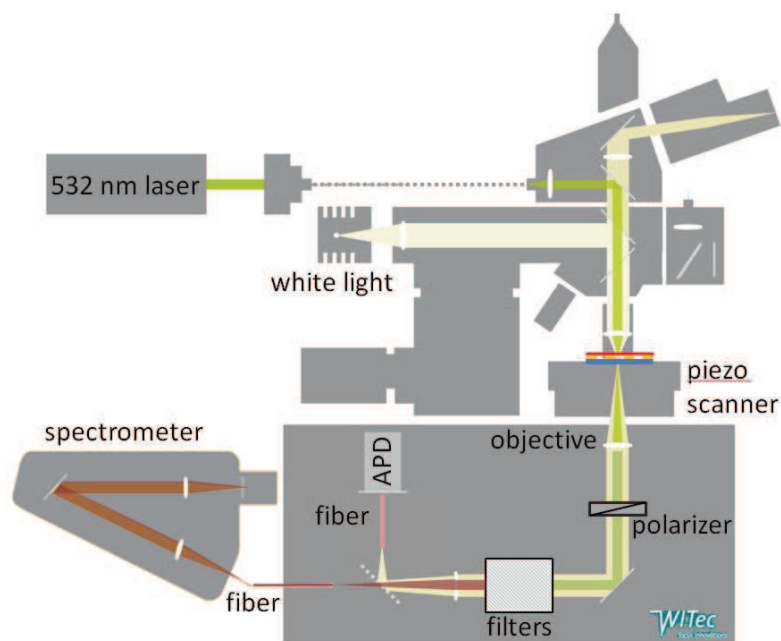


Рис. 5.2. Схема экспериментальной установки для пространственного картирования люминесценции квантовых точек, а так же анализа спектральных данных (конфокальный микроскоп Witec GmbH, Германия).

Образец возбуждался непрерывным лазером ( $\lambda = 532$  нм) через объектив ( $NA = 0.9$ , увеличение  $100\times$ ), фокусирующий пучок в пятно диаметром  $\sim 800$  нм (размер пятна ограничен диаметром пучка на входной апертуре объектива). Измеренный сигнал фотолюминесценции собирался объективом снизу образца ( $NA = 0.65$ , увеличение  $50\times$ ) в конфокальном режиме и посылался на кремниевый лавинный фотодиод (ЛФД, APD на схеме) через узкополосный интерференционный фильтр

(центральная длина волны полосы пропускания – 790 нм, ширина полосы – 10 нм). Возбуждающее излучение обрезается notch-фильтром, настроенным на длину волны 532 нм. На детектор сигнал поступал по многомодовому волоконному световоду, имеющему окно прозрачности в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Для проведения спектральных измерений ЛФД заменялся спектрометром.

Сигнал фотолюминесценции измерялся в режиме пропускания. Таким образом, излучение квантовых точек, не связанных с ММ, попадало в канал регистрации практически без ослабления, в то время как излучение квантовых точек, связанных с ММ, ослаблялось плазмонной структурой. Линейный поляризатор в детектирующем плече позволял выбирать желаемую поляризацию детектирования ( $x$ - или  $y$ -поляризация). В данной работе возможное влияние ориентации поляризации накачки на люминесценцию КТ проверялось путем вращения образца на  $90^\circ$ . Было установлено, что ни интенсивность, ни форма линии люминесценции КТ, не связанных с ММ, не изменялись при повороте.

Пространственное картирование люминесценции осуществлялось путем сканирования образца в плоскости  $XU$  и измерении сигнала ФЛ лавинным фотодиодом. Шаг сканирования при регистрации карт люминесценции составлял 250 нм. Поскольку размер пучка возбуждающего лазера вблизи фокуса составлял примерно 800 нм, сигнал люминесценции собирался из области, содержащей одновременно несколько резонаторов и квантовых точек, связанных с ними.

Для регистрации спектров использовался спектрометр SpectraPro2300i (Princeton Instruments, Acton) с охлаждаемым InGaAs детектором (Andor). Спектрометр соединялся с конфокальным микроскопом с помощью многомодового волокна. Из-за относительно низкой чувствительности InGaAs камеры в области длин волн, на которых

излучают КТ, для повышения отношения сигнал-шум при проведении спектральных измерений использовались более высокие мощности накачки, чем при картировании.

### 5.1.3. Установка для измерения времен затухания люминесценции

Исследование динамики люминесценции и определение времен затухания осуществлялось при помощи установки микрофотолюминесценции, схема которой представлена на рисунке 5.3.

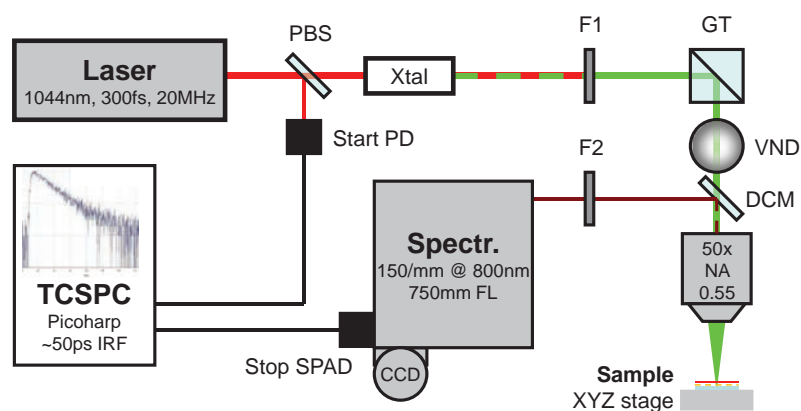


Рис. 5.3. Схема экспериментальной установки по измерению времен затухания люминесценции. Расшифровка элементов схемы дана ниже в тексте.

В качестве источника возбуждения люминесценции в установке использовался Yb:YAG лазер (HighQ) (центральная длина волны - 1044 нм, длительность импульсов - 300 фс, частота следования - 20 МГц) с максимальной выходной мощностью 3 Вт, часть лазерного пучка отводилась для синхронизации детектирования. Генерация второй гармоники осуществлялась в нелинейном кристалле трибората лития (Xtal на схеме), излучение на длине волны лазера накачки отсекалось узкополосным фильтром (F1) с центром полосы пропускания вблизи 522 нм, контроль поляризации осуществляется с помощью призмы Глана-Томпсона (GT на



схеме). Управление мощностью, поступающей на образец, осуществляется с помощью моторизованного фильтра нейтральной плотности (VND). Возбуждающее излучение фокусировалось на образец объективом (увеличение  $50\times$ ,  $NA = 0.55$ ) в пятно диаметром 2 мкм. Дихроическое зеркало (DCM) направляло сигнал люминесценции, собираемый тем же объективом, через который осуществлялась засветка, в спектрометр (Acton 2750i, Princeton Instruments) с присоединенной камерой (Pixis CCD), либо быстрым фотодиодом. Излучение, собираемое спектрометром, проходило через фильтр, отсекающий длины волн, короче 550 нм.

Измерения проводились при комнатной температуре. Длина волны возбуждения – 522 нм, частота следования импульсов – 20.8 МГц, средняя мощность возбуждения составляла  $\sim 24.5$  мкВт. Сигнал ФЛ детектировался в режиме отражения лавинным фотодиодом и корреляционным счетчиком одиночных фотонов (PicoHarp) с инструментальным временем отклика порядка 50 пс. Линейный поляризатор, помещенный в плечо детектора, позволял различать  $x$ - и  $y$ -поляризацию (и, как следствие, люминесценцию квантовых точек, связанных с разными модами резонатора).

## **5.2. Собственные моды разомкнутых кольцевых резонаторов**

Исследуемая система состояла из слоя РКР, покрытых слоем поливинилового спирта толщиной 200 нм, в который были введены КТ с центральным положением максимума линии люминесценции  $\lambda_{QD} = 800$  нм. Схематическое изображение исследуемой системы показано на рис.

5.4. Параметры ММ подбирались таким образом, чтобы положение магнитных и электрических мод перекрывалось с линией люминесценции КТ.

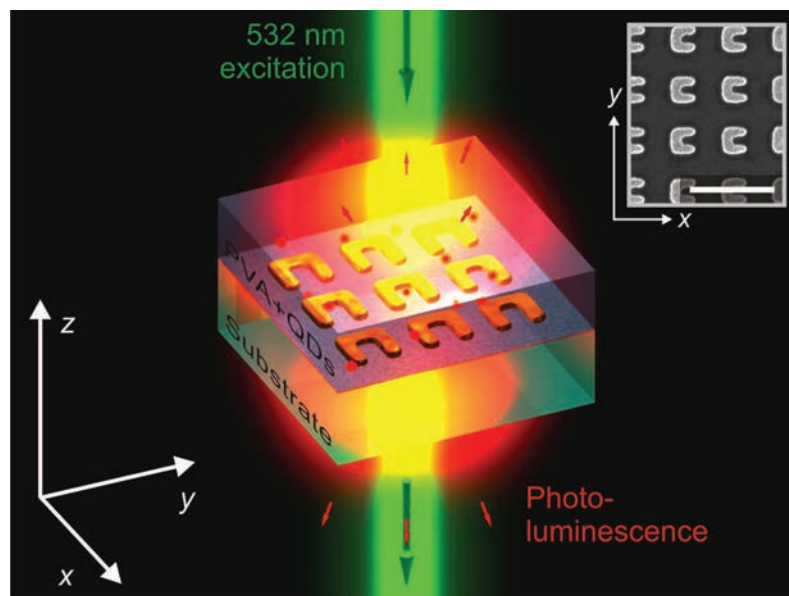


Рис. 5.4. Схематическое изображение геометрии эксперимента(не в масштабе). Метаматериал из разомкнутых кольцевых резонаторов находится на стеклянной подложке, покрытый 200 нм слоем из поливинилового спирта, содержащего КТ. Образец возбуждается сверху непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм, лазер фокусируется на образец с помощью объектива (100× увеличение,  $NA = 0.9$ ). Измеренный размер лазерного пучка составлял  $\sim 800$  нм. Сигнал люминесценции собирался снизу образца. На вставке показано СЭМ-изображение образца без нанесенного слоя, содержащего КТ. Масштабный отрезок соответствует 500 нм.

Спектры пропускания образцов ММ после нанесения слоя квантовых точек были получены с помощью оптической схемы для измерения пропускания белого света. Три различных образца ММ, образованных РКР, обозначенные как образцы А, В и С, исследовались при различных поляризациях падающего света (образцы А, В и С различались геометрическими параметрами резонаторов, см. 5.1.1). Результаты измерения представлены на рисунках 5.5(а,б), на которых так же показаны типичные спектры ФЛ квантовых точек, не связанных с плазмонными модами

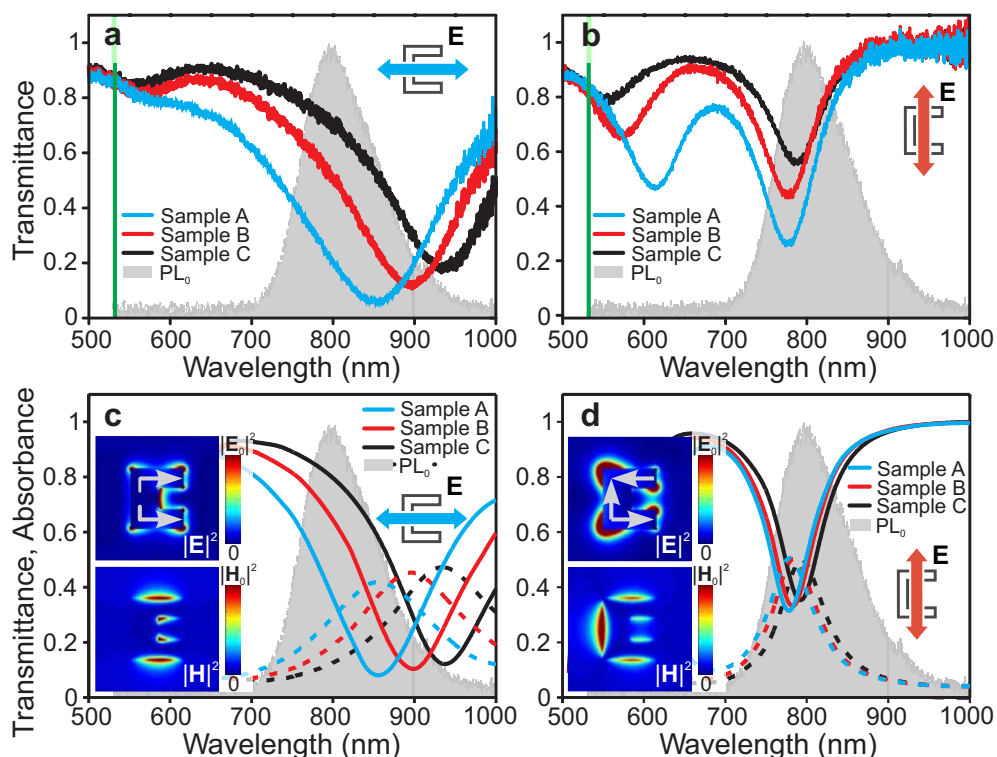


Рис. 5.5. **(a,b)** Измеренные спектры пропускания ММ с образцов А, В, С из разомкнутых кольцевых резонаторов, покрытых слоем поливинилового спирта с КТ. Серым цветом показан типичный спектр люминесценции КТ в свободном пространстве ( $PL_0$ ); вертикальной зеленой линией показана длина волны возбуждающего 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 образца А, нормированные на максимум интенсивности ( $|E_0^2|$  и  $|H_0^2|$  соответственно). Электрические дипольные моменты отдельного плеча разомкнутого кольцевого резонатора показаны серыми стрелками.

ММ. Для обеих поляризаций падающего света характеристические плазмонные резонансы [89, 124, 125] (резонансы высокого порядка) хорошо видны в интересующей спектральной области между 700 нм и 1000 нм.

