

Федеральное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им.  
А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский  
университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет  
ИТМО)

На правах рукописи  
УДК 535.3/535.5+544.653.22+544.654.2

Атращенко Александр Васильевич

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕТАМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $A^{III}B^V$  И  $Si$**

Специальность 01.04.10 —  
«Физика полупроводников»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н, с.н.с.  
Евтихийев Вадим Павлович

Санкт-Петербург — 2015

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	<b>14</b>
1.1 Среда из проводов: физические свойства и их применение . . . . .	14
1.1.1 Модели сред из проводов . . . . .	18
1.1.2 Изготовление микро- и нано- проводов . . . . .	27
1.1.3 Физические свойства сред из проводов . . . . .	30
1.1.4 Перенос изображения с субволновым разрешением с помощью среды из проводов (эффект суперлинзы) . . . . .	35
1.2 Электрохимическое формирование пористых наноструктур в полупроводниках . . . . .	46
1.3 Заполнение диэлектрических матриц ( $Al_2O_3$ ) металлами . . . . .	47
1.3.1 Типы пленок анодированного оксида алюминия . . . . .	48
1.3.2 Синтез пористых плёнок анодированного оксида алюминия . . . . .	49
1.3.3 Электрохимическое осаждение металлов . . . . .	52
1.3.4 Осаждение в отделённую нанопористую плёнку АОА . . . . .	54
1.3.5 Осаждение в нанопористую плёнку АОА на подложке из <i>Al</i> . . . . .	55
1.3.6 Осаждение в нанопористую плёнку АОА с дополнительным слоем металла напыленного на подложку . . . . .	57
1.3.7 Особенности электрохимического осаждения в нанопористых пленках АОА. . . . .	58
1.4 Эмиссия терагерцового излучения из полупроводников . . . . .	61
1.5 Выводы . . . . .	65
1.6 Миссия работы . . . . .	67
<b>Глава 2. Анодное электрохимическое травление полупроводников     <math>A^{III}B^V</math> и изготовление сред из проводов</b> . . . . .	<b>68</b>
2.1 Анодное электрохимическое травление полупроводников соединений $A^{III}B^V$ . . . . .	68
2.2 Предельные параметры наноструктуризации GaAs (100) . . . . .	69

2.3	Изготовление среды из проводов на основе полупроводниковой матрицы GaP . . . . .	76
2.4	Выводы . . . . .	79
<b>Глава 3. Метаматериал на основе среды из проводов для терагерцового диапазона частот . . . . .</b>		
	<b>терагерцового диапазона частот . . . . .</b>	<b>80</b>
3.1	Изготовление макропористой матрицы на основе Si и заполнение пор металлом (Au) . . . . .	80
3.2	Терагерцовая спектроскопия среды из проводов . . . . .	81
3.3	Определение показателя преломления среды из проводов . . . . .	82
3.4	Выводы . . . . .	85
<b>Глава 4. Прохождение света сквозь тонкий слой среды из проводов в ближнем ИК и оптическом диапазонах частот . . . . .</b>		
	<b>ближнем ИК и оптическом диапазонах частот . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>Глава 5. Оптические свойства пористого InP . . . . .</b>		
	<b>Оптические свойства пористого InP . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>Глава 6. Эмиссия терагерцового излучения из нанопористых полупроводниковых матриц под действием коротких импульсов света . . . . .</b>		
	<b>Эмиссия терагерцового излучения из нанопористых полупроводниковых матриц под действием коротких импульсов света . . . . .</b>	<b>105</b>
6.1	Гигантское усиление эмиссии терагерцового излучения из нанопористого GaP . . . . .	105
6.1.1	Обсуждение . . . . .	106
6.1.2	Заключение . . . . .	109
6.2	Эмиссия терагерцового излучения из наноструктурированной поверхности (311) GaAs . . . . .	110
6.2.1	Результаты и обсуждение . . . . .	111
6.2.2	Заключение . . . . .	115
6.3	Выводы . . . . .	115
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>116</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>118</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>		<b>137</b>
<b>Список таблиц . . . . .</b>		<b>147</b>

<b>Приложение А. Исходный код программы для численного решения формулы Френеля . . . . .</b>	<b>148</b>
--	------------

## Введение

Революцией в области наноструктурированных материалов и структур стало создание в 2001 году метаматериалов. Это новое, динамично развивающееся направление мультидисциплинарных исследований на стыке науки о материалах, оптики и нанотехнологий. Возможность создания материалов с заранее известными и контролируемыми свойствами в соответствии с практическими задачами открывает путь к применению метаматериалов в различных областях, таких как: телекоммуникации, маскировочные покрытия, медицина, в частности – магнитно-резонансная томография, передача изображений с субволновым пространственным разрешением, перестраиваемые и активные материалы для линз, диэлектрических волноводов, а также во множестве прочих приложений фотоники и плазмоники.

Наиболее перспективными метаматериалами как в плане их синтеза, так и в плане необычных линейных и нелинейных оптических свойств, являются метаматериалы на основе сред из проводов, в том числе и гиперболические метаматериалы (однородная одноосная анизотропная среда, в которой диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости имеют противоположные знаки). Необычные оптические свойства этих сред, такие как: отрицательный показатель преломления, частичная фокусировка, возможность передачи распределений электромагнитного поля со сверхразрешением и т.п. широко описаны в литературе. Работы, направленные на синтез и исследование свойств гиперболических и анизотропных метаматериалов, являются крайне актуальными для создания на основе таких материалов новых типов активных и пассивных устройств для фотоники.

Большинство экспериментальных работ по изучению свойств сред из проводов ограничиваются микроволновым диапазоном. Это связано с технологическими проблемами, возникающими при создании таких сред для более высокочастотного излучения. Поэтому синтез таких сред для терагерцового (ТГц), инфракрасного (ИК) и видимого диапазонов длин волн и исследование их свойств являются крайне актуальными.

**Целью** данной работы является разработка технологии электрохимического синтеза полупроводниковых (соединений  $A^{III}B^V$  и Si) и диэлектрических

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) пористых матриц и сред из проводов на их основе, а также исследование свойств таких материалов в оптическом, ближнем ИК и терагерцовом диапазонах частот.

В ходе научных исследований были решены следующие задачи:

1. Предложены новые методики получения пористых кристаллов из полупроводниковых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> на основе модельных представлений о процессах электрохимического порообразования, отличных от модели порообразования «current-burst». Выявлены причины разрушения нанопористых слоев в процессе травления, которые заключаются в возникновении сильных механических напряжений из-за наличия продуктов травления внутри каналов пор.
2. Продемонстрирована возможность создания нано- и микропористых матриц на основе полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и Si с различными структурными и размерными параметрами для их применения в качестве матрицы для синтеза сред из проводов, работающих в различных частотных диапазонах.
3. Проведена оптимизация параметров синтеза оксида алюминия методом анодирования (анодированный оксид алюминия, АОА) для использования его в качестве основы для создания сред из нанопроводов (экспериментально найдены параметры заполнения и отжига мембран АОА, определены оптимальные геометрические параметры АОА для его дальнейшего заполнения металлами).
4. Предложены режимы электрохимического заполнения различными металлами (Cu, Au) нанопористых и микропористых матриц A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и Si, а также АОА. Выявлены и объяснены факторы, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов, которые заключаются в высоком удельном сопротивлении осаждённого материала (металла) при электрохимическом методе синтеза сред из нанопроводов.
5. Показано, что гиперболический метаматериал на основе АОА, заполненный золотом, и нанопористые матрицы на основе соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> могут служить в качестве ультратонких поляризаторов в оптическом и ближнем ИК диапазонах длин волн.
6. Экспериментально и теоретически изучена диэлектрическая проницаемость среды из проводов на основе макропористой матрицы Si, запол-

ненной Si. Показано, что среда Si-Si проявляет свойства метаматериала.

7. Экспериментально изучена эмиссия терагерцового излучения, возникающего под действием коротких фемтосекундных импульсов света из нанопористых полупроводниковых матриц на основе GaP. Установлено многократное увеличение эмиссии по сравнению с объёмным фосфидом галлия.

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

1. При прохождении света через оптически тонкую среду, образованную золотыми нанопроводами в диэлектрической матрице, происходит существенное преобразование его поляризации. В частности, в зависимости от угла падения линейно-поляризованного света происходит поворот плоскости поляризации и/или возникновение эллиптической компоненты.
2. Анодное электрохимическое травление в импульсном режиме позволяет создавать полупроводниковые нанопористые матрицы с длиной пор, превышающей 100 мкм.
3. Нанопористые матрицы на основе соединений  $A^{III}B^V$  представляют собой эффективную оптическую среду с показателями преломления, определяемыми степенью пористости, и поляризационными свойствами, обусловленными направлением и характером распространения пор.
4. Применение нанопористых полупроводниковых матриц вместо объёмных полупроводников в источниках эмиссии терагерцового излучения, возбуждаемого фемтосекундными лазерными импульсами, позволяет многократно увеличить интенсивность эмиссии.