Так как в нашем случае интерес представляет поляризация детектируемого излучения,  $x$ -поляризацией будем называть такую ориентацию поляризатора в детектирующем канале, при которой детектируемое поле  $E$  сонаправлено с боковыми плечами П-образных резонаторов,

$y$ -поляризацией будем называть ориентацию поляризатора, при которой детектируемое поле  $E$  перпендикулярно боковым плечам П-образного резонатора и направлено вдоль центрального плеча. Согласно результатам работ [83, 125, 173], резонанс, возбуждаемый в  $x$  поляризации, характеризуется сильным электрическим дипольным моментом [125], который сопровождается большими радиационными потерями, и, как следствие, большей спектральной шириной линии; далее эта мода будет называться электрической. Резонанс, возбуждаемый в  $y$ -поляризации характеризуется суперпозицией электрического диполя, квадрупольного и более слабого магнитного момента [125], что приводит к более узкой спектральной линии резонанса в сравнении с электрической модой. Из-за присутствия магнитных (мультипольных) моментов, эта мода будет называться магнитной (фундаментальная магнитная мода ММ из разомкнутых кольцевых резонаторов расположена вблизи 1.5 мкм). Из спектров пропускания на рис. 5.5(а,б) можно извлечь ширину линий  $\Delta f_i$  для обеих мод на резонансной частоте  $f_i$ . Отличие излучательных свойств электрических и магнитных мод проявляется в их различной добротности, что приводит к различным ширинам линий, а именно,  $\Delta f_{el} \cong 99 \text{ THz (A)}$ ,  $76 \text{ THz (B)}$  и  $65 \text{ THz (C)}$  для электрической моды, в то время как для магнитной моды мы имеем меньшие значения:  $\Delta f_{mag} \cong 41 \text{ THz (A)}$ ,  $39 \text{ THz (B)}$  и  $38 \text{ THz (C)}$ . Это различие позволяет определить сильно излучающую электрическую моду как светлую, а магнитную, с ее неизлучающим квадрупольным моментом, как темную моду ММ.

Для того чтобы свести все проведенные измерения к одной простой модели, с помощью программного пакета CST Microwave Studio были численно рассчитаны спектры пропускания для трех образцов. Результаты расчета показаны на рисунке 5.5(с,д). Сечения нормализованных

электрических и магнитных полей, возбуждаемых в резонаторах образца А, возбуждаемых в резонаторах, приведены на врезках. Дипольные моменты каждого отдельного плеча разомкнутого кольцевого резонатора приведены на рисунках 5.5(c,d), также виден квадрупольный вклад в магнитный резонанс (5.5(d)), в то время, как электрический резонанс (5.5(c)) содержит большой дипольный вклад.

Эффективный объем моды  $V_m$  для двух мод резонатора и долю КТ  $\eta$ , попавших в этот объем, а значит и взаимодействующих с ММ, можно рассчитать путем вычисления интеграла  $V_m = \frac{\int W d^3r}{av(W)}$  для отдельного резонатора [174, 175]. Так как распределение полей моды симметрично относительно плоскости, в которой лежит резонатор,  $z = 0$ , и простирается примерно на половину толщины слоя поливинилового спирта (с квантовыми точками), доля квантовых точек, находящихся внутри объема моды, составляет величину  $\eta \approx 0.5$ .

### **5.3. Фотолюминесценция в системе квантовые точки-метаматериал**

С помощью системы конфокальной микроскопии и установки микрофотолюминесценции проводилось исследование люминесцентных свойств электрической и магнитной мод массива разомкнутых кольцевых резонаторов, связанных с КТ. Возбуждение осуществлялось нерезонансно лазером с длиной волны  $\lambda = 532$  нм для исследования свойств КТ, связанных с метаматериалом в спектральной области вблизи  $\lambda = 790$  нм. Длина волны возбуждающего лазера отстроена от положения резонансов РКР (см. рис. 5.5(a,b)), в этой области пропускание ММ близко к единице. Таким образом, можно предположить, что присутствие

ММ не оказывает существенного воздействия на скорость излучения КТ. Использование поляризатора в детектирующем канале установки позволяет осуществить отдельный сбор сигналов люминесценции в  $x$ - и  $y$ -поляризации случайно распределенных и ориентированных квантовых точек.

Результаты картирования фотолюминесценции (5.6(a,b)), а так же измеренные спектры (5.6(c,d)) представлены для образца А, как имеющего наибольшее спектральное перекрытие мод ММ с линией люминесценции КТ, и, как следствие, наибольшую эффективность связи. Пропускание для двух различных линейных поляризаций, отвечающих двум плазмонным модам, составляет примерно одинаковое значение,  $\approx 28\%$ , на длине волны  $\lambda = 790$  нм вблизи центральной длины волны  $\lambda_{QD}$  люминесценции КТ.

На рисунке 5.6(a,b) приведены результаты картирования интенсивности фотолюминесценции непосредственно над ММ (нижний правый угол каждого изображения) и вблизи ММ для  $x$ - (синяя стрелка) и  $y$ - (красная стрелка) ориентации поляризатора. Усиление люминесценции для  $y$ -поляризации (магнитная мода) в среднем составляет  $\sim 1.5$  по сравнению с интенсивностью люминесценции КТ, не связанными с ММ; тем не менее, существуют отдельные области, в которых усиление люминесценции достигает значения 3 и выше. Это достаточно высокие значения усиления люминесценции, особенно по сравнению со случаем отдельных плазмонных структур [93, 121, 176], где возможно прецизионное позиционирование излучателей по отношению к структуре, и, как следствие, большие значения усиления люминесценции [121, 122, 177]. В случае ММ большие значения фактора усиления люминесценции получить затруднительно и основным параметром будет усредненное по всей области ММ значение фактора усиления люминесценции. По этой

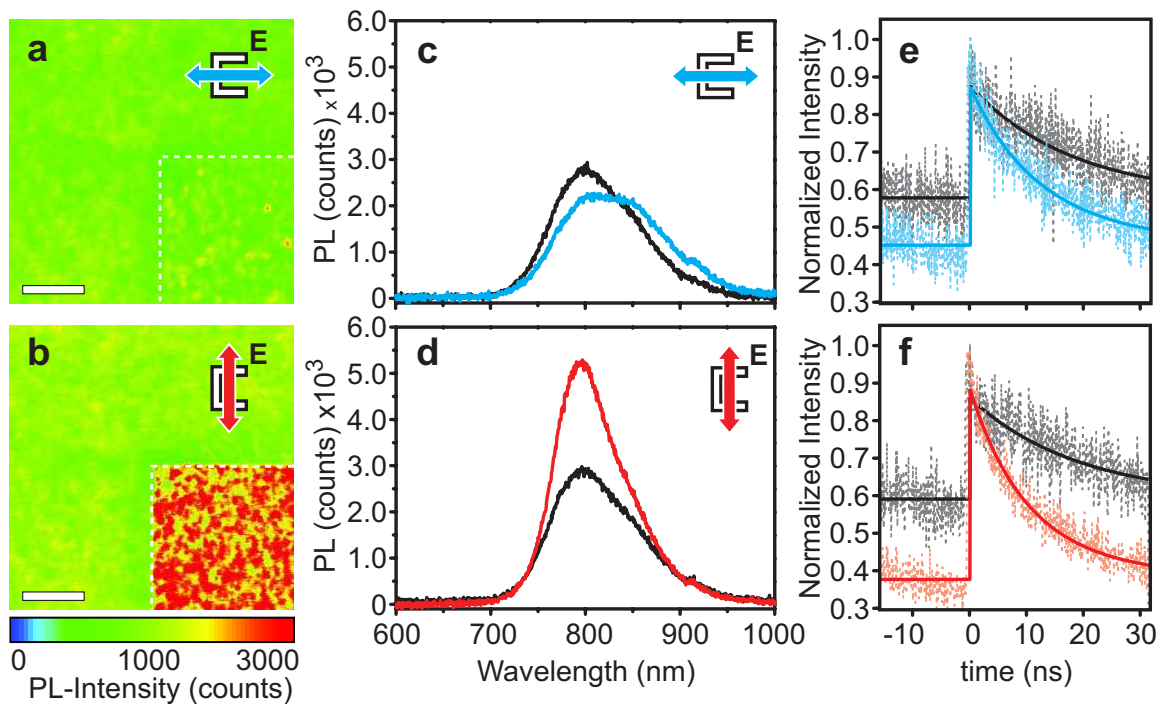


Рис. 5.6. **(a,b)** Результаты конфокального картирования фотолюминесценции КТ при детектировании в  $x$ - и  $y$ -поляризации соответственно. Метаматериал находится в нижнем правом углу карт, границы показаны белой пунктирной линией. Размер масштабной линии 6 мкм. **(c,d)** Измеренные спектры ФЛ в  $x$ - и  $y$ -поляризации (синий и красный соответственно). Опорный спектр ФЛ КТ, не взаимодействующих с метаматериалом, показан черным. **(e,f)** Измеренные спектры затухания люминесценции (пунктирные линии), нормированные на максимальное значение, и экспоненциальная аппроксимация (сплошные линии) для  $x$ - (синий) и  $y$ -поляризации (синий и красный соответственно)

причине во всех экспериментах и численных расчетах было проведено усреднение по всем возможным расстояниям, латеральным положениям и дипольным ориентациям КТ по отношению к отдельному разомкнутому кольцевому резонатору. Таким образом, статистическое усреднение позволило адекватно сравнить взаимодействие квантовых точек с обеими модами ММ. Среднее значение фактора усиления составляло  $\approx 1.5$  в проводимых измерениях.

В случае электрической моды (детектирование в  $x$ -поляризации) в отличие от магнитной, интенсивность ФЛ мало изменяется в присутствии ММ. Можно сделать вывод, что усиление ФЛ за счет взаимодействия КТ с электрической модой компенсируется потерями, это приводит к сбалансированному состоянию связанной системы, и, как следствие, фактор усиления для  $x$ -поляризации оказывается примерно равным единице. Изменения контура линии ФЛ, которые хорошо видны на рис. 5.6(с), являются прямым указанием на связь между КТ и электрической модой ММ. Искажения формы линии также наблюдаются и для спектров люминесценции КТ, связанных с магнитной модой ММ. Таким образом, имеет место наличие связи КТ с обеими модами ММ из РКР. Примечательным также является тот факт, что магнитная мода, которая обладает меньшей связью с дальним полем, становится светлой при детектировании люминесценции КТ (рис. 5.6(b,d)). Узкие и слабо выраженные резонансы в спектрах пропускания ММ (рисунок 5.5(b,d)), соответствующие магнитной моде, по сравнению с широкими резонансами, отвечающими электрической моде, дают основания предположить, что магнитная мода является темной и неизлучающей. Тем не менее, экспериментальные результаты свидетельствуют об обратном.

Наблюдение различного поведения мод получило дополнительное подтверждение при регистрации спектров ФЛ, которые показывают форму спектральной линии излучения квантовых точек. При проведении данных измерений спектры ФЛ детектировались в ярких областях над поверхностью ММ и в областях, в которых квантовые точки не связаны с модами ММ (эти области использовались как опорные данные для сравнения). Типичные спектры ФЛ образца А для детектирования в  $x$ - и  $y$ - поляризации показаны на рисунках 5.6(c,d) соответственно.



Сопоставление результатов пространственного картирования и наблюдения спектров ФЛ показывает, что наблюдается усиление интенсивности люминесценции и сужение линии для  $y$ -поляризации, в то время, как для  $x$ -поляризации наблюдается уширение спектра люминесценции, а интенсивность остается близкой к интенсивности ФЛ КТ, не связанных с ММ. Стоит отметить, что максимальная измеренная интенсивность варьируется от точки к точке из-за различного расстояния между КТ и РКР в ММ, однако общая форма спектра ФЛ сохраняется. Для исследования эффективности усиления так же приводятся гистограммы (рис.5.7), полученные в результате обработки карт пространственного распределения интенсивности люминесценции из рисунка 5.6(a,b), подтверждая измеренный фактор усиления ФЛ  $\approx 1.7$  для магнитной моды образца А.

В системе ММ-КТ проводились измерения динамики затухания люминесценции для образцов А-С на длине волны  $\lambda = 780$  нм с целью их сравнения с опорными данными по ФЛ квантовых точек, не связанных с модами ММ. Измеренные времена затухания для образца А приведены на рисунке 5.6(e,f). Кривые затухания для КТ, связанных с ММ, аппроксимировались экспонентами. Затухание ФЛ для КТ из областей сравнения демонстрируют сходное поведение для  $x$ - и  $y$ - поляризаций ( $\tau_{tot,QD-x} = 18.3 \pm 2$  нс и  $\tau_{tot,QD-y} = 19.3 \pm 2$  нс). Для квантовых точек, связанных как с электрической модой ( $\tilde{\tau}_{cav,el} = 10.1 \pm 2$  нс), так и с магнитной модой ( $\tilde{\tau}_{cav,mag} = 8.9 \pm 1$  нс), наблюдается уменьшение времени затухания ФЛ, измеренное на образце А. Для образцов В и С были получены следующие значения времен затухания:  $\tilde{\tau}_{cav,el} = 10.2 \pm 2$  нс (В)  $\tilde{\tau}_{cav,el} = 10.3 \pm 2$  нс (С) для электрической моды (наблюдается небольшое увеличение времен затухания) и  $\tilde{\tau}_{cav,mag} = 7.5 \pm 1$  нс (В),

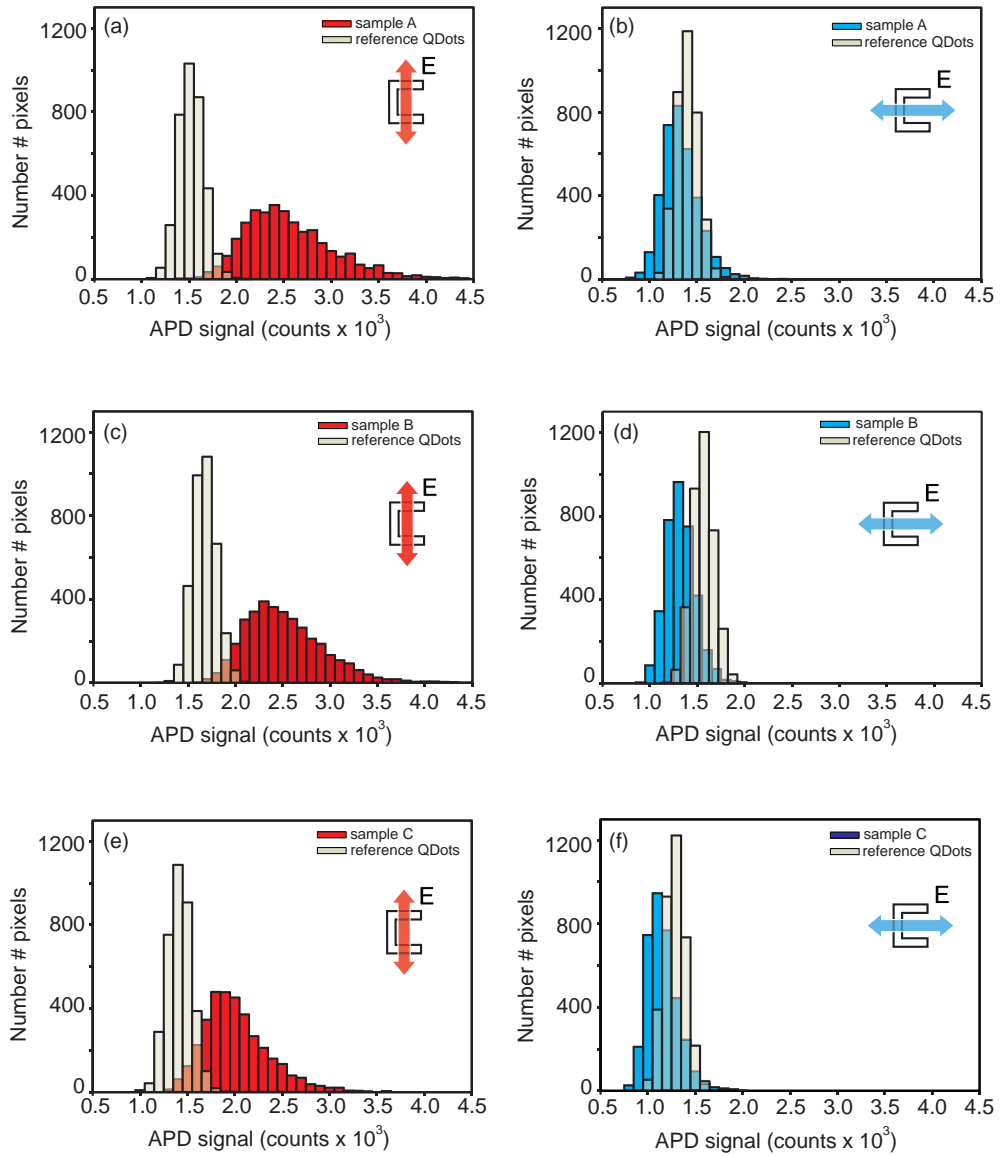


Рис. 5.7. **(a,b)** Гистограммы пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции квантовых точек над поверхностью образца А и опорной области ( $PL_0$ ), в которой квантовые точки не связаны с ММ; получены из рисунка 5.6(a,b) для **(a)**  $x$ -поляризации и **(b)**  $y$ -поляризации соответственно. На рисунках **(c-f)** показаны соответствующие данные для образцов В и С соответственно.

$\tilde{\tau}_{cav,mag} = 7.4 \pm 1$  нс (С) для магнитной моды (наблюдается уменьшение времен затухания).

Таким образом, для всех трех образцов наблюдается разница между временами затухания для КТ, связанных с магнитной и электрической модами и временами затухания КТ, не связанных с ММ. Эти результаты

подтверждают данные пространственного картирования интенсивности и локальной спектроскопии люминесценции, демонстрируя влияние, которое оказывает связь квантовых точек с электрической и магнитной модами метаматериала.

#### **5.4. Аналитическая модель взаимодействия в системе квантовые точки - метаматериал**

Для объяснения связи между измеренным усилением фотолюминесценции и фактором Парселла (в широком смысле эффект Парселла определяется как изменение скорости спонтанного излучения точечного источника света, помещенного в полость резонатора), была разработана модель, описывающая усиление ФЛ и изменение времен затухания, а также было проведено сравнение результатов, предсказываемых моделью, с экспериментальными результатами. Модель разработана M.Decker и А. Мирошниченко (ANU). В модели учитываются пространственные распределения ближних полей плазмонных частиц, нерезонансное связывание квантовых точек и резонаторов, а также поглощение ММ. Хотя модель не обеспечивает полного описания взаимодействий в системе КТ-ММ и игнорирует влияние неконтролируемых параметров, таких, как шероховатость поверхности золота, отличие формы отдельных резонаторов от идеальной и вариации размера отдельных КТ, ее применение позволяет понять механизмы, ведущие к модификации фотолюминесценции КТ в присутствии ММ. Более подробно предлагаемый подход описан в приложении Б.

Исходя из предположения о том, что поглощение КТ насыщено (интенсивность люминесценции КТ не растет с увеличением мощности

накачки), можно оценить ожидаемое значение фактора усиления люминесценции  $Y$

$$Y = F_{p,mod} \cdot \eta + (1 - \eta \cdot T), \quad (5.1)$$

где  $\eta$  – доля квантовых точек, содержащихся внутри модового объема  $V_m$  и связанных с ближним полем разомкнутых кольцевых резонаторов.  $T$  – экспериментально измеренное значение пропускания для соответствующей моды образца ММ на центральной длине волны излучения КТ, а  $F_{p,mod}$  – Парселл-фактор системы:

$$F_{p,mod} = \frac{3}{8\pi} \left( \frac{\lambda_{QD}}{n} \right)^3 \frac{\omega}{V_m} \int L(\omega) \rho_{cav}(\omega) d\omega \quad (5.2)$$

Полная плотность состояний мод плазмонного резонатора  $\rho_{cav}(\omega)$  и спектральное распределение оптических переходов в изолированном излучателе  $L(\omega)$  (линия однородно уширена) описываются лоренцевым распределением с резонансными частотами  $\omega_i$  и ширинами  $\Delta\omega_i$ . Плазмонные резонансы, связанные с КТ, описываются параметрами  $\omega_j$  и  $\Delta\omega_j$ , полученными из экспериментально измеренных спектров пропускания разомкнутых кольцевых резонаторов. Отметим, что в отличие от несвязанных КТ, система КТ-ММ описывается модифицированными излучательными и безызлучательными потерями, т.е., модифицированным квантовым выходом. Считая центральную длину волны излучения КТ равной  $\lambda_{QD} = 800$  нм, эффективный показатель преломления окружающей резонаторы среды  $n = 1.45$  и определяя ширину линии для  $x$ - и  $y$ -поляризованных мод ММ из спектров пропускания (рис. 5.5(a,b)) можно рассчитать факторы усиления:  $Y_{el} = 1.03$  (A), 1.1(B), 1.0(C) для электрической моды и  $Y_{mag} = 1.65$ (A), 1.77(B), 1.89(C) для магнитной моды соответственно. Результаты хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (5.5(c,d)) и соответствуют значениям фактора Парселла  $F_{p,mod(el)} = 1.8$  (A), 1.66 (B), 1.34 (C) и

$F_{p,mod(mag)} = 2.98$  (A),  $3.06$  (B),  $3.23$  (C) для квантовых точек, связанных с модами ММ. Для лучшего количественного сравнения с экспериментальными результатами картирования ФЛ, на рисунках 5.7(a,b) приводятся гистограммы, полученные путем обработки карт распределения интенсивности люминесценции, показанных на рисунке 5.6(a,b). Соответствующие экспериментальные данные для образцов В и С показаны на рисунках 5.7(c-f). Определение средних значений интенсивности ФЛ свободных КТ и КТ, связанных с ММ, позволяет вычислить среднее значение усиления  $\tilde{Y}$  люминесценции для образцов А-С. Для электрической моды полученные значения фактора усиления составляли  $\tilde{Y}_{el} = 0.93$  (A),  $0.88$  (B),  $0.85$  (C), в то время как для магнитной моды были получены существенно большие значения:  $\tilde{Y}_{mag} = 1.66$  (A),  $1.47$  (B),  $1.43$  (C). Полученные величины также находятся в хорошем согласии с значениями фактора усиления, рассчитанными численно.

Верхняя оценка времен релаксации квантовых точек, связанных с ММ, определяется следующим выражением:

$$\tau_{cav} \leq \tau_{tot,QD} [(F_{p,mod} - 1)q + 1]^{-1} \quad (5.3)$$

( $q$  - квантовый выход точек) и ее можно сравнить с полученными экспериментальными значениями.

Получены величины  $\tau_{cav,el} \leq 13.1$  нс (A),  $13.9$  нс (B),  $15.9$  нс (C) для электрической моды и  $\tau_{cav,mag} \leq 9.0$  нс (A),  $8.8$  нс (B),  $8.4$  нс (C) для магнитной моды. Рассчитанные верхние границы времен релаксации хорошо согласуются с экспериментальными результатами. В частности, подтверждается основное наблюдение о более быстром затухании люминесценции для магнитной моды, чем для электрической

моды, что хорошо воспроизводится в модели. Далее, предсказанная тенденция уменьшения времен затухания для магнитной моды и увеличения для электрической от образца А к образцу С так же наблюдается в эксперименте.

Наблюдаемые расхождения между результатами, предсказываемыми моделью и измеренными экспериментально значениями фактора усиления, по-видимому, могут быть объяснены наличием дополнительных безызлучательных каналов потерь. Таким дополнительным источником потерь являются, прежде всего, погрешности изготовления (качество слоя золота, шероховатости поверхностей), присущие любому образцу, которые невозможно полностью корректно учесть при описании взаимодействующей системы КТ-плазмонные резонаторы. Так, при сравнении измерений ФЛ для образцов А-С наблюдаемый фактор усиления люминесценции постепенно уменьшается от образца к образцу, в то время как модель предсказывает постепенное увеличение фактора усиления. В то время как качественные тенденции времен затухания ФЛ подтверждаются моделью, наблюдаются расхождения между значениями, полученными в эксперименте и предсказываемыми моделью. Оба эффекта могут быть связаны с безызлучательными потерями, которые отличаются для разных образцов.

Можно провести сравнение формы линии люминесценции КТ, связанных с двумя разными модами при вариации спектрального перекрытия спектра ФЛ КТ и резонансов ММ. На рис. 5.8 приведены нормированные спектры фотолюминесценции для магнитной (a,b) и электрической (c,d) моды, а также опорные спектры люминесценции несвязанных квантовых точек. В отличие от случая отдельного излучателя, находящегося при низкой температуре, когда ширина спектра определяется общей

скоростью затухания (см., например, [94]), в проведенном эксперименте спектральное перекрытие уширенной линии люминесценции КТ с электрической и магнитной модой разомкнутых кольцевых резонаторов приводит к искажению формы линии люминесценции. В эксперименте (рисунок 5.8b,d) наблюдается уширение для  $x$ -поляризации (электрическая мода) (на рисунке 5.8d) и сужение для  $y$ -поляризации (магнитная мода) (см. рис. 5.8b) для всех образцов. Более того, изменение формы может быть четко выделено во всех трех образцах, в особенности для электрической моды, где спектральное положение моды для образца А и образца С постепенно сдвигается от максимума люминесценции КТ. Для сравнения экспериментальных результатов с предсказаниями модели можно рассчитать форму линии люминесценции  $\chi_{calc}(\lambda)$  аналогично работе [119]. В целом, спектр люминесценции состоит из усиленного и спектрально модифицированного вклада от связанных КТ, а так же вклада от несвязанных КТ, что дает следующее выражение:

$$\chi_{calc}(\lambda) \propto \eta \cdot F_{p,mod} [L(\lambda)\rho_{cav}(\lambda)] + (1 - \eta) \cdot L(\lambda) \cdot T \quad (5.4)$$

Полученные результаты расчетов приведены на рисунках 5.8(a,c) и они хорошо воспроизводят тенденции, наблюдаемые в эксперименте. В то время как связывание с электрической модой (**c,d**) приводит к уширению и искажению формы линии люминесценции по сравнению с опорными спектрами несвязанных КТ, в случае магнитной моды (**a,b**) наблюдается сужение спектров по отношению к опорным.

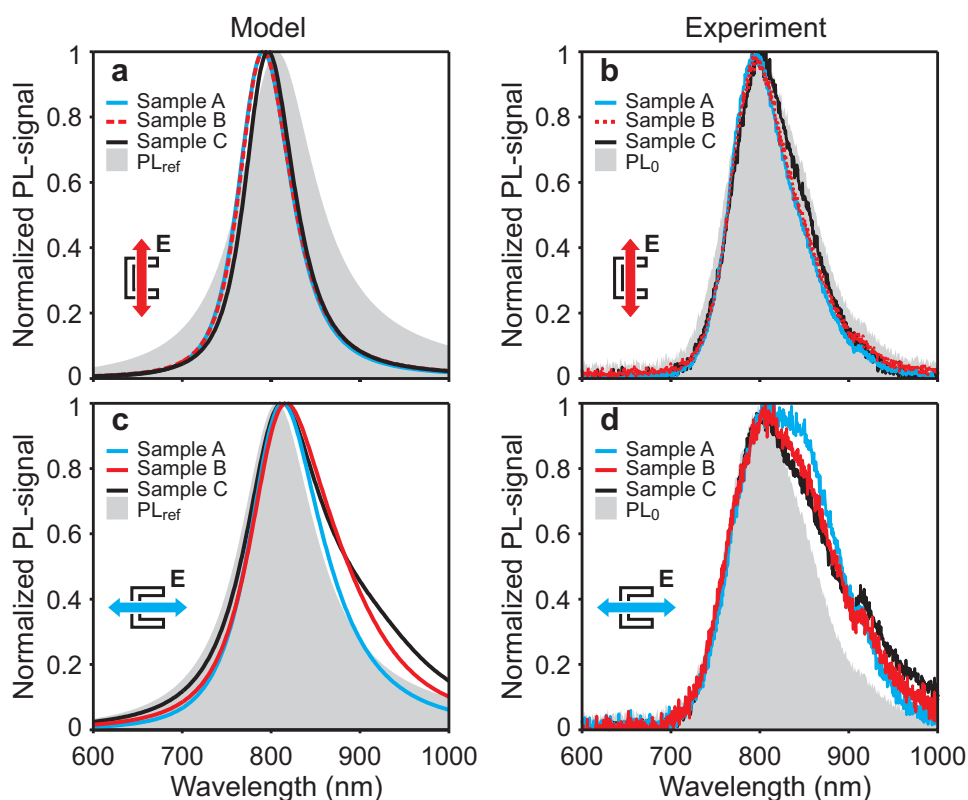


Рис. 5.8. Рассчитанные и измеренные нормированные спектры ФЛ для магнитной (**a,b**) и электрической (**c,d**) моды для образцов А, В, С, изображенных синим, красным и черным цветом соответственно. Измеренная люминесценция несвязанных КТ ( $PL_0$ ) и промоделированные опорные спектры ФЛ несвязанных КТ ( $PL_{ref}$ ) показаны серым.