#### **Научная новизна:**

1. Развито модельное представление, непротиворечиво описывающее электрофизические и химические механизмы анодных реакций, приводящих к зарождению и прорастанию пор при контакте полупроводника с различными электролитами.
2. Впервые показано, что нанопористые матрицы на основе соединений  $A^{III}B^V$  могут служить основой для создания сред из проводов.
3. Впервые показано, что использование анизотропных сред (нанопористых полупроводниковых матриц) в качестве источников терагерцового

излучения даёт увеличение интенсивности эмиссии терагерцового излучения под действием коротких импульсов света.

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы состоит в том, разработана технология изготовления метаматериалов на основе пористых алмазоподобных полупроводников, диэлектриков и сред из проводов с новыми и необычными оптическими свойствами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: XXXIX и XL международной школе и конференции по физике полупроводников «Яжовец» (Польша, Крыница-Здруй, 2010 и 2011), XVIII, XX, XXII и XXIII международных симпозиумах «Наноструктуры: физика и технологии» (Россия, Санкт-Петербург, 2010, 2014 и 2015; Нижний-Новгород, 2012), XII Всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур (Россия, Санкт-Петербург, 2010), конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика.СПБ 2010» (Россия, Санкт-Петербург, 2010), всероссийской конференции и научной школе для молодых учёных «Новые материалы и нанотехнологии в электронике СВЧ» (Россия, Санкт-Петербург, 2010), международной школе по нанофотонике и фотовольтаике (Италия, Маратая, 2011), XIII международной конференции по физике связанных состояний в наноструктурах (Китай, Ханджоу, 2012), XLI научно-практическая конференцию с международным участием «Неделя Науки СПбГПУ» (Россия, Санкт-Петербург, 2012), международной конференции «Дни дифракции 2013» (Россия, Санкт-Петербург, 2013), молодежном семинаре «Взаимодействие терагерцового излучения с веществом» в рамках конференции «Фундаментальные основы лазероиндуцированных микро- и нанотехнологий» (Россия, Санкт-Петербург, 2013), XXII международном конгрессе по исследованию материалов (Мексика, Канкун, 2013), VII международном конгрессе по новым продвинутым электромагнитным материалам для микроволн и оптики «Метаматериалы 2013» (Франция, Бордо, 2013), XI всероссийской конференции по физике полупроводников (Россия, Санкт-Петербург, 2013), iNow 2014 (Санкт-Петербург, 2014), Международной зимней школе по физике полупроводников (Россия, Зеленогорск, 2015), Санкт-Петербургском научном форуме Наука и общество «Наноструктуры: физика и технологии» IX Петербургская встреча лауреатов Нобелевской премии (Россия, Санкт-Петербург, 2015) и на 40й Меж-

дународной конференции по инфракрасным, миллиметровым и терагерцовым волнам (Гонконг, Китай, 2015).

Результаты исследований неоднократно обсуждались на семинарах в Университете ИТМО и в ФТИ им. А.Ф. Иоффе при участии ведущих мировых и российских учёных.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в XX печатных изданиях, X из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, X — в тезисах докладов.

**A1.** Terahertz Pulse Emission from Nanostructured (311) Surfaces of GaAs / R. Adomavičius, J. Adamonis, A. Bičiūnas, A. Krotkus, A. Atrashchenko, V. Evtikhiev, V. Ulin, M. Kaliteevski, R. Abram // *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*. 2012. Т. 33, № 6. С. 599—604.

**A2.** Fabrication and optical properties of porous InP structures / A.V. Atrashchenko, V.N. Katz, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, V.P. Kochereshko // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2012. Т. 44, № 7. С. 1324—1328.

**A3.** Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук, Е.М. Арысланова, С.А Чивилихин, П.А. Белов // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3, № 3. С. 31—51.

**A4.** Wire Metamaterials: Physics and Applications / C.R. Simovski, P.A. Belov, A.V. Atrashchenko, Yu.S. Kivshar // *Advanced Materials*. 2012. Т. 24, № 31. С. 4229—4248.

**A5.** Manipulating Polarization of Light with Ultrathin Epsilon-Near-Zero Metamaterials / P. Ginzburg, F.J. Rodríguez-Fortuño, G.A. Wurtz, W. Dickson, A.V. Zayats, A. Murphy, F. Morgan, R.J. Pollard, I. Iorsh, A. Atrashchenko, P.A. Belov, Y.S. Kivshar, A. Nevet, G. Ankonina, M. Orenstein // *Optics Express*. 2013. Т. 21, № 12. С. 14907—14917.

**A6.** Hyperbolic Metamaterials for Terahertz Applications / A. Atrashchenko, I. Shadrivov, V. Ulin, G. Li, P. Belov, Yu. Kivshar // *2013 7th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS)*, С. 331-333, ISBN 978-1-4799-1229-2.

- A7.** Wire metamaterial based on semiconductor matrices / A. Atrashchenko, A. Nashchekin, M. Mitrofanov, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev // *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 2014. T. 8, № 4. С. 325–327.
- A8.** Giant Enhancement of Terahertz Emission from Nanoporous GaP / A. Atrashchenko, A. Arlauskas, R. Adomavicius, A. Korotchenkov, V.P. Ulin, P. Belov, A. Krotkus, and V.P. Evtikhiev // *Applied Physics Letters*. 2014. T. 105, № 20. С. 191905.
- A9.** Fabrication and optical properties of porous InP crystals / A.V. Atrashchenko, V.N. Katz, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, V.P. Kochereshko // XXXIX «Jaszowiec 2010» International School and Conference on Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 19–24, 2010, WeP45, С. 227.
- A10.** Fabrication and optical properties of porous InP crystals / V.N. Katz, A.V. Atrashchenko, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, V.P. Kochereshko // *Proceeding «Nanostructures: Physics and Technology» 18th Int. Symp. St. Petersburg, Russia, June 21–26, 2010, NC.09p, С. 136–137, ISBN 978-5-93634-045-1.*
- A11.** Нанопористый фосфид индия: изготовление и оптические свойства / А.В. Атращенко // Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо–Запада «Физика.СПБ 2010», Тезисы докладов, Россия, Санкт-Петербург, 27–28 октября 2010 года, С. 5–7.
- A12.** Нанопористый фосфид индия: изготовление и оптические свойства / А.В. Атращенко // XII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Тезисы докладов, Россия, Санкт–Петербург, 25–29 октября 2010 года, С. 73.
- A13.** Нанопористый фосфид индия: изготовление и оптические свойства / А.В. Атращенко, В.П. Улин, В.П. Евтихийев, В.П. Кочерешко, А.А. Сташкевич // Всероссийская конференция и научная школа для молодых ученых «Новые материалы и нанотехнологии в электронике СВЧ», Россия, Санкт–Петербург, 18–20 ноября 2010 года, Материалы конференции, С. 140–142.
- A14.** The nanoporous matrices in the A3B5 materials: the mechanisms of formation and the reasons of destruction / A.V. Atrashchenko, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev // *The Abstract book of the 40th «Jaszowiec» International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 25.06.2011–01.07.2011, MoP55, С. 93.*

**A15.** Получение плёнок оксида алюминия с упорядоченными порами методом электрохимического анодирования / А.А. Красилин, И.С. Кучук, А.В. Атращенко, П.А. Белов // Вторая научно-техническая конференция молодёжи учёных «Неделя науки – 2012» СПбГТИ(ТУ). Санкт-Петербург, 28–29.03.2012, С. 84.

**A16.** Add-drop filter based on polygonal micro-resonators / A. Atrashchenko, V.P. Evtikhiev, K.S. Ladutenko, M.M. Voronov // 13th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN12), Hangzhou, China, 15–23 June 2012, С. 67.

**A17.** Nanocomposites A3B5–metals as wire metamaterial media / A. Atrashchenko, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev // 13th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN12), Hangzhou, China, 15–23 June 2012, С. 52.

**A18.** Nanocomposites A3B5–metals as wire metamaterial media / A. Atrashchenko, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev // Proceeding «Nanostructures: Physics and Technology» 20th Int. Symp. Nizhny Novgorod, Russia, June 24–30, 2012, NT.17p, С. 149, ISBN 978-5-91326-179-3.

**A19.** Giant Enhancement of Terahertz Emission from Highly Anisotropic Metamaterials / A.V. Atrashchenko, V.P. Ulin, R. Adomavičius, A. Krotkus, V.P. Evtikhiev // Days on Diffraction 2013, Saint-Petersburg, Russia, 27.05.2013–31.05.2013, С. 98–99.

**A20.** Hyperbolic metamaterials for terahertz applications / A.V. Atrashchenko, I.S. Shadrivov, V.P. Ulin, G.V. Li, P.A. Belov, Yu.S. Kivshar // Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies, Saint-Petersburg, Russia, 24.06.2013–28.06.2013.

**A21.** Giant enhancement of terahertz emission from highly anisotropic metamaterials / A.V. Atrashchenko, V.P. Ulin, R. Adomavičius, A. Krotkus, P.A. Belov, V.P. Evtikhiev // XXII International Materials Research Congress (IMRC) 2013. Cancun, Mexico. 11–15.08.2013.

**A22.** Гигантское усиление терагерцовой эмиссии из наноструктурированного GaP(111) / А.В. Атращенко, В.П. Улин, R. Adomavičius, A. Krotkus, В.П. Евтихийев, // Физика полупроводников, XI Российская конференция. Санкт-Петербург, Россия, 16–20.09.2013, С. 387.

**A23.** Wire media for optics fabricated by self-organization methods in semiconductors / A. Atrashchenko, A. Nashchekin, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, // Proceeding «Nanostructures: Physics and Technology» 22nd Int. Symp. Saint–Petersburg, Russia, June 23–27, 2014, С. 259–260, ISBN 978-5-906433-09-1.

**A24.** Wire media for optics fabricated by self-organization methods in semiconductors / A. Atrashchenko, A. Nashchekin, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, // Proceeding «iNow» International Nano-Optoelectronics Workshop St. Petersburg, Russia, August 11–22, 2014, С. 82–83.

**A25.** Усиление терагерцовой эмиссии из нанопористого GaP(111)B / А. Атращенко, R. Adomavičius, А. Коротченков, Н.В. Улин, А. Krotkus, В.П. Евтихийев // Санкт-Петербургский научный форум Наука и общество. Наноструктуры: физика и технологии. IX Петербургская встреча лауреатов Нобелевской премии, Санкт-Петербург, Россия, 22–26 июня, 2015, С. 55–57, ISBN 978-5-7422-4874-3.

**A26.** Enhancement of Terahertz Emission from Nanoporous GaP(111)B / A. Atrashchenko, A. Arlauskas, R. Adomavičius, A. Korotchenkov, N.V. Ulin, A. Krotkus, and V.P. Evtikhiev // Proceeding «Nanostructures: Physics and Technology» 23rd Int. Symp. Saint–Petersburg, Russia, June 22–26, 2015, С. 75–76, ISBN 978-5-7422-4876-8.

**Личный вклад.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад диссертанта в опубликованные работы. Подготовка публикаций полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим в статьях с первым соавторством. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. При разработке методов синтеза сред из проводов [A3, A4, A6] разработаны режимы заполнения и отжига пористых матриц, определены оптимальные геометрические параметры структур, проведена характеристика образцов. В работах, посвящённых развитию технологии синтеза пористых матриц на основе полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  [A6, A7] автор продолжает развивать метод анодного электрохимического травления, где было сделано описание происходящих эффектов и реакций. В работе [A5], посвящённой управлению поляризацией электромагнитных волн в сверхтонких метаматериалах, автором проведено численное моделирование в системе MatLab свойств такого материала и произведено сравнение с экспериментальными результатами. В статье [A2] все работы в большей части выполнены лично диссертантом. В пуб-

ликациях [А1, А8], посвященных эмиссии терагерцового излучения из пористых матриц и исследованию свойств сред из проводов в терагерцовом диапазоне частот, диссертантом выполнен синтез материалов и проведены измерения.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и одного приложения. Полный объём диссертации составляет 150 страниц с 47 рисунками и 8 таблицами. Список литературы содержит 194 наименования.

## Глава 1. Обзор литературы

Метаматериалы – это искусственно созданные и особым образом структурированные среды с *новыми* электромагнитными свойствами, которые сложно достижимы технологически или не встречаются в природе.

Это новое, динамично развивающееся направление мультидисциплинарных исследований на стыке науки о материалах, оптики и нанотехнологий. Возможность создания материалов с заранее известными и контролируемыми свойствами в соответствии с потребностями практических задач, открывает путь к применению метаматериалов в различных областях, таких как: телекоммуникация, трансформационная оптика, маскировочные покрытия, медицина, в частности магнитно-резонансная томография, передача изображений с субволновым пространственным разрешением, перестраиваемые и активные материалы для линз, диэлектрических волноводов, а также различные приложения фотоники и плазмоники.

Наиболее перспективными метаматериалами, как в части их создания, так и в части необычных оптических свойств, являются гиперболические среды (одноосные материалы с разными знаками основных компонент тензора диэлектрической проницаемости) и среды из металлических проводов на основе пористых полупроводниковых соединений.

### 1.1 Среда из проводов: физические свойства и их применение

Исследование сред из проводов имеет долгую историю, однако, большая часть важных и полезных свойств была выявлена и объяснена только недавно, особенно в терагерцовом (для микропроводов) и оптическом (для нанопроводов) диапазонах частот. Так же, существует группа сред из проводов, представляющих массивы нанопроводов из благородных металлов (золото, серебро) заключенных в диэлектрическую нанопористую матрицу на основе  $Al_2O_3$ , необычные свойства которой обусловлены наличием плазмонных резонансов.

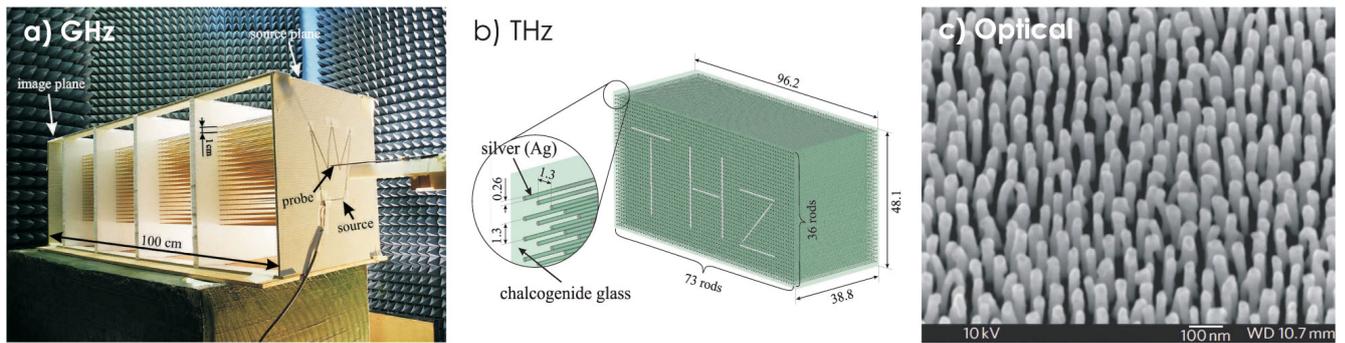


Рисунок 1.1 — Примеры сред из проводов для (а) радио [6], (б) ТГц [7], и (с) видимого диапазонов частот. Примеры (а,б) соответствуют средам из проводов, используемых для субволновой передачи изображения, в тоже время пример (с) массив свободно стоящих нанопроводов [8].

Металлические провода имеют очень большую разницу в значениях диэлектрической и магнитной проницаемости ( $\epsilon$  и  $\mu$ ) по сравнению с материалом, в который они заключены (полупроводник, диэлектрик или воздух (свободно стоящие провода)). Эта разница, которая учитывается вместе со структурой (длинные и «тонкие» провода), обуславливает необычные свойства материалов на основе сред из проводов. Эти электромагнитные свойства позволяют говорить о таких средах, как о метаматериалах. Под метаматериалами, как правило, понимаются искусственно созданные эффективные однородные среды с необычными свойствами [1–5].

Среды из проводов могут быть разделены на две группы. Первая группа, это массивы проводов, которые ведут себя как эффективная однородная объемная среда, чьи электромагнитные свойства с высокой точностью могут быть описаны в терминах комплексного тензора диэлектрической проницаемости. Примеры таких сред из проводов показаны на рисунке 1.1. Необычные свойства таких сред обусловлены: 1) большой длиной проводов, которые значительно больше с длины волны; 2) большим соотношением сторон длина к диаметру (aspect ratio). В итоге это приводит к большой оптической анизотропии [4], сильной дисперсии оптической анизотропии и сильной пространственной дисперсии [9].

Для второй группы электромагнитные свойства определяются резонансными эффектами в составных элементах сред из проводов, а коллективные эффекты среды из проводов только сдвигают эти резонансы. Это в большей степени относится к метаматериалам образованным чередующимися металлическими и

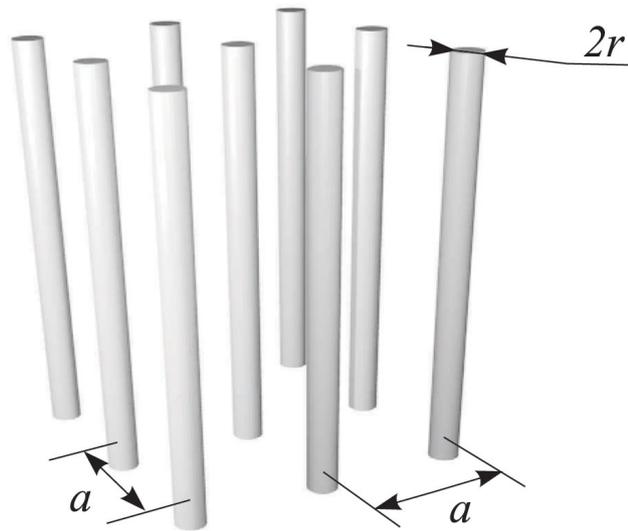


Рисунок 1.2 — Рисунок схематически показывающий простую среду из проводов. Заполняющая среда не изображена.

диэлектрическими нанослоями [10–15], которые имеют связанный плазмонный резонанс на границах между диэлектрическими и металлическими нанослоями.

Возможность описания электромагнитных свойств сред из проводов через эффективные материальные параметры,  $\varepsilon$  и  $\mu$ , является одним из ключевых положений теории об искусственных средах. Среда из проводов однородна по своим свойствам, так и по своей структуре (гомогенна), при этом, характерным параметром, который описывает их электромагнитные свойства в сжатой форме, является эффективная диэлектрическая проницаемость.