## 5.5. Обсуждение полученных результатов

Обобщая полученные экспериментальные, теоретические и расчетные результаты, можно утверждать, что в данной работе впервые удалось наблюдать взаимодействие квантовых точек с магнитными модами РКР в области ближнего ИК-диапазона. С помощью поляризационно-зависимых пространственных, спектральных и временных измерений было продемонстрировано усиление люминесценции, сильная зависимость времен затухания и формы спектров ФЛ КТ от того, с какой из мод разомкнутых кольцевых резонаторов осуществляется связь. Параметры образцов ММ были подобраны так, чтобы положение резонансов



электрической и магнитной моды перекрывалось с линией люминесценции квантовых точек. Это позволило исследовать связывание КТ с двумя различными излучательными каналами одновременно. При связи с магнитной модой, характеризующейся наличием дополнительного электрического квадрупольного и магнитного дипольного моментов, наблюдаемое усиление ФЛ достигало значения 3 по сравнению с КТ, не связанных с ММ. Усиление ФЛ при взаимодействии КТ с электрической модой в то же время оказалось близким к единице. Время затухания люминесценции КТ, связанных с ММ, сокращается в среднем в  $\sim 2$  раза. В отличие от случая малых сферических металлических частиц [121], вклад электрических моментов высокого порядка в излучательные свойства существенно увеличен и даже приводит к большим факторам усиления люминесценции для магнитной моды, чем для электрической дипольной моды. Этот факт имеет большое значение при разработке плазмонных наноструктур, предназначенных для усиления излучения – например, для детектирования отдельных излучающих молекул или при детектировании флуоресценции [177]. В отличие от малых плазмонных частиц, в которых моды высокого порядка являются темными и могут вызывать гашение люминесценции, более сложные дизайны структур позволяют плазмонным модам высокого порядка усиливать люминесценцию, и, соответственно, эффективно детектировать квантовые излучатели или молекулы.

В данной работе были собраны результаты для трех разных образцов ММ (см. таблицу в разделе Б) с целью изучения влияния спектрального перекрытия и силы резонансов на люминесценцию КТ. На рисунке 5.8 показано, что излучательные свойства непосредственно зависят от спектрального перекрытия люминесценции КТ и резонансной моды ММ. Эксперименты подтверждаются результатами расчета в модели, которая

описывает поведение мод ММ как поведение оптических микрорезонаторов, связанных с дипольными источниками. Рассчитанные значения усиления ФЛ, времен затухания и формы линии ФЛ для системы ММ-КТ находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами для двух мод разомкнутых кольцевых резонаторов.

Обсуждаемый подход к формированию плазмонных мод для управления спонтанной эмиссией КТ позволяет предложить оригинальное решение проблемы компенсации потерь в ММ с помощью усиливающей среды. В спектральной области, где перекрываются магнитные и электрические моды ММ (например, ММ с отрицательным показателем преломления), будет наблюдаться конкуренция между каналами эмиссии энергии, запасенной в излучателе. Такое поведение будет оказывать влияние на эффективные диэлектрическую проницаемость и магнитную восприимчивость, и через них на эффективный импеданс ММ. Это изменение импеданса в присутствии усиления известно, как рассогласование, вызываемое усилением в ММ, оно было предсказано ранее теоретически [178]. Варьируя величину перекрытия контуров можно менять эффективность компенсации потерь и, как следствие, осуществлять тонкую настройку метаматериальных параметров.

Проведенные исследования расширяют области применения метаматериалов, такие как контроль эмиссии квантовых источников.

## **5.6. Выводы**

1. В данной главе продемонстрировано, что спонтанная эмиссия системы ММ-КТ имеет существенные различия для магнитных и электрических мод ММ, состоящего из разомкнутых кольцевых резонаторов.

2. Наблюдаемая магнитная мода, характеризуемая сильным вкладом от неизлучающих мультипольных моментов высокого порядка, демонстрирует большее усиление интенсивности ФЛ, чем дипольная электрическая мода. Этот результат кардинально отличается от хорошо изученного случая малых симметричных металлических частиц, усиление люминесценции за счет взаимодействия излучателей с которыми в основном определяется электрическим дипольным моментом наночастицы [121, 179], в то время как возбуждения более высоких порядков слабо связаны с дальним полем и приводят к гашению люминесценции.

## Заключение

Сформулируем 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” (woodpile structure). 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 микро-объектов с помощью 3D-ЛЛ - метод “растрового сканирования” и метод “векторной графики”. На примере ФК инвертированного яблоновита продемонстрированы преимущества метода “векторной графики” для создания периодических структур.
3. Рисунок 5.9 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. Минимальный размер элемента кораблика составляет  $\sim 300$  нм.

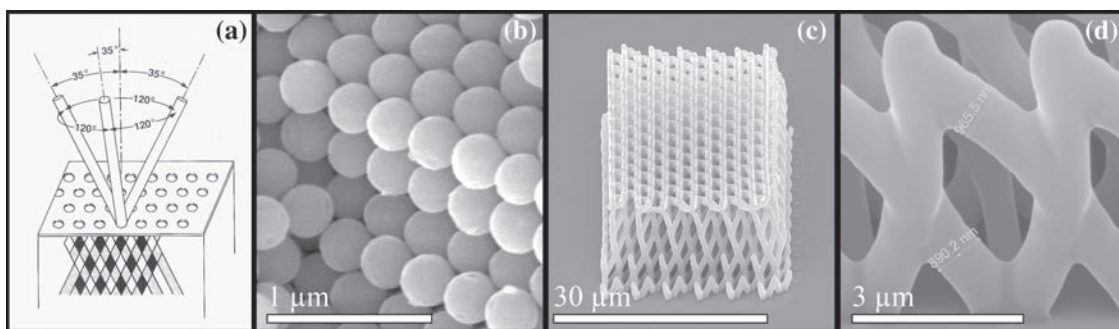


Рис. 5.9. (a) Структура прямого яблоновита, впервые полученная механическим сверлением. (b) Синтетический опал, синтез -- методом самосборки. (c) Инвертированный яблоновит, полученный методом 3D-ЛЛ в данной работе. (d) Увеличенный фрагмент структуры инвертированного яблоновита.

4. Впервые методом 3D-ЛЛ была изготовлена стеклообразная микро-структура. Её каркас представляет собой ГЦК решетку инвертированного яблоновита с неупорядоченной сверхструктурой. Сверхструктура образована цилиндрическими элементами, имеющими в среднем диаметр  $\sim 400$  нм и длину порядка нескольких микрон.
5. Методом плоских волн произведен расчет дисперсионных ветвей и зонной структуры ФК, обладающих прямой и инвертированной ГЦК – решеткой: опала, яблоновита, «поленницы». При достаточно большом контрасте диэлектрической проницаемости между компонентами ФК полная запрещенная фотонная зона возникает в инвертированном опале, прямом Яблоновите, прямой и инвертированной «поленнице».
6. Разработана оригинальная методика оптических экспериментов для изучения многоволновой брэгговской дифракции. Эффект изучался на пленках синтетического опала. Конструкция держателя образца, который состоит из двух кварцевых полусфер, позволила впервые 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.

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 люминесценции КТ. Пространственные, спектральные и временные характеристики люминесценции КТ исследовались в зависимости от поляризации, что позволило разделить каналы взаимодействия КТ с электрической и магнитной модами кольцевых резонаторов. 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 разомкнутых кольцевых резонаторов.

Основные результаты работы опубликованы в статьях [18, 20–22, 180, 181] и материалах международной конференции [19].

## Благодарности

В заключение я хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю Михаилу Феликсовичу Лимонову за помощь и поддержку в течение всей диссертационной работы. Я благодарен А.А. Каплянскому и С.П. Феофилу за поддержку, ценные замечания и доброжелательное отношение.

Я признателен всем тем, кто составляет нашу научную группу, в-первых, М.В. Рыбину за помощь в численных расчетах и его вклад в теоретическую часть работы, К.Б. Самусеву за помощь и плодотворные дискуссии, которые во многом способствовали улучшению данной работы.

Я благодарен П.А. Белову за помощь и поддержку в ходе выполнения диссертационной работы.

Я признателен всему коллективу лаборатории метаматериалов НИУ ИТМО за поддержку и всестороннюю помощь при выполнении данной работы.

Я благодарен коллективу Центра нелинейной физики Австралийского Национального Университета и его руководителю Ю.С. Кившарю за возможность участия в работе над проектом по исследованию метаматериалов, Д. Нешеву за помощь в организации работы и дискуссии, способствовавшие улучшению результата.

Я признателен всему коллективу лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им. А.Ф. Иоффе за товарищеское отношение и всестороннюю помощь при выполнении настоящей работы.



## Приложение А

### **Расчет многоволновой брэгговской дифракции в опалах методом плоских волн.**

Программа для расчета МБД была разработана М.В. Рыбиным.

#### **А.1. Теоретический расчет фотонных запрещенных зон**

Рассмотрим образец в форме пластинки толщиной  $d$ , вырезанной из бесконечного ФК. Пусть оси  $x$  и  $y$  определяют ориентацию границ слоя, при этом ось  $z$  ортогональна поверхности пластинки. Электромагнитное поле внутри слоя может быть представлено в виде линейной комбинации решений уравнений Максвелла для бесконечного ФК. Хорошо известно, что распространяющиеся моды в периодической системе формируют зонную структуру [151]. Отметим, что при рассмотрении бесконечного ФК затухающие (эванесцентные) решения не принимаются во внимание, так как они приводят к экспоненциальному росту амплитуды волны в одном из направлений. Однако, в случае структуры с границей, помимо распространяющихся мод следует учитывать и эванесцентные моды, так как экспоненциальное увеличение амплитуды в данном случае ограничивается границей пластинки. Будем искать электромагнитное поле в образце, возбужденное падающей волной. В качестве иллюстрации рассмотрим важный пример: на структуру падает  $s$ -поляризованная волна ( $k_z > 0, k_y = 0$  и  $E_x = E_z = 0$ ). Из граничных условий следует, что  $x$ -компонента волнового вектора не меняется. Таким образом, нам нужно решить две задачи: (i) построить решения уравнений Максвелла при

фиксированных значениях волнового вектора  $k_x$  и (ii) определить амплитуды этих решений, а также амплитуды рассеянных волн, которые с учетом падающей волны будут удовлетворять граничным условиям на двух поверхностях образца.

### A.1.1. Общий подход

Стандартные методы расчета зонной структуры, т.е. дисперсионных соотношений  $\omega(\mathbf{k})$ , основываются на нахождении частоты  $\omega$  для заданного волнового вектора  $\mathbf{k}$  [151, 153, 182, 183]. В рассматриваемом случае данные подходы неприменимы. Перейдем к решению обратной задачи, заключающейся в поиске решений для заданной частоты при фиксированных значениях тангенциальной компоненты волнового вектора. Запишем два уравнения Максвелла, содержащие ротор, для магнитного  $\mathbf{H}$  и электрического  $\mathbf{E}$  поля в матричной форме:

$$\nabla_{\times} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{pmatrix} = -\omega \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \varepsilon & 0 \\ 0 & \mu_0 \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

где  $\nabla_{\times}$  обозначает ротор; здесь и далее мы опустили множитель  $\exp(-i\omega t)$ , который добавляется ко всем полям. В случае периодической структуры поле  $\mathbf{X}$  может быть записано в виде блоховских волн  $\mathbf{X} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\mathbf{x}(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{x}(\mathbf{r})$  – периодическая функция, обладающая трансляционной симметрией решетки (под  $\mathbf{X}$  подразумевается либо  $\mathbf{E}$ , либо  $\mathbf{H}$ ). В результате подстановки полей в блоховском виде в уравнение (A.1) и разделения тангенциальной  $k_{\tau}$  и нормальной  $k_z$  компонент волнового вектора получаем обобщенную задачу на собственные числа для собственных значений волнового вектора  $k_z$  и полей  $(\mathbf{e}, \mathbf{h})^T$ :

$$\left[ i(\nabla_{\times} + i\mathbf{k}_{\tau} \times) + \omega \begin{pmatrix} 0 & \mu_0 \mu \\ -\varepsilon_0 \varepsilon & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{e} \\ \mathbf{h} \end{pmatrix} = k_z \mathbf{n}_z \times \begin{pmatrix} \mathbf{e} \\ \mathbf{h} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Здесь векторное произведение действует на вектора  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{h}$ .

Векторное произведение  $\mathbf{n}_z \times$  соответствует матрице ранга 2. В результате существуют решения с бесконечными значениями  $k_z$ , которые не удовлетворяют уравнениям Максвелла с дивергенцией. Эти решения можно исключить избавившись от переменных  $e_z$  и  $h_z$ . Получившаяся обобщенная задача на собственные значения (A.2) сводится к обычной задаче на собственные числа  $k_z$  и собственные функции – тангенциальные компоненты полей  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{h}$ .

## A.2. Метод плоских волн

Периодические функции  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{h}$  могут быть разложены в ряд Фурье  $\Sigma_g \mathbf{x}_g \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r})$ . В разложении мы будем учитывать лишь несколько векторов обратной решетки, так как коэффициентами разложения  $\mathbf{x}_g$  можно пренебречь, когда скалярное произведение  $\mathbf{k}\mathbf{g}$  существенно отличается от  $|\mathbf{g}|/2$ , т.е. условие Брэгговской дифракции не выполняется [4]. В случае, если все рассматриваемые вектора обратной решетки не имеют  $y$ -компоненты, задача на собственные значения может быть разделена на две задачи с разной поляризацией. Для  $s$  и  $p$  поляризаций уравнения примут следующий вид:

$$\begin{pmatrix} i\frac{\partial}{\partial z} & -\omega\mu_0 \\ -\omega\varepsilon_0\varepsilon + \frac{1}{\omega\mu_0}\hat{\kappa}^2 & i\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_y \\ h_x \end{pmatrix} = k_z \begin{pmatrix} e_y \\ h_x \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

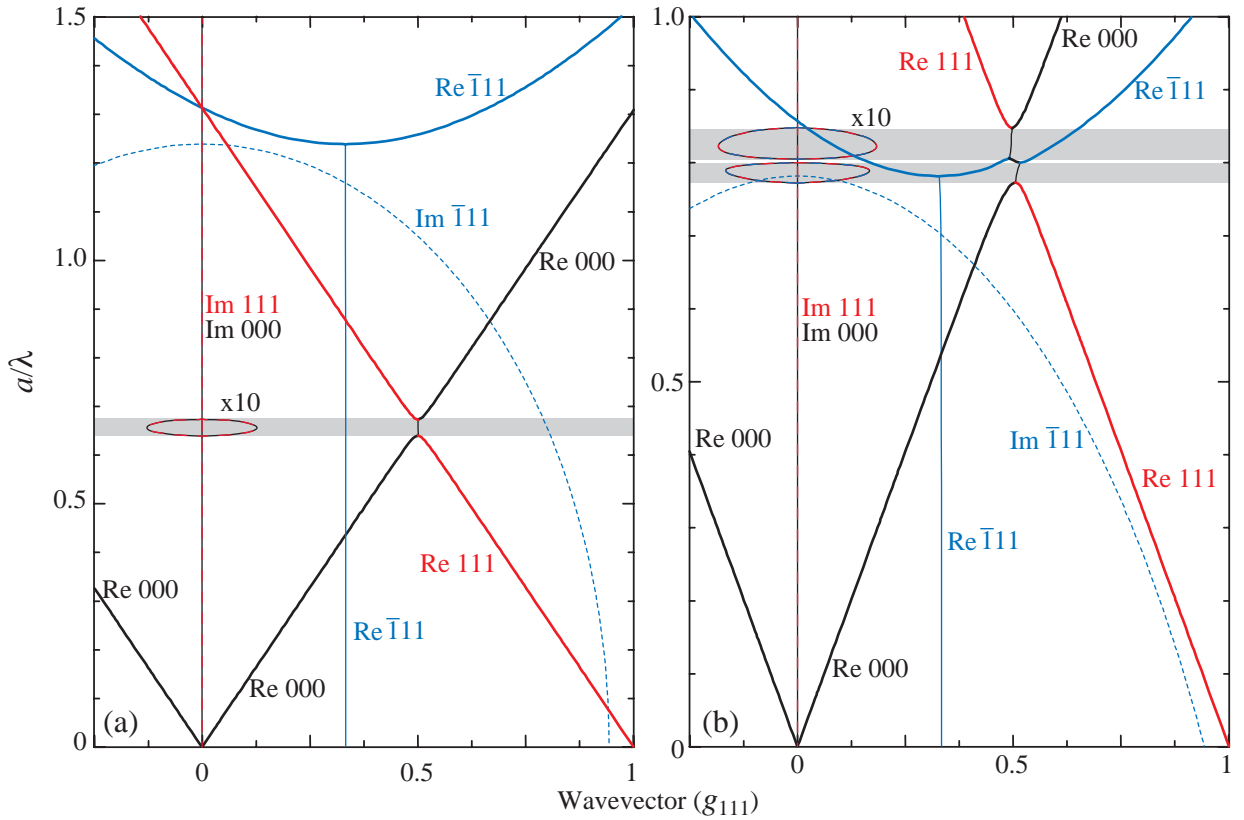


Рис. А.1. Фотонная зонная структура, рассчитанная с учетом трех векторов обратной решетки  $0$ ,  $g_{111}$  и  $g_{\bar{111}}$ . Толстые линии отвечают решениям с вещественным волновым вектором. Тонкие и пунктирные линии отвечают вещественным и мнимым компонентам вектора  $k_z$  для затухающих решений. (а) Нормальное падение  $k_x = 0$ . (б) Режим многоволновой брэгговской дифракции. Мнимая часть  $k_z$  в пределах фотонных запрещенных зон (светло-серые области) увеличена в десять раз. Для дисперсионных ветвей указаны вектора обратной решетки  $(hkl)$ : черная кривая соответствует  $(000)$ , красная –  $(111)$ , и синяя –  $(\bar{111})$ . Кривые, отвечающие вещественной и мнимой частям волнового вектора обозначены как Re, Im соответственно.

и

$$\begin{pmatrix} i\frac{\partial}{\partial z} & \omega\mu_0 - \hat{\kappa}\frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon}\hat{\kappa} \\ \omega\varepsilon_0\varepsilon & i\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_x \\ h_y \end{pmatrix} = k_z \begin{pmatrix} e_x \\ h_y \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

соответственно. Мы ввели оператор  $\hat{\kappa} = (i\frac{\partial}{\partial x} - k_x)$ . В качестве примера рассмотрим случай  $s$ -поляризации. Задача на собственные значения для полей в представлении плоских волн принимает следующий вид:

$$[\hat{M}_0 - \hat{V}] \begin{pmatrix} e_{\mathbf{g}} \\ h_{\mathbf{g}} \end{pmatrix} = k_z \begin{pmatrix} e_{\mathbf{g}} \\ h_{\mathbf{g}} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

где невозмущенный оператор, соответствующий приближению пустой решетки, равен

$$\hat{M}_0 = -g_z + \frac{(g_x + k_x)^2}{\omega\mu_0} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 0 & \mu_0 \\ \varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

а возмущение, смешивающее разные зоны, имеет вид

$$\hat{V} = \omega \sum_{\mathbf{g}' \neq \mathbf{g}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{\mathbf{g}'} \\ h_{\mathbf{g}'} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Здесь

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V_{cell}} \iiint_{V_{cell}} \varepsilon(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.8})$$

В случае ГЦК-структуры, состоящей из плотноупакованных сферических рассеивателей

$$\tilde{\varepsilon}_0 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} [\varepsilon_s - \varepsilon_b] + \varepsilon_b \quad (\text{A.9})$$

и для  $\mathbf{g}_{hkl} \neq 0$

$$\tilde{\varepsilon}_{hkl} = \frac{2}{\pi^2(h^2 + k^2 + l^2)^{3/2}} [\varepsilon_s - \varepsilon_b] (\sin x - x \cos x), \quad (\text{A.10})$$

где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_b$  – диэлектрические проницаемости сферы и окружающего материала,  $x = (\pi/\sqrt{2})\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Численные значения низкоиндексных коэффициентов  $\tilde{\varepsilon}_{hkl}$  следующие:  $\tilde{\varepsilon}_{111} = [\varepsilon_s - \varepsilon_b] 8.88 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{200} =$

$[\varepsilon_s - \varepsilon_b] 5.55 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{220} = -[\varepsilon_s - \varepsilon_b] 5.63 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{311} = -[\varepsilon_s - \varepsilon_b] 1.42 \cdot 10^{-2}$ ,  
 $\tilde{\varepsilon}_{222} = -[\varepsilon_s - \varepsilon_b] 1.11 \cdot 10^{-3}$ . В интересующей нас области частот до-  
 статочно учесть вектора обратной решетки 0,  $\mathbf{g}_{111} = g(0, 0, 1)$  и  $\mathbf{g}_{\bar{1}11} =$   
 $(g/3)(\sqrt{8}, 0, 1)$ , где  $g = |g_{111}|$ . Рассчитанные фотонные зоны приведены на  
 рисунке А.1. Собственные значения уравнения (А.6), т.е. значения в при-  
 ближении пустой решетки, образуют гиперконусы с вершинами в узлах  
 обратной решетки. Таким образом, фотонная зонная структура представ-  
 ляет собой сечение этих конусов плоскостью, определяемой компонентой  
 вектора  $k_x$  (которая задается углом падения). В данном расчете были  
 учтены три вектора обратной решетки. На рисунке А.1 присутствуют  
 три сечения трех гиперконусов, заданных индексами  $hkl$ . Рассматривая  
 три пары собственных значений, получаем по одной паре ветвей для каж-  
 дого гиперконуса. Секущая плоскость проходит через два гиперконуса с  
 вершинами в начале координат и в точке  $g(0, 0, 1)$  для любых частот и не  
 пересекается с вершиной в точке  $(g/3)(\sqrt{8}, 0, 1)$  в области низких частот.  
 Тем не менее, последний гиперконус может пересекать плоскость сече-  
 ния, если мы предполагаем, что вектор  $k_z$  может принимать комплексные  
 значения (мнимая часть увеличивается с уменьшением частоты). Другой  
 возможностью для появления мнимой части волнового вектора являются  
 пересечения гиперконусов, которые определяются оператором смешива-  
 ния зон (А.7). Эти пересечения проявляются, как запрещенные зоны,  
 которые могут быть сопоставлены вектору обратной решетки  $\mathbf{g}_{hkl} = \mathbf{g} - \mathbf{g}'$ .  
 Ширина зоны ( $hkl$ ) определяется значением матричного элемента  $\omega \epsilon_0 \tilde{\varepsilon}_{hkl}$ .

Теперь рассмотрим случай пересечения трех гиперконусов (см. рис.  
 А.1(b)). Интерференция приводит к тому, что зона с вещественными  
 значениями  $k_z$  существует между запрещенными зонами при любом угле  
 падения. В данном случае нельзя четко сопоставить запрещенные зоны  
 с определенным индексом ( $hkl$ ), так как зона формируется смешиванием

мод, связанных с основным гиперконусом в начале координат и двумя другими.

### А.3. Коэффициенты пропускания и отражения

Теперь можно рассчитать коэффициенты пропускания и отражения. Поле внутри слоя может содержать гармоники с тангенциальной компонентой волнового вектора  $k_x$ , равно как и с  $k_x + g_x$  для каждого из векторов обратной решетки  $g$ . В нашем рассмотрении участвовали лишь три вектора обратной решетки,  $0$ ,  $\mathbf{g}_{111} = g(0, 0, 1)$  и  $\mathbf{g}_{\bar{1}\bar{1}1} = (g/3)(\sqrt{8}, 0, 1)$ , соответственно предполагалось существование лишь двух тангенциальных гармоник  $k_x$  и  $k_x + g\sqrt{8/9}$ . Таким образом, граничные условия дают восемь уравнений (по две гармоники на каждой из двух границ для электрического и магнитного поля). Всего имеется восемь неизвестных — четыре коэффициента рассеяния (по паре гармоник с каждой стороны слоя) и четыре решения уравнений Максвелла в слое. Стоит отметить, что уникальными (неповторяющимися) являются лишь решения, лежащие в пределах  $[\alpha; \alpha + g]$  для любого  $\alpha$  (для зоны Бриллюэна  $\alpha = -g/2$ ). В общем случае можно показать, что при рассмотрении  $n$  гармоник, существует  $2n$  решений. Для каждой гармоники  $q = k_x + g_x$  граничное условие на тангенциальные электрические и магнитные поля принимает вид

$$\sum_i \left( b_i \sum_{g_x=q} e_{\mathbf{g},i} \exp(i(k_z + g_z)z_b) \right) - s_q^\pm = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$\sum_i \left( b_i \sum_{g_x=q} h_{\mathbf{g},i} \exp(i(k_z + g_z)z_b) \right) \pm \frac{s_q^\pm}{\omega\mu_0} q_z = 0. \quad (\text{A.12})$$

Здесь,  $b_i$  — амплитуда решения уравнений Максвелла в пределах слоя,  $s_q^\pm$  — амплитуда плоской волны, рассеянной слоем. Плюс относится

к стороне с меньшими значениями  $z$ , минус относится к противоположной стороне. Нормальная компонента волнового вектора плоской волны вне слоя равняется  $q_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\mu - (k_x + g_x)^2}$ . Кроме того, нуль в правой части двух уравнений при  $q = k_x$  должен быть заменен амплитудой падающей волны, т.е. единицей в случае электрического поля и  $q_z/(\omega\mu_0)$  для магнитного поля с соответствующим знаком. Стоит так же отметить, что при относительно больших  $q + k_z$  возможно возникновение полного внутреннего отражения и соответствующий коэффициент может оказаться подавленным.



## Приложение Б

### **Модельное описание люминесценции в системе метаматериал-квантовые точки.**

Для аналитического описания люминесценции в системе ММ-КТ была предложена модель, разработанная М. Декером (ANU), в которой эта структура рассматривается как система связанных осцилляторов.