Понятие эффективной диэлектрической проницаемости для композитной среды обычно выводится из предположения, что структурные элементы среды и расстояния между элементами намного меньше, чем длина волны [16]. Описание для эффективной среды обеспечивает физическое представление электромагнитного отклика от любой композитной среды, однако, для сред из проводов этот подход должен быть пересмотрен [17]. На рисунке 1.2 изображена простая среда из проводов. В общем, это двоякопериодическая решетка параллельных проводов, однако, как правило, оба периода эквивалентны (как на рис. 1.2). Провода являются изотропными в плоскости, перпендикулярной к оси провода.

Неотъемлемое требование для сред из проводов (для выполнения условий эффективной среды), что бы период  $a$  был много меньше длины волны. Это приводит к тому, что провода должны быть очень тонкими. Эффективная диэлектрическая проницаемость в этом случае может быть рассчитана в прибли-

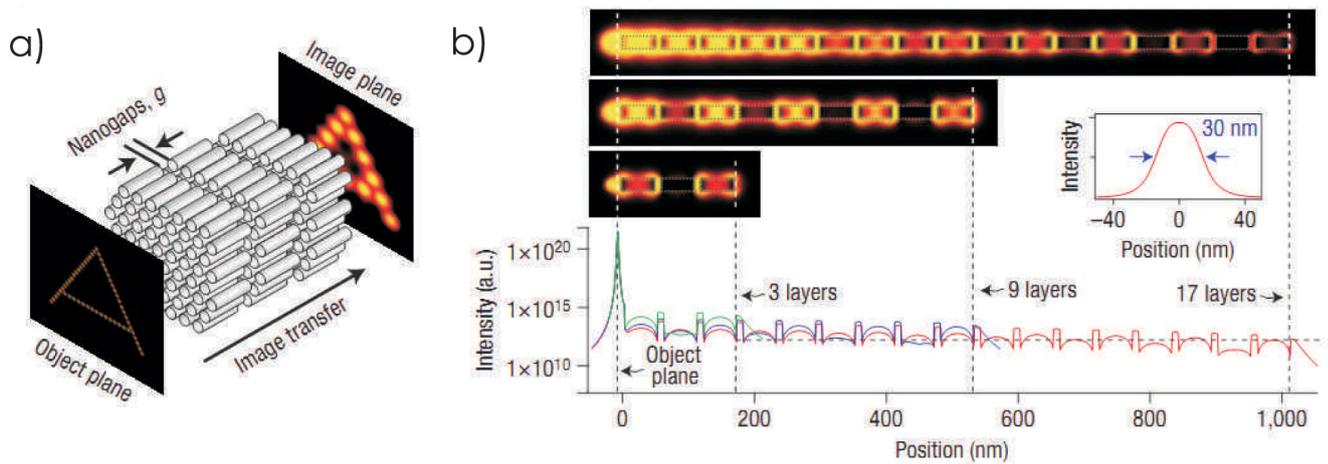


Рисунок 1.3 — (а) Пример плазмонной среды из проводов (метаматериала) возбуждаемой нанометровым источником (вдоль оси), который состоит из большого числа точечных диполей формирующих символ «А». Расстояние от объектной плоскости до передней границы среды из проводов, необходимое для работы эффекта суперлинзы, должно быть меньше чем радиус нанопроводов. (б) распределение напряженности электромагнитного поля в многосегментном массиве плазмонных нанопроводов. Пунктирные вертикальные линии указывают точное местонахождение объектной плоскости и плоскость изображения. [21]

жении проводов бесконечной длины. В экспериментах провода имеют конечную длину. Однако, это практически не меняет итоговую эффективную диэлектрическую проницаемость объемного метаматериала (среды из проводов). Конечная длина проводов предполагает обязательное дополнение эффективной диэлектрической проницаемости граничными условиями, сформулированными для границ слоев [4].

Однако вышеуказанное требование малости элементов среды из проводов (постоянной решетки  $a$  и диаметра провода) не всегда выполняется. Это делает гомогенизацию модели среды из проводов не такой простой. В итоге, для некоторых областей частот сохранение требования малости приводит к сильной пространственной дисперсии. Проявлением этой дисперсии является резонансная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от волнового вектора [18–20]. Эта особенность может быть и полезной, и вредной для различных применений.

Не все структуры, сформированные на основе оптически тонких однородных проводов, могут называться метаматериальными средами из проводов. В

такой среде электромагнитная волна распространяется, как в эффективной однородной среде, где комплексная диэлектрическая проницаемость определяется проводами. Пример этих структур показан на рис. 1.3а. Электромагнитная волна в такой структуре эффективно возбуждается только от ближних полей источников. Поле мод ближних полей источников сосредоточено в нанометровых областях вблизи поверхности нанопроводов, тогда как поля между двумя параллельными (смежными) нанопроводами пренебрежимо малы. Три примера распределения поля вокруг нескольких слоев нанопроводов (17 слоёв, 9 слоёв и 3 слоя нанопроводов), иллюстрирующие эти наблюдения, приведены на рис. 1.3. (b) Электромагнитная волна не проходит от передней до задней границы такого плазмонного массива. Очевидно, что эта среда не является эффективной средой из проводов и не может быть описана с помощью приближения эффективной диэлектрической проницаемости.

Представленный выше пример сред из проводов может быть использован для передачи субволнового изображения в видимом диапазоне частот [21]. Это свойство называют режимом *суперлинзы*. Это хорошо проиллюстрировано на рисунке 1.3. (a) Изменяя массив нанопроводов, так, чтобы сделать его слабо расходящимся, можно сделать так, чтобы субволновые детали изображения стали доступны для рассмотрения обычной оптикой [21]. Однако, насколько известно, существуют только два применения по использованию среды из проводов для таких целей – это субволновое отображение и усиление приповерхностного поля (наносенсинг). Среда из проводов идеально подходит для передачи субволнового изображения, в том числе и увеличения субволнового изображения [22–28]. Кроме того, среда из проводов подходит и для других применений, которые будут рассмотрены далее.

### 1.1.1 Модели сред из проводов

#### Модели искусственной плазмы

Среда из проводов была изучена в 1950–1960 годах при рассмотрении искусственного диэлектрика с отрицательной диэлектрической проницаемостью для различных конструкций линз для СВЧ и для создания антенных рефлекто-

ров с контролируемой поверхностной реакцией [29–35]. Провода в микроволнах могут рассматриваться как идеальные проводники. Среда из проводов, состоящих из идеального проводника, рассматривалась в этих работах как одноосный материал без пространственной дисперсии. Тензор относительной диэлектрической проницаемости среды из проводов имеет вид:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_t \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_h \left( 1 - \frac{k_p^2}{k^2} \right), \quad (1.1)$$

где ось  $x$  выбрана параллельно проводам,  $\varepsilon_h$  – диэлектрическая проницаемость заполняющей среды, и  $k_p = \omega_p/c$  – волновое число соответствующее плазменной частоте  $\omega_p$  ( $c$  – скорость света в вакууме). Осевая составляющая тензора диэлектрической проницаемости выглядит как бесстолкновительная немагнитная плазма, описываемая моделью Друде. Как правило, предполагается, что провода имеют большое соотношение сторон, т.е.  $r \ll a$ , тогда ортогональная составляющая тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_t$  в (1.1) близка к  $\varepsilon_h$ . Если учитывать частоты ниже, чем плазменная частота в модели (1.1), среда из проводов представляет собой проволочную среду из бесконечного диэлектрика с  $Re(\varepsilon_{xx}) < 0$  в то время как  $Re(\varepsilon_t) > 0$ .

Эффективная плазменная частота зависит от периода решетки  $a$  и радиуса проводов  $r$  и в разных работах можно встретить разные формулы для этого важного параметра [30; 36–38]. В [37] для квадратной решетки, состоящей из очень тонких идеально проводящих проводов ( $r < 0.1a$ ) приводится:

$$k_p^2 = \frac{(2\pi/a^2)}{\ln(a/2\pi r) + 0.5275}. \quad (1.2)$$

Эта формула лучше подходит для широкополосного численного моделирования, чем ранее используемые. В ранних работах [29–35] рассчитывается распространение волн через провода на частотах до плазменной частоты и несколько выше чем  $\omega_p$ . В этих работах среда имела  $\varepsilon_{xx} < 1$ . Взрыв интереса к средам из проводов снова произошел в 2000–2001 в связи с экспериментальной демонстрацией для среды из проводов отрицательных диэлектрической и магнитной проницаемости [39]. Впервые, такую среду из проводов предложил др. D.R. Smith и соав-

торы. Среда состояла из решетки из длинных металлических проводов скомбинированных с резонаторами состоящими из разрезанных колец (split-ring) [40].

Учет омических потери в проводах приводит к формуле Друде для плазмы с потерями [41]

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_h \left( 1 - \frac{k_p^2}{k^2 + ikk_D} \right), \quad (1.3)$$

где временная зависимость принимается как  $\exp(-\omega t)$  и  $k_D = \omega_D/c$  соотносится с частотой затухания  $\omega_D \ll \omega_p$ .