В модели, описывающей люминесценцию в системе ММ-КТ, каждая мода ММ из РКР (см. рис.5.1) представляется как микрорезонатор с резонансной частотой  $\omega_{cav}$ , шириной резонанса  $\Delta\omega_{cav} = 2\pi\Delta f_{cav}$  и объемом моды  $V_m$  [119, 184, 185]. Максимальное значение фактора Парселла для оптимального пространственного и поляризационного перекрытия согласно [184, 185]:

$$F_p = \frac{3}{8\pi} \left( \frac{\lambda_{QD}}{n} \right)^3 \frac{\omega}{V_m} \rho_{cav}(\omega) \quad (\text{Б.1})$$

где  $n$  - показатель преломления среды,  $\lambda_{QD}$  - длина волны квантового источника. Полная плотность состояний моды плазмонного резонатора  $\rho_{cav}(\omega)$  может быть описана лоренцовым распределением с центром  $\omega_{cav}$  и шириной линии  $\Delta\omega_{cav}$

$$\rho_{cav}(\omega) = \left( \frac{2}{\pi} \right) \frac{\Delta\omega_{cav}}{4(\omega - \omega_{cav})^2 + \Delta\omega_{cav}^2} \quad (\text{Б.2})$$

Предполагая, что распределение интенсивности люминесценции КТ описывается также распределением Лоренца, мы пренебрегаем разбросом по размеру квантовых точек (которое в свою очередь ведет к неоднородному уширению линии в эксперименте). Тем не менее, в модели учитывается нерезонансная связь, которая особенно важна для образцов В и С, описанных в главе 5, так как ширина линий резонатора и квантовых точек

соизмеримы  $\Delta\omega_{cav} \approx \Delta\omega_{QD} = 2\pi\Delta f_{QD}$ ,  $\rho_{cav}(\omega)$ , выражение Б.2 может быть переписано как интеграл перекрытия:

$$\int L(\omega)\rho_{cav}(\omega)d\omega, \quad (\text{Б.3})$$

где  $L(\omega)$  – функция Лоренца, описывающая спектральное распределение оптических переходов для КТ [184]. Несмотря на неоднородное уширение линии люминесценции КТ, наблюдаемое в эксперименте и вызванное усреднением по малому ансамблю КТ, в модели будет применяться аппроксимация  $L(\omega)$  функцией Лоренца, полученной путем аппроксимации экспериментально измеренной линии люминесценции. Таким образом, мы приходим к фактору Парселла:

$$F_{p,mod} = \frac{3}{8\pi} \left( \frac{\lambda_{QD}}{n} \right)^3 \frac{\omega}{V_m} \int L(\omega)\rho_{cav}(\omega)d\omega \quad (\text{Б.4})$$

В случае, когда система накачивается до режима насыщения, уровень, отвечающий возбужденному состоянию КТ, всегда полностью заселен и фактор усиления интенсивности  $F_{pl} = \tau_{r,QD}/\tau_{cav,r}$  не зависит от квантовой эффективности люминесценции КТ  $q$ . Здесь  $\tau_{cav,r}$  является временем затухания КТ, связанных с ММ, а  $\tau_{r,QD}$  – время излучательного затухания люминесценции КТ в свободном пространстве. Предполагая, что в идеальном резонаторе наибольшую роль играют излучательные потери,  $F_{pl}$  может быть описано фактором Парселла  $F_{p,mod} = \tau_{r,QD}/\tau_{cav}$ , где  $\tau_{cav}$  – полное время затухания в связанной системе. Наконец, для получения наблюдаемой величины, а именно интенсивности ФЛ, для  $F_{pl}$  надо ввести дополнительный фактор  $\eta = \frac{V_m/2}{V_{PVA}} \approx 0.5$ , который показывает долю КТ, содержащихся в модовом объеме, где  $V_m/2$  – часть плазмонной моды, перекрывающейся с объемом поливинилового спирта в пределах элементарной ячейки ( $V_{PVA}$ ). Так как люминесценция КТ детектируется снизу при засветке образца сверху 5.4, можно

аппроксимировать сигнал ФЛ от квантовых точек в свободном пространстве домножением спектра люминесценции на пропускание  $T$  моды ММ. Полученный результат будет соответствовать измеряемому фактору усиления люминесценции  $Y$ :

$$Y = F_{p,mod} \cdot \eta + (1 - \eta) \cdot T = \frac{3}{16\pi} \left( \frac{\lambda_{QD}}{n} \right)^3 \left\{ \frac{\omega}{V_{PVA}} \int L(\omega) \rho_{cav}(\omega) d\omega \right\} + 0.5 \cdot T \quad (\text{Б.5})$$

Стоит отметить, что измеренное значение фактора усиления для люминесценции КТ, связанных с модами ММ (первый член выражения Б.5) не зависит от объема моды. Второй член учитывает вклад в ФЛ от КТ, находящихся в верхней части слоя и не связанных с модой ММ. Зная фактор Парселла, можно сделать оценку времен затухания в системе ММ-КТ с помощью следующего выражения [186]:

$$\frac{1}{\tau_{cav}} = \frac{F_{p,mod}}{\tau_{r,QD}} + \frac{1}{\tau_{nr,QD}}, \quad (\text{Б.6})$$

где  $\tau_{nr,QD}$  – время безызлучательного затухания КТ в связанной системе. Предположим, что время безызлучательного затухания КТ в связанной системе ММ-КТ  $\tau_{nr,QD}$  меньше либо равно времени безызлучательного затухания КТ в свободном пространстве  $\tau_{0,nr}$ . Тогда можно использовать измеренное излучательное время жизни КТ в свободном пространстве  $\tau_{tot,QD} = 1/\gamma_{tot,QD}$  и их квантовую эффективность  $q = \gamma_{r,QD}/\gamma_{tot,QD}$  и определить время жизни состояний связанных с метаматериалом квантовых точек  $\tau_{cav}$  через  $\tau_{r,QD} = \tau_{tot,QD}/(1 - q)$  и  $1/\tau_{tot,QD} = 1/\tau_{r,QD} + 1/\tau_{0,nr}$ , что приводит к соотношению

$$\tau_{cav} \leq \tau_{tot,QD}/[(F_{p,mod} - 1)q + 1]. \quad (\text{Б.7})$$

Можно сделать оценку ожидаемой формы линии измеренной фотолюминесценции аналогично способу, описанному в работе [119]:

$$\chi_{calc}(\lambda) \propto F_{p,mod} \cdot \eta \cdot [L(\omega) \rho_{cav}(\omega)] + (1 - \eta) \cdot L(\omega) \cdot T, \quad (\text{Б.8})$$

учитывая вклад в ФЛ от КТ, связанных с ММ (первый член) и вклад от несвязанных КТ (второй член). Результаты расчетов сведены в таблицу Б.1. Разницу между экспериментом и теорией можно объяснить тем фактом, что модель учитывает не все экспериментальные особенности.

Параметр	Образец А		Образец В		Образец С		Опорные КТ
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	
$f_{mag}$	385 ТГц		384,7 ТГц		380,2 ТГц		372 ТГц
$\Delta f_{mag}$	41 ТГц		39 ТГц		38 ТГц		45 ТГц
$f_{el}$	352 ТГц		334,2 ТГц		320 ТГц		372 ТГц
$\Delta f_{el}$	99 ТГц		76 ТГц		65 ТГц		45 ТГц
$\tilde{\Gamma}_{mag}$	1.66	1.65	1.47	1.77	1.43	1.89	1
$\tilde{\Gamma}_{el}$	1.03	0.93	0.88	1.1	0.85	1.03	1
$\tilde{\tau}_{cav,mag}$	$8.9 \pm 1$ нс	< 9 нс	$7.5 \pm 1$ нс	< 8.8 нс	$7,4 \pm 1$ нс	< 8.4 нс	$19.3 \pm 1$ нс
$\tilde{\tau}_{cav,el}$	$10 \pm 2$ нс	< 13.1 нс	$10.2 \pm 2$ нс	< 13.9 нс	$10.3 \pm 2$ нс	< 15.9 нс	$18.3 \pm 1$ нс
$F_{p,mod(mag)}$	2.99	2.98	2.45	3.06	2.3	3.23	
$F_{p,mod(el)}$	1.61	1.8	1.22	1.66	0.97	1.34	

Таблица Б.1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных. В таблицу сведены данные по измеренному значению усиления сигнала люминесценции ( $\tilde{Y}$ ), времен затухания ( $\tilde{\tau}$ ) и фактора Парселла ( $\tilde{F}_{p,mod}$ ), а так же соответствующие значения, рассчитанные по предложенной модели ( $Y, \tau, F_{p,mod}$ ) для образцов А-С. Свойства плазмонных резонансов и данные по люминесценции свободных КТ, использованных в модельных расчетах ( $f, \Delta f$ ), также приведены в таблице.

Так например, модель не может учесть варьирующиеся потери (безызлучательное затухание), связанные с особенностями поверхности каждого отдельного резонатора на образцах А-С. В частности, ширина плеч РКР может сильно меняться от образца к образцу. Анализ этого влияния нетривиален и не будет здесь рассматриваться. Также важна ориентация КТ по отношению к электрическому полю возбуждающего света при вычислении фактора усиления люминесценции. Ориентация

не учитывается в вышеизложенной модели, что приводит к завышенному ожидаемому значению фактора усиления. В модели не учитывается направленность излучения квантовых точек, равно как и ограниченный угол сбора сигнала.

## 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. *K. Sakoda.* Optical Properties of Photonic Crystals. — 2nd edition. — Springer, 2004. — P. 272.
3. Photonic Crystals: Physics, Fabrication and Applications, Ed. by K. Inoue, K. Ohtaka. — Springer, 2004. — P. 348.
4. Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder, Ed. by M. F. Limonov, R. M. De La Rue. — CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. — P. 566.
5. *В. Г. Веселаго.* Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // *Успехи физических наук.* — 2003. — Vol. 173, no. 7. — Pp. 790–794.
6. Metamaterials: Physics and Engineering Explorations, Ed. by N. Engheta, R. Ziolkowski. — Wiley-IEEE press, 2006.
7. Theory and Phenomena of Metamaterials, Ed. by F. Capolino. — CRC Press, 2009.
8. *Шалаев В. М. Сарычев А. К.* Электродинамика метаматериалов. — Научный мир, 2011.
9. *В. В. Климов.* Наноплазмоника. — Физматлит, 2010.
10. *В. В. Климов, Я. Н. Истомин, Ю. А. Косевич.* Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук (26 марта

- 2008 г.) // *Успехи физических наук*. — 2008. — Vol. 178, no. 8. — Pp. 875–896.
11. *Maria Farsari, Boris N Chichkov*. Materials processing: Two-photon fabrication // *Nature photonics*. — 2009. — Vol. 3, no. 8. — P. 450.
  12. *Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill et al*. Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer // *Science*. — 2009. — Vol. 325, no. 5947. — Pp. 1513–1515.
  13. *Tolga Ergin, Nicolas Stenger, Patrice Brenner et al*. Three-Dimensional Invisibility Cloak at Optical Wavelengths // *Science*. — 2010. — Vol. 328, no. 5976. — Pp. 337–339.
  14. *S. Wong, M. Deubel, F. Perez-Willard et al*. Direct Laser Writing of Three- Dimensional Photonic Crystals with a Complete Photonic Bandgap in Chalcogenide Glasses // *Advanced Materials*. — 2006. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 265–269.
  15. *N. Lindenmann, G. Balthasar, D. Hillerkuss et al*. Photonic wire bonding: a novel concept for chip-scale interconnects // *Opt. Express*. — 2012. — Jul. — Vol. 20, no. 16. — Pp. 17667–17677.
  16. *Tobias Grossmann, Simone Schleede, Mario Hauser et al*. Direct laser writing for active and passive high-Q polymer microdisks on silicon // *Opt. Express*. — 2011. — Jun. — Vol. 19, no. 12. — Pp. 11451–11456.
  17. *R.J. Narayan, C. Jin, A. Doraiswamy et al*. Cover Picture: Laser Processing of Advanced Bioceramics (Adv. Eng. Mater. 12/2005) // *Advanced Engineering Materials*. — 2005. — Vol. 7, no. 12. — Pp. n/a–n/a.

18. *I.I. Shishkin, K.B. Samusev, M.V. Rybin et al.* Inverted yablonovite fabricated by the direct laser writing method and its photonic structure // *JETP Letters*. — 2012. — Vol. 95, no. 9. — Pp. 457–461.
19. *Ivan I. Shishkin, Kirill B. Samusev, Mikhail V. Rybin et al.* Inverted Yablonovite-like 3D photonic crystals fabricated by laser nanolithography // *Proc. SPIE*. — 2012. — Vol. 8425. — Pp. 84252C–84252C–5.
20. *И.И. Шишкин, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин et al.* Стеклообразная наноструктура, изготовленная методом лазерной нанолитографии // *ФТТ*. — 2012. — Vol. 54. — Pp. 1852–1857.
21. *И.И. Шишкин, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин et al.* Изготовление субмикронных структур методом трехмерной лазерной литографии // *Письма в ЖЭТФ*. — 2014. — Vol. 99. — Pp. 614–617.
22. *И.И. Шишкин, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин et al.* Два режима создания трехмерных субмикронных структур методом лазерной литографии // *ФТТ*. — 2014. — Vol. 56. — Pp. 2097–2103.
23. *S.-H. Park, D.-Y. Yang, K.-S. Lee.* Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices // *Laser & Photonics Reviews*. — 2009. — Vol. 3, no. 1-2. — Pp. 1–11.
24. *K.K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo et al.* Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained By Direct Laser Writing // *Advanced Materials*. — 2005. — Vol. 17, no. 5. — Pp. 541–545.
25. *M. Thiel, M. Decker, M. Deubel et al.* Polarization Stop Bands in Chiral Polymeric Three-Dimensional Photonic Crystals // *Advanced Materials*. — 2007. — Vol. 19, no. 2. — Pp. 207–210.