Для оптического диапазона частот модель бесконечной среды была разработана в [27]. Эта модель была подтверждена с помощью полноволнового численного моделирования. Металлы в оптическом диапазоне длин волн не являются идеальными проводниками. Чтобы вести себя как эффективная сплошная среда, среда из проводов должна быть оптически плотной. В [27] изучались серебряные нанопровода. Серебро это металл, который имеет наименьшее значение потерь среди металлов в видимом диапазоне длин волн. Его диэлектрическая проницаемость описывается обобщенной моделью Друде:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty - \frac{k_p^2}{k^2 + ikk_D}. \quad (1.4)$$

Здесь диэлектрическая проницаемость для объемного материала на высоких частотах –  $\varepsilon_\infty \approx 6$ , плазменная частота –  $\omega_p = 1.5 \cdot 10^{16}$  рад/с, частота столкновения –  $\omega_D = 7.7 \cdot 10^{13}$  рад/с была получена подгонкой модели Друде из экспериментальных данных доступных из литературы.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – это диэлектрическая матрица с диэлектрической проницаемостью равной  $\varepsilon_h = 2.4$ . Для осевой диэлектрической проницаемости имеем:

$$\varepsilon_{xx} = p\varepsilon_s + (1 - p)\varepsilon_h, \quad (1.5)$$

где  $p = \pi r^2/a^2$  соотношение сторон нанопроводов, а для поперечной диэлектрической проницаемости используется формула:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_h \left[ 1 + p \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + (1 - p)(\varepsilon_s - \varepsilon_h)N} \right]. \quad (1.6)$$

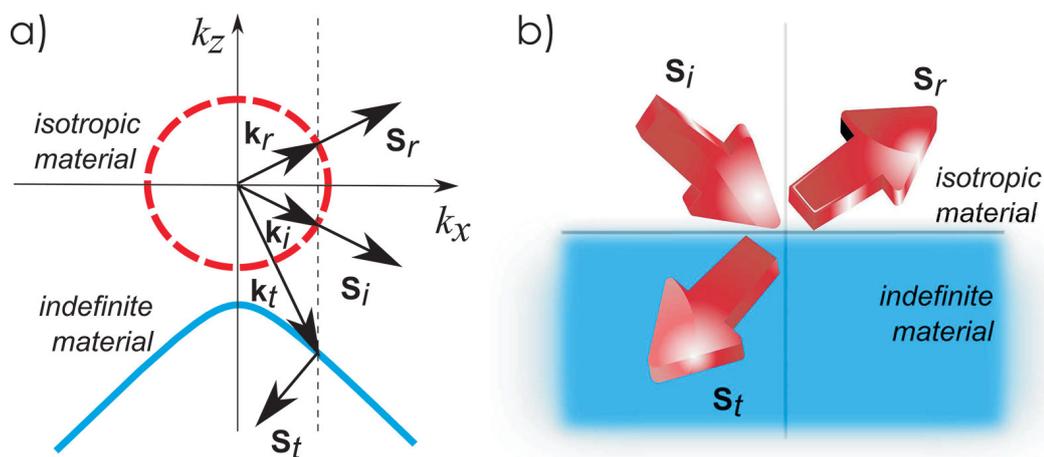


Рисунок 1.4 — (а) — изочастотный контур бесконечной среды в плоскости  $(x - z)$  (голубая гипербола), по сравнению с изочастотным контуром изотропного материала (красный круг). Вектор преломленной волны  $k_t$  и вектор Пойнтинга  $S_t$  определяются с помощью удовлетворения теоремы причинности и сохранения касательной компоненты волнового вектора. (б) Схематический рисунок отрицательного преломления ( $S_i, S_r, S_t$  вектор Пойнтинга падающей, отраженной и прошедшей волны, соответственно) для поперечной магнитной (р-поляризованной) волны падающей из изотропного диэлектрического материала в бесконечную среду в полупространства где  $\epsilon_{xx} > 0$  и  $\epsilon_{zz} < 0$ .

Для этого выражения, эффективный фактор деполяризации,  $N$ , может быть найден с учетом эффекта запаздывания:

$$N = \frac{1}{2} - \frac{(kr)^2}{3} - i \frac{2(kr)^3}{9}. \quad (1.7)$$

Наличие последнего члена в выражении 1.7 на самом деле некорректно. Этот член происходит от радиационных потерь одного нанопровода. Эти потери должны компенсироваться для массива нанопроводов (см. работу [42]). Однако, для расчетных параметров, выбранных в [27], данная погрешность крайне мала и сравнима с погрешностью самой модели. Согласно этой модели, существует очень широкая область спектра (от видимого диапазона до инфракрасного), удовлетворяющих условию  $Re(\epsilon_{xx})Re(\epsilon_t) < 0$ . При низких частотах в данном диапазоне частот  $Re(\epsilon_{xx}) < 0$ , при высоких —  $Re(\epsilon_t) < 0$ .

Обе представленные модели сред из проводов, микроволновая и оптическая, приводят к интерпретации среды из проводов как бесконечной диэлектрической среды или бесконечному диэлектрическому метаматериалу соглас-

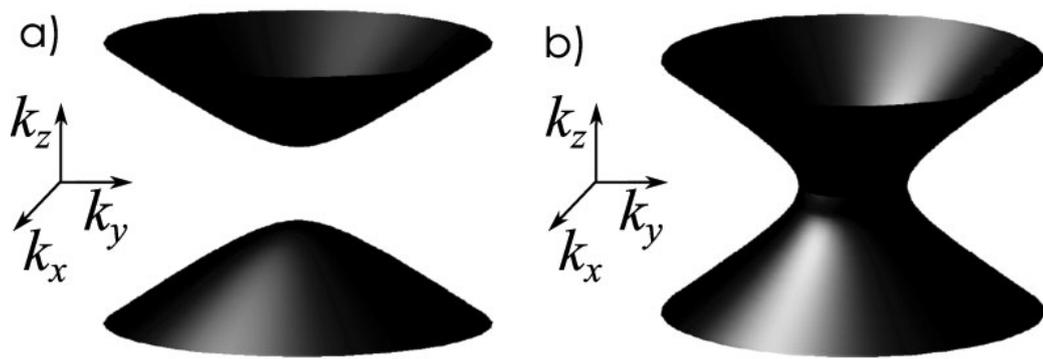


Рисунок 1.5 — Два возможных графических представления гиперболической изочастотной поверхности: две разделенные гиперболические поверхности или единый гиперболоид.

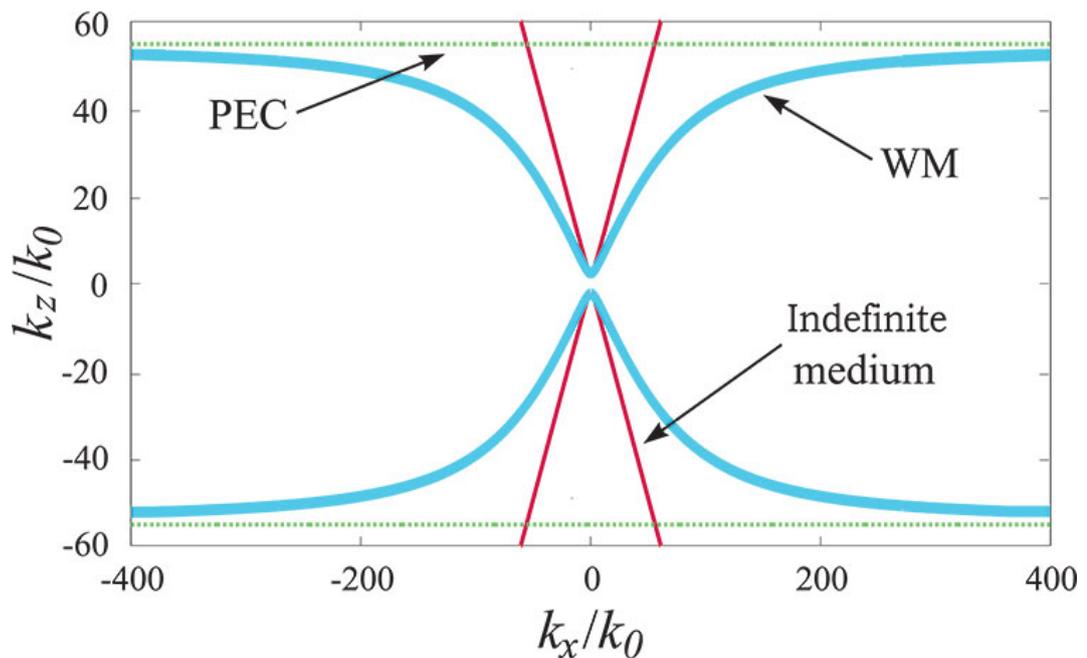


Рисунок 1.6 — Изочастотные контуры для среды из проводов, которая изготовлена из массива серебряных нанопроводов для ИК-диапазона частот с параметрами:  $a = 150$  нм,  $r = 40$  нм,  $\lambda = 1180$  нм,  $\varepsilon_{Ag} = -65$  и  $\varepsilon_h = 1$ . Контурные были рассчитаны с использованием трех аналитических моделей. Толстые синие линии рассчитаны из уравнения (1.10). Тонкие красные линии рассчитаны без использования (1.5) и (1.6). Пунктирные линии соответствуют приближению идеального проводника (1.8).