26. *A. Ostendorf, B.N. Chichkov. Two-Photon Polymerization: A New Approach to Micromachining // Photonics Spectra. — 2006. — Vol. 10.*
27. *C. Ohrt, Y. Acar, A. Seidel et al. Fidelity of soft nano-imprint lithographic replication of polymer masters fabricated by two-photon polymerization // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2012. — Vol. 63, no. 1-4. — Pp. 103–108.*
28. *S. Maruo, K. Ikuta, H. Korogi. Force-controllable, optically driven micromachines fabricated by single-step two-photon microstereolithography // Microelectromechanical Systems, Journal of. — 2003. — Oct. — Vol. 12, no. 5. — Pp. 533–539.*
29. *Dong Wu, Qi-Dai Chen, Li-Gang Niu et al. Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices // Lab Chip. — 2009. — Vol. 9. — Pp. 2391–2394.*
30. *Charalampos Schizas, Vasileia Melissinaki, Arune Gaidukeviciute et al. On the design and fabrication by two-photon polymerization of a readily assembled micro-valve // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2010. — Vol. 48, no. 5-8. — Pp. 435–441.*
31. *A. Ovsianikov, B. Chichkov, O. Adunka et al. Rapid prototyping of osseous replacement prostheses // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 253, no. 15. — Pp. 6603 – 6607. — Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (5-ICPEPA).*
32. *R. Houbertz, L. Fröhlich, M. Popall et al. Inorganic–Organic Hybrid Polymers for Information Technology: from Planar Technology to*

- 3D Nanostructures // *Advanced Engineering Materials*. — 2003. — Vol. 5, no. 8. — Pp. 551–555.
33. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada. Finer features for functional microdevices // *Nature*. — 2001. — Aug. — Vol. 412. — Pp. 697–698.
34. V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii et al. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores - quantum confinement and photonic band gap effects // *Nuovo Cimento D*. — 1995. — Vol. 17. — Pp. 1349–1354.
35. M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al. Fano resonance between Mie and Bragg scattering in photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 023901.
36. A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al. Resonant Behavior and Selective Switching of Stop Bands in Three-Dimensional Photonic Crystals with Inhomogeneous Components // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 063906.
37. К. Б. Самусев, Г. Н. Юшин, М. В. Рыбин, М. Ф. Лимонов. Структурные параметры синтетических опалов: статистический анализ данных электронной микроскопии // *ФТТ*. — 2008. — Т. 50. — С. 1230.
38. A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin et al. Photonic band-gap structure: From spectroscopy towards visualization // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 113104.

39. *S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres et al.* Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Apr. — Vol. 63. — P. 056603.
40. *J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López.* Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — P. 115109.
41. *K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee et al.* Optical properties and orientation of arrays of polystyrene spheres deposited using convective self-assembly // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 118. — P. 10752.
42. *S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres.* Forward scattering of light in thin opal films // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 69. — P. 046611.
43. *A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, R. Fujikawa et al.* Polarized light coupling to thin silica-air opal films grown by vertical deposition // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, no. 1. — P. 014305.
44. *S. A. Asher, J. M. Weissman, A. Tikhonov et al.* Diffraction in crystalline colloidal-array photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 69. — P. 066619.
45. *R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster et al.* Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Vol. 61, no. 3. — Pp. 2929–2935.
46. *Alexander Tikhonov, Rob D. Coalson, Sanford A. Asher.* Light diffraction from colloidal crystals with low dielectric constant modulation: Simulations using single-scattering theory // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 23. — P. 235404.

47. A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, D. A. Kurdyukov et al. Non-linear diffraction and second-harmonic generation enhancement in silicon-opal photonic crystals // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, no. 15. — Pp. —.
48. M. V. Rybin, A. V. Baryshev, M. Inoue et al. Complex interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals: Diffraction and transmission studies // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2006. — Vol. 4. — Pp. 146–154.
49. A. V. Baryshev, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev et al. Light diffraction from opal-based photonic crystals with growth-induced disorder: Experiment and theory // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 205118.
50. А.К. Самусев, И.С. Синеев, К.Б. Самусев et al. Исследование двойникованных опалоподобных структур методом малоугловой рентгеновской дифракции // *ФТТ*. — 2012. — Vol. 54. — Pp. 1946–1955.
51. A.K. Samusev, K.B. Samusev, I.S. Sinev et al. Light and small-angle X-ray diffraction from opal-like structures: transition from 2D to 3D regimes and effects of disorder. // Ed. by M. F. Limonov, R. M. D. L. Rue. — CRC Press, 2012. — Pp. 275–300.
52. A. Sinitskii, V. Abramova, N. Grigorieva et al. Revealing stacking sequences in inverse opals by microradian X-ray diffraction // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2010. — Vol. 89, no. 1. — P. 14002.

53. А. К. Самусев, К. Б. Самусев, И. С. Синев и др. Селективное управление световыми пучками в дифракционных экспериментах на синтетических опалах // *ФТТ*. — 2011. — Т. 53. — С. 1343–1352.
54. М. V. Rybin, К. B. Samusev, М. F. Limonov. High Miller-index photonic bands in synthetic opals // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2007. — Vol. 5. — Pp. 119–124.
55. Ugo Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 124. — Pp. 1866–1878.
56. H. M. van Driel, W. L. Vos. Multiple Bragg wave coupling in photonic band-gap crystals // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — Pp. 9872–9875.
57. S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres et al. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Vol. 63. — P. 056603.
58. G. M. Gajiev, V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov et al. Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 205115.
59. Г. М. Гаджиев, В. Г. Голубев, Д. А. Курдюков и др. Характеризация фотонных кристаллов на основе композитов опал-полупроводник по спектрам брэгговского отражения света // *ФТП*. — 2005. — Т. 39. — С. 1423–1429.
60. А. V. Baryshev, А. B. Khanikaev, H. Uchida et al. Interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 033103.

61. V. G. Fedotov, A. V. Sel'kin, T. A. Ukleev et al. Resonant multiple diffraction of light in 3D opal-like photonic crystals // *physica status solidi (b)*. — 2011. — Vol. 248, no. 9. — Pp. 2175–2179.
62. V. G. Fedotov, A. V. Sel'kin. Bragg reflection of light from silicon-based two-dimensional photonic crystals under multiwave-diffraction conditions // *J. Opt. Technol.* — 2012. — Aug. — Vol. 79, no. 8. — Pp. 524–526.
63. А. В. Мороз, М. Ф. Лимонов, М. В. Рыбин, К. Б. Самусев. Многоволновая брэгговская дифракция в низкоконтрастных фотонных кристаллах на основе синтетических опалов // *ФТТ*. — 2011. — Т. 53. — С. 1045–1052.
64. А. В. Кильдишев, В. М. Шалаев. Трансформационная оптика и метаматериалы // *Успехи физических наук*. — 2011. — Vol. 181, no. 1. — Pp. 59–70.
65. Vladimir M. Shalaev, Wenshan Cai, Uday K. Chettiar et al. Negative index of refraction in optical metamaterials // *Opt. Lett.* — 2005. — Dec. — Vol. 30, no. 24. — Pp. 3356–3358.
66. Vladimir M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials // *Nature Photonics*. — 2007. — Jan.. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 41–48.
67. А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, С. Зухди. К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов // *Успехи физических наук*. — 2008. — Vol. 178, no. 5. — Pp. 511–518.
68. I.V. Lindell. *Electromagnetic Waves in Chiral and Bi-Isotropic Media*. — Boston: Artech House, 1994.

69. *M.V. Kostin, V.V. Shevchenko* // Proc. of 3rd Intern. Workshop on Chiral, Bi-isotropic and Bianisotropic Media. — 1994.
70. *J.B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, W. J. Stewart*. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena // *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*. — 1999. — Nov. — Vol. 47, no. 11. — Pp. 2075–2084.
71. *A.P. Vinogradov, V.E. Romanenko* // Proc. of 4th Intern. Conf. on Chiral, Bi-Isotropic, and Bianisotropic Media. — 1994.
72. *A.N. Lagarkov, A.K. Sarychev, Y.R. Smychkovich, A.P. Vinogradov* // *J. Electromagn. Waves Appl.* — 1992. — Vol. 6. — P. 1159.
73. *D. R. Smith, S. Schultz, P. Markoš, C. M. Soukoulis*. Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Apr. — Vol. 65. — P. 195104.
74. *M. Born, E. Wolf*. Principles of optics. — 7th edition. — Cambridge Univ. Press, 2006.
75. *L. I. Mandel'stam*. Group in a crystal lattice // *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* — 1945. — Vol. 15. — Pp. 475–478.
76. *D. V. Sivukhin*. The energy of electromagnetic waves in dispersive media // *Opt. Spektrosk.* — 1957. — Vol. 3. — Pp. 308–312.
77. *В. Г. Веселаго*. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  // *Успехи физических наук*. — 1967. — Vol. 92, no. 7. — Pp. 517–526.
78. *В. Г. Веселаго* // *ФТТ*. — 1966. — Vol. 8. — P. 3571.

79. *B. Г. Веселаго // ЖЭТФ.* — 1966. — Vol. 52. — P. 1025.
80. *D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier et al. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity // Phys. Rev. Lett.* — 2000. — May. — Vol. 84. — Pp. 4184–4187.
81. *R. A. Shelby, D. R. Smith, S. C. Nemat-Nasser, S. Schultz. Microwave transmission through a two-dimensional, isotropic, left-handed metamaterial // Applied Physics Letters.* — 2001. — Vol. 78, no. 4. — Pp. 489–491.
82. *N. Katsarakis, T. Koschny, M. Kafesaki et al. Electric coupling to the magnetic resonance of split ring resonators // Applied Physics Letters.* — 2004. — Vol. 84, no. 15. — Pp. 2943–2945.
83. *C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden et al. Magnetic Metamaterials at Telecommunication and Visible Frequencies // Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Nov. — Vol. 95. — P. 203901.
84. *M. W. Klein, C. Enkrich, M. Wegener et al. Single-slit split-ring resonators at optical frequencies: limits of size scaling // Opt. Lett.* — 2006. — May. — Vol. 31, no. 9. — Pp. 1259–1261.
85. *Basudev Lahiri, Scott G. McMeekin, Ali Z. Khokhar et al. Magnetic response of split ring resonators (SRRs) at visible frequencies // Opt. Express.* — 2010. — Feb. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 3210–3218.
86. *J. Zhou, Th. Koschny, M. Kafesaki et al. Saturation of the Magnetic Response of Split-Ring Resonators at Optical Frequencies // Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Nov. — Vol. 95. — P. 223902.



87. *S. Linden, C. Enkrich, G. Dolling et al.* Photonic Metamaterials: Magnetism at Optical Frequencies // *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of.* — 2006. — Nov. — Vol. 12, no. 6. — Pp. 1097–1105.
88. *C.E. Kriegler, M.S. Rill, S. Linden, M. Wegener.* Bianisotropic Photonic Metamaterials // *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of.* — 2010. — March. — Vol. 16, no. 2. — Pp. 367–375.
89. *Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, Christoph Etrich et al.* On the reinterpretation of resonances in split-ring-resonators at normal incidence // *Opt. Express.* — 2006. — Sep. — Vol. 14, no. 19. — Pp. 8827–8836.
90. *C. F. Bohren, D. R. Huffman.* Absorption and scattering of light by small particles. — Wiley-VCH, 1998. — P. 544.
91. *P. Lodahl, A.F. van Driel, I.S. Nikolaev et al.* Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals // *Nature.* — 2004. — Vol. 430, no. 7000. — Pp. 654–657.
92. *Dirk Englund, David Fattal, Edo Waks et al.* Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Jul. — Vol. 95. — P. 013904.
93. *Kasey J. Russell, Tsung-Li Liu, Shanying Cui, Evelyn L. Hu.* Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities // *Nat Photon.* — 2012. — Vol. 6, no. 7. — Pp. 459–462.

94. *A. A. Toropov, T. V. Shubina, V. N. Jmerik et al.* Optically Enhanced Emission of Localized Excitons in InGaN Films by Coupling to Plasmons in a Gold Nanoparticle // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Jul. — Vol. 103. — P. 037403.
95. *M.P. Busson, Brice Rolly, Brian Stout et al.* Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA // *Nat Commun.* — 2012. — Vol. 3. — P. 962.
96. *Heykel Aouani, Oussama Mahboub, Nicolas Bonod et al.* Bright Unidirectional Fluorescence Emission of Molecules in a Nanoaperture with Plasmonic Corrugations // *Nano Letters.* — 2011. — Vol. 11, no. 2. — Pp. 637–644.
97. *Harry A. Atwater, Albert Polman.* Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Nat Mater.* — 2010. — Vol. 9. — P. 865.
98. *Mark W. Knight, Heidar Sobhani, Peter Nordlander, Naomi J. Halas.* Photodetection with Active Optical Antennas // *Science.* — 2011. — Vol. 332, no. 6030. — Pp. 702–704.
99. *Young Chul Jun, Kevin C.Y. Huang, Mark L. Brongersma.* Plasmonic beaming and active control over fluorescent emission // *Nat Commun.* — 2011. — Vol. 2. — P. 283.
100. *D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier et al.* Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — May. — Vol. 84. — Pp. 4184–4187.
101. *Gunnar Dolling, Christian Enkrich, Martin Wegener et al.* Simultaneous Negative Phase and Group Velocity of Light in a Metamaterial // *Science.* — 2006. — Vol. 312, no. 5775. — Pp. 892–894.

102. *Costas M. Soukoulis, Stefan Linden, Martin Wegener.* Negative Refractive Index at Optical Wavelengths // *Science*. — 2007. — Vol. 315, no. 5808. — Pp. 47–49.
103. *A. V. Rogacheva, V. A. Fedotov, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev.* Giant Gyrotropy due to Electromagnetic-Field Coupling in a Bilayered Chiral Structure // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Oct. — Vol. 97. — P. 177401.
104. *Arseniy I. Kuznetsov, Andrey E. Miroshnichenko, Yuan Hsing Fu et al.* Magnetic light // *Sci. Rep.* — 2012. — Vol. 2.
105. *Shuang Zhang, Yong-Shik Park, Jensen Li et al.* Negative Refractive Index in Chiral Metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Jan. — Vol. 102. — P. 023901.
106. *M. Decker, R. Zhao, C. M. Soukoulis et al.* Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity // *Opt. Lett.* — 2010. — May. — Vol. 35, no. 10. — Pp. 1593–1595.
107. *Mikko J. Huttunen, Godofredo Bautista, Manuel Decker et al.* Non-linear chiral imaging of subwavelength-sized twisted-cross gold nanodimers // *Opt. Mater. Express*. — 2011. — May. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 46–56.
108. *Xiang Zhang, Zhaowei Liu.* Superlenses to overcome the diffraction limit // *Nat. Mater.* — 2008. — Vol. 7. — Pp. 435–441.
109. *David J. Bergman, Mark I. Stockman.* Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Jan. — Vol. 90. — P. 027402.