но классификации предложенной в работе [43]. Эти материалы также называют средой с гиперболической дисперсией или гиперболическим метаматериалом [44;45]. Важнейшим свойством бесконечных сред является гиперболическая форма их изочастотных контуров, как показано на рис. 1.4(а). Это свойство было замечено ранее в [46], как результат отсутствия затухающих волн в бесконечной среде. Независимой является осевая составляющая  $k_x$  волнового вектора  $k$ ; компоненты  $k_y$  и  $k_z$ , полученные из дисперсионного уравнения одноосной среды с неопределенным тензором диэлектрической проницаемости, сохраняются при введении реальных потерь. Рисунок 1.4 иллюстрирует отрицательное преломление на бесконечной границе (это явление впервые было отмечено в [47]) с помощью изочастотных контуров.

Изочастотный контур, показанный на рисунке 1.4, на самом деле является плоской изочастотной частью поверхности в форме гиперboloида. Два эквивалентных представления одинаковых изочастотных поверхностей показаны на рисунке 1.5.

### Пространственная дисперсия

Рассмотрение распространения электромагнитной волны при наклонном её падении на среду из проводов, которая работает в СВЧ, ТГц и среднем ИК-диапазоне длин волн привело к модели гомогенизации, которая сильно отличается от модели бесконечной среды. В работе [18] теоретически продемонстрировано, что простая среда из проводов с идеальной проводимостью описывается с через сильную пространственную дисперсию начиная уже с низких частот. Среда из проводов рассматривается как одноосный материал с диэлектрической функцией  $\varepsilon_t = \varepsilon_h$  и нелокальными (зависящими от волнового вектора) осевыми составляющими

$$\frac{\varepsilon_{xx}(\omega, k_x)}{\varepsilon_h} = 1 - \frac{k_p^2}{k^2 - k_x^2}. \quad (1.8)$$

В приведенном выше уравнении,  $k_x$  это  $x$ -компонента волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Наиболее важными следствиями из пространственной дисперсии являются плоские изочастотные контуры и поперечная электромагнитная волна (ТЕМ) (т.е. взаимодействующая с проводами). Эти собственные моды распространяются вдоль проводов с со скоростью эквивалентной скорости света в заполняющей среде. Эти моды можно назвать режимом линии передачи, так как для них среда из проводов многопроводная линия передачи. Плоские изочастотные контуры явля-

ются характеристикой локальных одноосных сред с экстремальной оптической анизотропией, а именно с

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \infty & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_t \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_t \neq \infty. \quad (1.9)$$

Кроме ТЕМ-волн с частотами ниже плазменной частоты, среда из проводов имеет только быстрозатухающие ТМ-волны (р-поляризация). Эти волны важны для описания отражения и пропускания сред из проводов конечной толщины. Следует обратить внимание, что историческая формула (1.8) для простой среды из проводов была впервые введена в работе [48], хотя пространственная дисперсия не обсуждалась в этой работе.

Эффекты пространственной дисперсии для простой среды из проводов работающей в ТГц и среднем ИК диапазонах частот были описаны в работе [20], где следующие выражения были получены для эффективных компонент тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_t = 1 + 2 \left[ \frac{\varepsilon_m + \varepsilon_h}{p(\varepsilon_m - \varepsilon_h)} - 1 \right]^{-1}, \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_{xx} = 1 + \left[ \frac{\varepsilon_h}{p(\varepsilon_m - \varepsilon_h)} - \frac{k^2 - k_x^2}{k_p^2} \right]^{-1}. \quad (1.11)$$

Зависимость от  $k$ , т.е. пространственная дисперсия находится в осевой составляющей компоненты  $\bar{\varepsilon}$ . В уравнении (1.10) диэлектрическая проницаемость металла  $\varepsilon_m$  описывается Друде моделью (1.4), но плазменная частота  $\omega_p = k_p c$  рассчитывается так, если провода были бы идеальным проводником. Модель была проверена с помощью большого числа численных экспериментов в [25], в том числе и для ИК диапазона. Применимость этой модели ограничена толщиной скин-слоя металла  $\delta$ , который должен быть по крайней мере вдвое меньше радиуса провода  $r$  [7]. Диаметр проводов  $2r$  (и период  $a$ ) должен быть меньше эффективной длины волны, которая распространяется в среде. Эти условия выполняются для среды из проводов с микронными и субмикронными диаметрами, работающими в ТГц и среднем ИК диапазонах, соответственно. В этих диапазонах абсолютное значение комплексной диэлектрической проницаемости металлов очень большое, т.е. скин-слой является относительно небольшим. То-

гда, изочастотный контур, значительно отличается от гиперболической формы, как мы видим на рисунке 1.6. Здесь толстые синие линии соответствуют среде из проводов для ИК-диапазона, для которых нелокальная эффективная диэлектрическая проницаемость рассчитывается по формулам 1.10 и 1.11. Тонкая красная линия соответствует той же среде, где диэлектрическая проницаемость рассчитывается пренебрегая  $k_x^2/k_p^2$  в уравнении 1.11. Поскольку этот член отвечает за эффект пространственной дисперсии, кривая дисперсии оказывается гиперболической, как и для бесконечной среды. Пунктирные линии соответствуют случаю  $\varepsilon_m \rightarrow \infty$ , т.е. приближению идеально проводящих нанопроводов. Наиболее точным (что подтверждается численным моделированием волн [25]) является усреднение между приближением идеального проводника (где пространственная дисперсия максимальна) и среднего приближения (без учета пространственной дисперсии).

В видимом частотном диапазоне требование  $\delta < r/2$  и  $2r \ll \lambda_{\text{eff}}$  практически невыполнимо для Ag и Au (все другие металлы имеют гораздо большие потери в этой области частот и не имеют практического применения для сред из проводов). Поэтому изочастотные контуры характерные для сред из проводов для ИК-диапазона частот (синяя дисперсионная кривая 1.6) не являются типичными для сред из проводов, работающих в видимом диапазоне длин волн.

### Подавление пространственной дисперсии

Обобщенная формула для осевой диэлектрической проницаемости простой среды из проводов качественно применимой для любого диапазона частот (при условии оптической плотности среды из проводов) была предложена в [49]:

$$\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_h} = 1 - \frac{k_p^2}{k^2 + i\xi k - \frac{k_x^2}{n}}, \quad (1.12)$$

где обозначения это:

$$k_p^2 = \frac{\mu_0}{SL}, \quad \xi = \frac{Z}{Lc}, \quad n^2 = c^2 LC.$$

В этих формулах  $S$  – площадь приходящаяся на один провод на плоскости  $(y-z)$ ,  $L$  и  $C$ , соответственно, эффективная индуктивность и эффективная ёмкость среды из проводов рассчитанная на единицу длины провода и  $Z$  – эффективный

импеданс на единицу длины<sup>1</sup> взятый из формулы  $Z = [-i\omega\pi r^2 \varepsilon_0(\varepsilon_m - \varepsilon_h)]^{-1}$ . Для среды из проводов состоящей из идеального проводника  $\xi = 0$  значение компонент формулы сводятся к  $LC = 1/c^2$  и  $n = 1$ . Эта ситуация соответствует максимально сильной пространственной дисперсии. Для реальной среды из проводов с высокой проводимостью проводов в СВЧ диапазоне уменьшение длины волны не имеет существенного значения, а член  $k_x^2/n$  в (1.12) сильно превышает  $k\text{Re}(\xi)$ . Можно сделать вывод, что в СВЧ диапазоне пространственная дисперсия для реальной среды из проводов максимальна.

Иначе обстоит дело, если кинетическая индуктивность нанопроводов (см. работы [50; 51]) становится значительной. В области частот, близких к инфракрасному и видимому диапазонам, кинетическая индуктивность металлических нанопроводов сильно превышает их магнитостатическую индуктивность. В то же время, емкость  $C$  среды из проводов сохраняется почти неизменной (как и в СВЧ диапазоне) и слабо зависит от частоты. Произведение  $LC$  становится намного больше, чем на микроволнах ( $n \gg 1$ ). В результате, член  $k_x^2/n$ , выражающий пространственную дисперсию в (1.12), становится небольшим по сравнению с  $k\text{Re}(\xi)$ . Тогда:

$$\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_h} \approx 1 - \frac{k_p^2}{k^2 + k\text{Im}(\xi) + ik\text{Re}(\xi)}, \quad (1.13)$$

и пространственная дисперсия оказывается подавленной совместным действием кинетической индуктивности и потерь. Это объясняет, почему локальная модель среды из проводов (1.5) и (1.6) использовалась в работе [52] для золотых нанопроводов и нашла экспериментальное подтверждение. Таким образом, увеличение произведения  $LC$  приводит к уменьшению пространственной дисперсии для всех трех типов сред из проводов, в т.ч. для проводов с конечной проводимостью. Уменьшение пространственной дисперсии в среде из проводов приводит к бесконечному материалу.

Для некоторых приложений, например, для фильтрации по частоте волновых пакетов, существует необходимость подавления пространственной дисперсии в среде из проводов в СВЧ диапазоне. Это возможно путем изменения конструкции среды из проводов. Для примера, в заземленный слой вставлены вертикально ориентированные металлические провода («Кровать факира из гвоздей»),

<sup>1</sup>Отношение для  $Z$  в [49] написано для частного случая  $\varepsilon_h = 1$

в этой системе пространственная дисперсия играет важную роль, в большинстве случаев вредную. Используя принцип зеркального отражения, вышеописанную конструкцию можно рассматривать, как слой среды из проводов двойной толщины. В краевых задачах, пространственная дисперсия в слоях сред из проводов проявляется через введение дополнительных граничных условий, которые являются ключевыми для правильного решения задачи [53–55]. Однако, если мы физически изменим кончики такой среды из проводов (сделаем острыми концы проводов) в такой системе пространственная дисперсия становится меньше или вообще исчезает [56; 57]. Другой фактор, который может быть использован для подавления пространственной дисперсии в оптически тонких вертикально стоящих проводах это высокая диэлектрическая проницаемость заполняющей среды [57].

Пространственная дисперсия в среде из проводов может быть подавлена через некоторые физические эффекты (высокая диэлектрическая проницаемость в заполняющей среде, кинетическая индуктивность) и через искусственное изменение структуры среды из проводов. Таким образом, все среды из проводов могут быть разделены на две группы – среды с сильной пространственной дисперсией и без неё. Последняя группа (для случая простой среды из проводов) относится к классу бесконечных сред.

### 1.1.2 Изготовление микро- и нано- проводов

Среды из проводов работающие в радио и СВЧ диапазонах длин волн могут быть изготовлены с помощью механической сборки металлических проволок в массивы. Однако, для ТГц, ИК и оптических диапазонов наиболее перспективными методами изготовления сред из проводов являются методы, которые основываются на самоорганизации, и, очевидно, определяют структурные характеристики металлических нанопроводов. Примером такой технологии является метод анодного электрохимического травления, который позволяет создавать нанопористые матрицы в полупроводниках [58–60] и диэлектриках [61; 62]. Пористые матрицы могут быть заполнены различными материалами, в том числе металлами. Это делает такие матрицы основой для создания широкого ряда

Таблица 1 — Основные параметры нанопористых матриц  $Al_2O_3$ ,  $A^{III}B^V$ , и  $por - Si$  изготовленных с помощью электрохимического травления. В таблице приведены только параметры, подходящие для создания сред из проводов.

Материал	Диаметр пор	Толщина стенки поры	Толщина матрицы	Ссылки
$Al_2O_3$	20 – 70 нм	15 – 30 нм	> 2 мкм	[66–69]
$A^{III}B^V$	20 – 500 нм	10 – 100 нм	> 150 мкм	[59; 70]
$Si$	10 нм – несколько мкм	10 нм – несколько мкм	> 400 мкм	[58; 60; 71; 72]

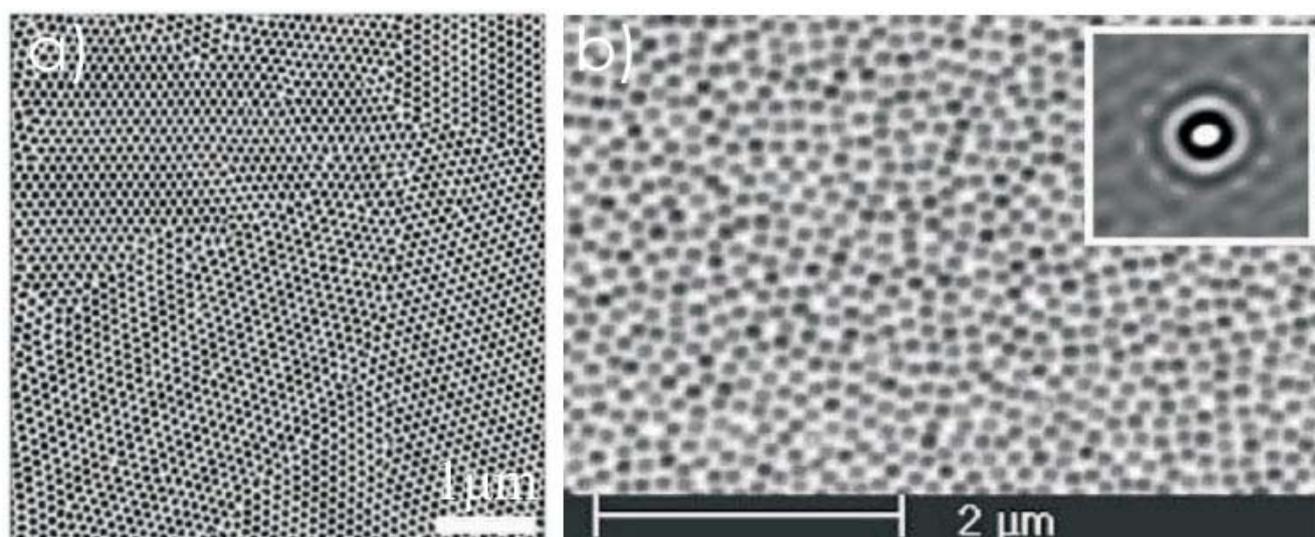


Рисунок 1.7 — Изображения различных нанопористых матриц, полученные Растровым Электронным Микроскопом (РЭМ), которые являются основой для создания сред из нанопроводов: (a)  $Al_2O_3$  [73]. (b)  $Si$  [60].

композигов диэлектрик-диэлектрик, металл-диэлектрик, метал-полупроводник, полупроводник-диэлектрик и полупроводник-полупроводник. Также, возможно создание свободно стоящих массивов однонаправленных металлических нанопроводов путем удаления стенок нанопористой матрицы [63–65], что показано на рисунке 1.8(a).

Основные параметры нанопористых матриц из различных материалов, изготавливаемых методами анодного электрохимического травления, приведены в таблице 1. Рисунок 1.7 отображает нанопористые матрицы из  $Al_2O_3$ ,  $por - Si$ .

Наиболее широко используемые нанопористые матрицы основаны на анодированном оксиде алюминия [61].  $Al_2O_3$  матрицы имеют высокоупорядочен-

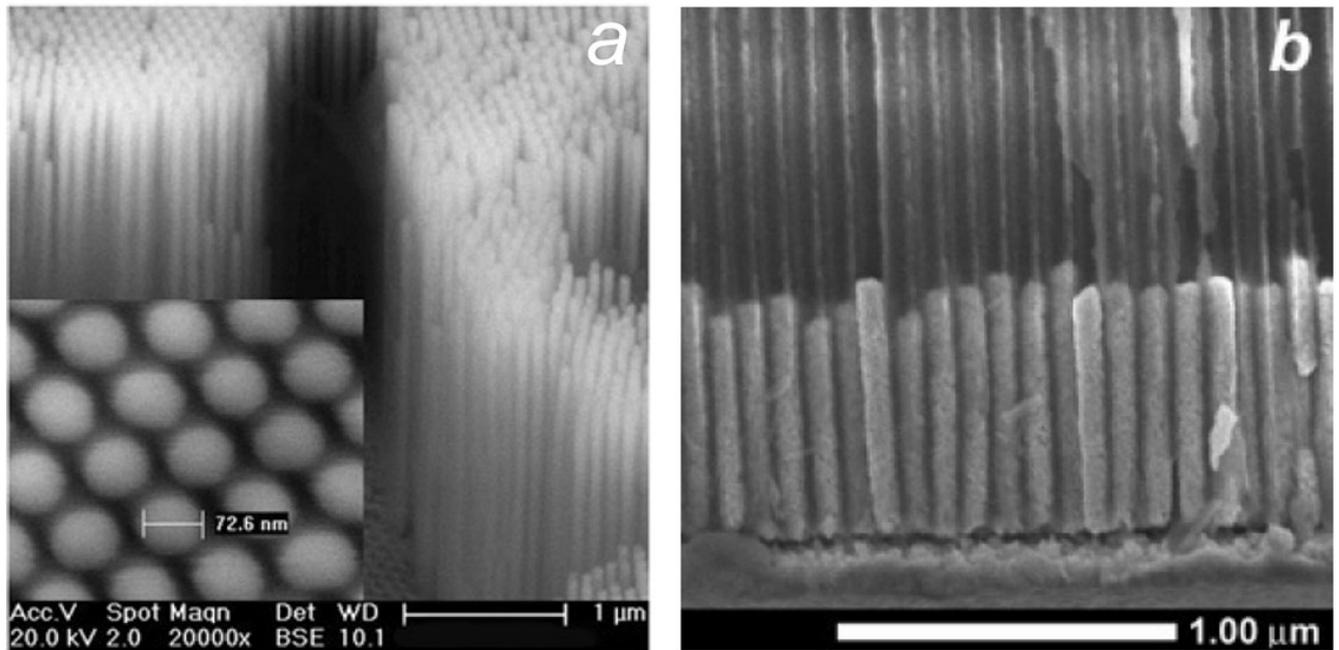


Рисунок 1.8 — Среды из проводов изготовленные с помощью нанопористых матриц. (a) Массив свободно стоящих нанопроводов [63]. (b) Нанопористая матрица  $Al_2O_3$  заполненная золотом [65].