110. *E. Plum, V. A. Fedotov, P. Kuo et al.* Towards the lasing spaser: controlling metamaterial optical response with semiconductor quantum dots // *Opt. Express.* — 2009. — May. — Vol. 17, no. 10. — Pp. 8548–8551.
111. *A. L. Rakhmanov, A. M. Zagoskin, Sergey Savel'ev, Franco Nori.* Quantum metamaterials: Electromagnetic waves in a Josephson qubit line // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Apr. — Vol. 77. — P. 144507.
112. *O. Astafiev, A. M. Zagoskin, A. A. Abdumalikov et al.* Resonance Fluorescence of a Single Artificial Atom // *Science.* — 2010. — Vol. 327, no. 5967. — Pp. 840–843.
113. *Nikolay I. Zheludev.* The Road Ahead for Metamaterials // *Science.* — 2010. — Vol. 328, no. 5978. — Pp. 582–583.
114. *Zheng-Gao Dong, Hui Liu, Tao Li et al.* Optical loss compensation in a bulk left-handed metamaterial by the gain in quantum dots // *Applied Physics Letters.* — 2010. — Vol. 96, no. 4.
115. *Shumin Xiao, Vladimir P. Drachev, Alexander V. Kildishev et al.* Loss-free and active optical negative-index metamaterials // *Nature.* — 2010. — Vol. 08. — Pp. 735–738.
116. *Nina Meinzer, Matthias Ruther, Stefan Linden et al.* Arrays of Ag split-ring resonators coupled to InGaAs single-quantum-well gain // *Opt. Express.* — 2010. — Nov. — Vol. 18, no. 23. — Pp. 24140–24151.
117. *Alon Gabbay, John Reno, Joel R. Wendt et al.* Interaction between metamaterial resonators and intersubband transitions in semiconductor quantum wells // *Applied Physics Letters.* — 2011. — Vol. 98, no. 20. — P. 203103.

118. *O. Hess, J. B. Pendry, S. A. Maier et al.* Active nanoplasmonic metamaterials // *Nat. Mater.* — 2012. — 7. — Vol. 11. — Pp. 573–584.
119. *K. Tanaka, E. Plum, J. Y. Ou et al.* Multifold Enhancement of Quantum Dot Luminescence in Plasmonic Metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Nov. — Vol. 105. — P. 227403.
120. *M. A. Noginov, H. Li, Yu. A. Barnakov et al.* Controlling spontaneous emission with metamaterials // *Opt. Lett.* — 2010. — Jun. — Vol. 35, no. 11. — Pp. 1863–1865.
121. *Pascal Anger, Palash Bharadwaj, Lukas Novotny.* Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Mar. — Vol. 96. — P. 113002.
122. *Alberto G. Curto, Giorgio Volpe, Tim H. Taminiau et al.* Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna // *Science.* — 2010. — Vol. 329, no. 5994. — Pp. 930–933.
123. *Harish N. S. Krishnamoorthy, Zubin Jacob, Evgenii Narimanov et al.* Topological Transitions in Metamaterials // *Science.* — 2012. — Vol. 336, no. 6078. — Pp. 205–209.
124. *Felix von Cube, Stephan Irsen, Jens Niegemann et al.* Spatio-spectral characterization of photonic meta-atoms with electron energy-loss spectroscopy // *Opt. Mater. Express.* — 2011. — Sep. — Vol. 1, no. 5. — Pp. 1009–1018.
125. *Stefan Muhlig, Christoph Menzel, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer.* Multipole analysis of meta-atoms // *Metamaterials.* — 2011. — Vol. 5, no. 2–3. — Pp. 64 – 73. — Metamaterials Congress - 2010.

126. *George Odian*. Principles of polymerization. — Wiley, 2004.
127. *J.P. Fouassier, J.F. Rabek*. Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Practical Aspects and Applications. Radiation Curing in Polymer Science and Technology no. т. 4. — Springer, 1993.
128. *X Zhang, X.N Jiang, C Sun*. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 1999. — Vol. 77, no. 2. — Pp. 149 – 156.
129. *X.N Jiang, C Sun, X Zhang et al*. Microstereolithography of lead zirconate titanate thick film on silicon substrate // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2000. — Vol. 87, no. 1–2. — Pp. 72 – 77.
130. *Shoji Maruo, Osamu Nakamura, Satoshi Kawata*. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization // *Opt. Lett.* — 1997. — Jan. — Vol. 22, no. 2. — Pp. 132–134.
131. *J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf et al*. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics // *Opt. Lett.* — 2003. — Mar. — Vol. 28, no. 5. — Pp. 301–303.
132. *Jesper Serbin, Aleksandr Ovsianikov, Boris Chichkov*. Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties // *Opt. Express*. — 2004. — Oct. — Vol. 12, no. 21. — Pp. 5221–5228.
133. *Maria Goepfert-Mayer*. Uber Elementarakte mit zwei Quantensprungen // *Annalen der Physik*. — 1931. — Vol. 401, no. 3. — Pp. 273–294.

134. *W. Kaiser, C. G. B. Garrett.* Two-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2: \text{Eu}_{2+}$  // *Phys. Rev. Lett.* — 1961. — Sep. — Vol. 7. — Pp. 229–231.
135. *Dimitri A. Parthenopoulos, Peter M. Rentzepis.* Three-Dimensional Optical Storage Memory // *Science.* — 1989. — Vol. 245, no. 4920. — Pp. 843–845.
136. *James H. Strickler, Watt W. Webb.* Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy // *Proc. SPIE.* — 1991. — Vol. 1398. — Pp. 107–118.
137. *R.A. Borisov, G.N. Dorojkina, N.I. Koroteev et al.* Femtosecond two-photon photopolymerization: A method to fabricate optical photonic crystals with controllable parameters // *LASER PHYSICS.* — 1998. — SEP-OCT. — Vol. 8, no. 5. — Pp. 1105–1108.
138. *Irène Wang, Michel Bouriau, Patrice L. Baldeck et al.* Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser // *Opt. Lett.* — 2002. — Aug. — Vol. 27, no. 15. — Pp. 1348–1350.
139. *Wojciech Haske, Vincent W. Chen, Joel M. Hales et al.* 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography // *Opt. Express.* — 2007. — Mar. — Vol. 15, no. 6. — Pp. 3426–3436.
140. *Michael J. Nasse, Jörg C. Woehl.* Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy // *J. Opt. Soc. Am. A.* — 2010. — Feb. — Vol. 27, no. 2. — Pp. 295–302.
141. *Tomokazu Tanaka, Hong-Bo Sun, Satoshi Kawata.* Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material

- system // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 80, no. 2. — Pp. 312–314.
142. *Aleksandr Ovsianikov, Jacques Viertl, Boris Chichkov et al.* Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication // *ACS Nano*. — 2008. — Vol. 2, no. 11. — Pp. 2257–2262.
143. *Hong-Bo Sun, Shigeki Matsuo, Hiroaki Misawa.* Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin // *Applied Physics Letters*. — 1999. — Vol. 74, no. 6. — Pp. 786–788.
144. *Carmela De Marco, Arune Gaidukeviciute, Roman Kiyon et al.* A New Perfluoropolyether-Based Hydrophobic and Chemically Resistant Photoresist Structured by Two-Photon Polymerization // *Langmuir*. — 2013. — Vol. 29, no. 1. — Pp. 426–431.
145. *Marshall Burns.* Automated Fabrication: Improving Productivity in Manufacturing. — Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice-Hall, Inc., 1993.
146. *Sang Hu Park, Sang Ho Lee, Dong-Yol Yang et al.* Subregional slicing method to increase three-dimensional nanofabrication efficiency in two-photon polymerization // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, no. 15. — P. 154108.
147. *Hong-Bo Sun, Vyngantas Mizeikis, Ying Xu et al.* Microcavities in polymeric photonic crystals // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 79, no. 1. — Pp. 1–3.



148. *Markus Deubel, Georg von Freymann, Martin Wegener et al.* Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications // *Nat Mater.* — 2004. — Jul.. — Vol. 3, no. 7. — Pp. 444–447.
149. *E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Oct. — Vol. 67. — Pp. 2295–2298.
150. *E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Oct. — Vol. 67. — Pp. 2295–2298.
151. *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.
152. *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.
153. *H. S. Sözüer, J. W. Haus, R. Inguva.* Photonic bands: convergence problems with the plane-wave metho // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — Pp. 13962–13972.
154. *K. Busch, S. John.* Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Vol. 58. — Pp. 3896–3908.
155. *P.D. García, R. Sapienza, Á. Blanco, C. López.* Photonic Glass: A Novel Random Material for Light // *Advanced Materials.* — 2007. — Vol. 19, no. 18. — Pp. 2597–2602.

156. *Pedro David García, Riccardo Sapienza, Ceje López*. Photonic Glasses: A Step Beyond White Paint // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 1. — Pp. 12–19.
157. *M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al.* Fano resonance between Mie and Bragg scattering in photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 023901.
158. *M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al.* Bragg scattering induces Fano resonance in photonic crystals // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2010. — Vol. 8, no. 2. — Pp. 86 – 93. — Special Issue PECS 8.
159. *M. V. Rybin, A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev et al.* Selective manipulation of stop-bands in multi-component photonic crystals: opals as an example // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 205106.
160. *E. Yu. Trofimova, A. E. Aleksenskii, S. A. Grudinkin et al.* Effect of tetraethoxysilane pretreatment on synthesis of colloidal particles of amorphous silicon dioxide // *Colloid Journal*. — 2011. — Vol. 73. — Pp. 546–550.
161. *M. V. Rybin, K. B. Samusev, M. F. Limonov*. Experimental study of the photonic band structure of synthetic opals at a low dielectric contrast // *Phys. Solid State*. — 2007. — Vol. 49. — Pp. 2280–2289.
162. *M. V. Rybin, A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev et al.* Selective manipulation of stop-bands in multi-component photonic crystals: opals as an example // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 205106.

163. *A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanski, V. A. Kosobukin et al.* Spectroscopy of the Photonic Stop Band in Synthetic Opals // *Phys. Solid State*. — 2004. — Vol. 46. — P. 1331.
164. *Sajeev John.* Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 58. — Pp. 2486–2489.
165. *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.
166. *Stefan Linden, Christian Enkrich, Martin Wegener et al.* Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz // *Science*. — 2004. — Vol. 306, no. 5700. — Pp. 1351–1353.
167. *Manuel Decker, Sven Burger, Stefan Linden, Martin Wegener.* Magnetization waves in split-ring-resonator arrays: Evidence for retardation effects // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Nov. — Vol. 80. — P. 193102.
168. *Manuel Decker, Nils Feth, Costas M. Soukoulis et al.* Retarded long-range interaction in split-ring-resonator square arrays // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Aug. — Vol. 84. — P. 085416.
169. *Boris Luk'yanchuk, Nikolay I. Zheludev, Stefan A. Maier et al.* The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials // *Nat Mater*. — 2010. — Vol. 9. — P. 707.
170. *Andrey E. Miroshnichenko, Sergej Flach, Yuri S. Kivshar.* Fano resonances in nanoscale structures // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Aug. — Vol. 82. — Pp. 2257–2298.

171. *Baoting Suo, Xin Su, Ji Wu et al.* Poly (vinyl alcohol) thin film filled with CdSe–ZnS quantum dots: Fabrication, characterization and optical properties // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — Vol. 119, no. 1–2. — Pp. 237 – 242.
172. *B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec et al.* (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1997. — Vol. 101, no. 46. — Pp. 9463–9475.
173. *Carsten Rockstuhl, Thomas Zentgraf, Ekaterina Pshenay-Severin et al.* The origin of magnetic polarizability in metamaterials at optical frequencies - an electrodynamic approach // *Opt. Express*. — 2007. — Jul. — Vol. 15, no. 14. — Pp. 8871–8883.
174. *Stefan A. Maier.* Plasmonic field enhancement and SERS in the effective mode volume picture // *Opt. Express*. — 2006. — Mar. — Vol. 14, no. 5. — Pp. 1957–1964.
175. *A. F. Koenderink.* On the use of Purcell factors for plasmon antennas // *Opt. Lett.* — 2010. — Dec. — Vol. 35, no. 24. — Pp. 4208–4210.
176. *Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan et al.* Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna // *Nature Photonics*. — 2009. — 11. — Vol. 3. — Pp. 654–657.
177. *K-G. Lee, H. Eghlidi, X-W. Chen et al.* Spontaneous emission enhancement of a single molecule by a double-sphere nanoantenna across an interface // *Opt. Express*. — 2012. — Oct. — Vol. 20, no. 21. — Pp. 23331–23338.

178. *Zhixiang Huang, Th. Koschny, C. M. Soukoulis*. Theory of Pump-Probe Experiments of Metallic Metamaterials Coupled to a Gain Medium // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — May. — Vol. 108. — P. 187402.
179. *H. Mertens, A. F. Koenderink, A. Polman*. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Sep. — Vol. 76. — P. 115123.
180. *M. Decker, I. Staude, I.I. Shishkin et al.* Dual-channel spontaneous emission of quantum dots in magnetic metamaterials // *Nature Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2949.
181. *I. I. Shishkin, M. V. Rybin, K. B. Samusev et al.* Multiple Bragg diffraction in opal-based photonic crystals: Spectral and spatial dispersion // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Jan. — Vol. 89. — P. 035124.
182. *K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis*. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — Pp. 3152–3155.
183. *S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos*. Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis // *Opt. Express.* — 2001. — Vol. 8. — P. 173.
184. *Jean-Michel Gérard*. Solid-State Cavity-Quantum Electrodynamics with Self-Assembled Quantum Dots. — Springer Berlin Heidelberg, 2003. — Vol. 90 of *Topics in Applied Physics*. — Pp. 269–314. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-39180-7\\_7](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-39180-7_7).
185. *Vincenzo Giannini, Antonio I. Fernández-Domínguez, Susannah C. Heck, Stefan A. Maier*. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and

Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters // *Chemical Reviews*. — 2011. — Vol. 111, no. 6. — Pp. 3888–3912.

186. *Yiyang Gong, Maria Makarova, Selçuk Yerci et al.* Linewidth narrowing and Purcell enhancement in photonic crystal cavities on an Er-doped silicon nitride platform // *Opt. Express*. — 2010. — Feb. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 2601–2612.