ную самоорганизованную структуру [66] (Рисунок 1.7А) и легко контролируемые параметры изготовления [68; 73], что делает их идеальными для массового производства [69]. Основным недостатком этих матриц являются ограничения в изменении параметров пористых слоев (диаметр пор, глубина пористого слоя, шаг решетки). В целях повышения упорядоченности пор в  $Al_2O_3$ , изготовленных методом электрохимического травления, можно использовать шаблоны [74; 75].

Пористые матрицы на основе кремния (Si) изучаются уже длительное время [58]. Параметры  $por - Si$  можно варьировать в широком диапазоне без заметной потери структурного совершенства от нанопор [72] до микропор [60]. Другие материалы, в которых могут быть созданы нанопористые матрицы, это полупроводники  $A^{III}B^V$  [59; 60]. Использование различных ориентаций исходного полупроводникового кристалла, режимов травления и типа используемого электролита позволяет управлять параметрами пор, такими как направление распространения, глубина, размер и формы пор [59; 70]. Преимущество в использовании полупроводников  $A^{III}B^V$  по сравнению с Si и  $Al_2O_3$  лежит в том, что большинство полупроводников  $A^{III}B^V$  прямозонные [76], а некоторые прозрачны в видимом частотном диапазоне ( $GaP$  и  $AlGaP$ ) [77].

Альтернативой химическим методам изготовления нанопористых матриц является использование трековых мембран из различных диэлектриков (в основном полимеры) изготовленных с помощью ионных пучков [78]. Однако говорить об упорядоченности пор изготовленных таким методом не приходится.

Основным методом заполнения нанопористых матриц металлами это метод электрохимического осаждения металлов. Этот метод позволяет изготавливать массивы нанопроводов из золота и серебра в диэлектрических нанопористых матрицах, в том числе в  $Al_2O_3$  [65; 79–82] (см. Рис. 1.8b) и в полимерных матрицах на основе трековых мембран [83]. Ферромагнитные металлы могут быть также осаждены в каналы матриц на основе  $Al_2O_3$  [84–86] и *por – Si* [87]. Альтернативный способ заполнения нанопористых матриц металлами основан на использовании эффекта капиллярного проникновения жидкого металла в наноканалы [88].

### 1.1.3 Физические свойства сред из проводов

#### Среда из проводов для видимого диапазона длин волн

Среда из проводов для оптических частот может быть описана либо как бесконечная среда (видимые и ближний ИК диапазоны для металлических нанопроводов), либо как среда с пространственной дисперсией (металлические нанопровода в среднем ИК-диапазоне). Ниже приводятся физические эффекты в таких средах из проводов, которые перспективны для практического применения.

Определения состава веществ с помощью среды из проводов. Поверхностные плазмон-поляритоны возбуждаемые на поверхности раздела между благородным металлом и диэлектриком чрезвычайно чувствительны к незначительным отклонениям значения диэлектрической проницаемости. Данное свойство было использовано для создания «label-free» плазмонного биосенсора [89]. Однако, этой чувствительности недостаточно для определения небольших по размеру молекул различных химических примесей (менее чем 500 а.е.м.) и она работает только на небольшой глубине диэлектрического слоя прилегающего к поверхности. Использование поверхностного плазмона не даёт

спектральной перестройки частоты. Локализация поверхностных плазмонов в металлических наноструктурах позволила преодолеть два этих недостатка поверхностных плазмонов для использования их в биосенсорах [89] и привнесла новые функциональные свойства [90]. Однако, в работе [52] было показано, что недостаток в малой глубине чувствительности, так же относится и к сенсорам на основе локализованных плазмонов, и их чувствительность к изменению показателя преломления на порядок ниже по сравнению с биосенсором на основе поверхностных плазмонов. В работе [52] представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований массива свободно стоящих однонаправленных золотых нанопроводов ориентированных по нормали к стеклянной подложке. Такие массивы проявляют свойства в видимом диапазоне длин волн, как слой среды из проводов с подавленной пространственной дисперсией. Это было подтверждено исследованиями [91] оптических свойств массивов нанопроводов длиной 300–400 нм и диаметром 10–40 нм в случае, когда период меньше чем 100–170 нм. Такой массив, в видимом диапазоне, ведет себя как слой бесконечной среды, где нормальная составляющая тензора диэлектрической проницаемости отрицательна. Было показано, что такой слой поддерживает хорошо управляемый режим с сильной локализацией вблизи верхней границы интерфейса. Электромагнитное взаимодействие между нанопроводами связывает их плазмонные резонансы. Распространение волны в этом массиве можно описать с помощью модели эффективной среды. Вертикальная составляющая электрического поля является доминирующей, а отрицательная вертикальная составляющая диэлектрической проницаемости подразумевает разделение поля внутри среды из проводов. В результате этого, режим работы очень похож на распространение поверхностного плазмона в тонкой металлической пленке. Это обеспечивает очень высокую чувствительность к изменениям показателя преломления.

Сенсор [52] был реализован как проточная ячейка, где жидкость протекает через слой части массива свободно стоящих золотых проводов. На рисунке 1.9 схематически показано красным цветом распределения интенсивности и широкими стрелками - поток жидкости. Использовалась экспериментальная схема Кречмана.

Особенности спектров, когда среды из проводов используются для детектирования на наноуровне различных веществ, находятся в красном и ближнем

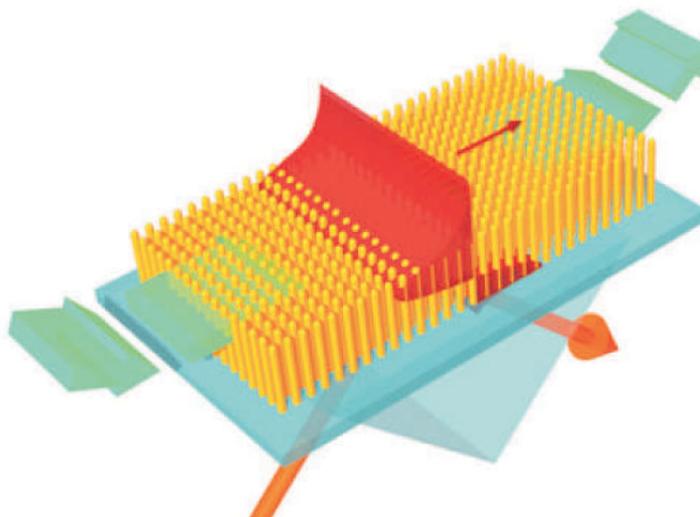


Рисунок 1.9 — Массив свободно-стоящих нанопроводов, изученный в работе [52], в котором возбуждаются затухающие волны. В результате полного внутреннего отражения свет ведет себя как в слое среды из проводов с гиперболической дисперсией. Интенсивность показана красным цветом. Поток жидкости через массив нанопроводов показан стрелками. Схема Кречмана.

ИК-диапазоне длин волн. Свойства волноводных мод такой среды из проводов в коротковолновой и в ближнем УФ части спектра не подходят для целей оптического детектирования [52].

Суперэмиссия. Среда из проводов может быть использована для резкого увеличения излучательной способности диполя, что можно называть суперэмиссией. Впервые, идея увеличения эмиссии за счет использования бесконечной среды предложена в работе [46]. Скорость излучения диполя, помещенного в среду с гиперболическими изочастотными поверхностями, резко повышается по сравнению с аналогичным диполем в свободном пространстве. Причиной этого эффекта является отсутствие ближних полей в непосредственной близости от излучателя, где электрические и магнитные поля будут находиться не в фазе и энергия поля будет сохраняться. В отличие от простой среды из проводов, все пространственные гармоники, производимые источником излучения, расположенного в этой среде из проводов являются распространяющимися и вносят свой вклад в излучение. Если источник находится в свободном пространстве вблизи границы с бесконечной средой, затухающие волны испускаемые источником проходят в эту среду и становятся распространяющимися. Излучение диполя, расположенного на диэлектрической подложке растет (по сравнению с тем же

диполем в отсутствие подложки) в связи с тем же эффектом. Тем не менее, для обычных диэлектрических сред с относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  данный эффект поддерживается только для пространственных частот<sup>2</sup>  $k_0 < q < k_0\sqrt{\varepsilon}$  ( $k_0$  – волновое число в свободном пространстве), в то время как для бесконечной среды из проводов это происходит для любого  $q > k_0$ . Эффект суперэмиссии обусловлен величиной потерь в среде и конечными размерами источника [92].

В работах [45; 93] похожая идея о суперэмиссии была сформулирована через термины увеличения фотонной плотности состояний. Усиление излучения было экспериментально продемонстрировано в видимом частотном диапазоне с помощью численного эксперимента. Бесконечная среда моделировалась в виде чередующихся металлических и диэлектрических нанослоев [45]. Предложенная модель, описывающая этот эффект в указанной работе ограничивается двумя факторами. Первый фактор это конечный период среды, а второй – сильная дисперсия электромагнитных волн в ней. На очень высоких пространственных частотах длина волны в материале становится меньше периода решетки, и дискретность материала делает приближение непрерывности бесконечной среды недостаточным. Второе ограничение является более важным. Во-первых, пространственная дисперсия в чередующихся слоеных наноструктурах весьма значительна в связи с наличием поверхностных плазмон-поляритонных волн, которые, очевидно, являются распространяющимися в материале с высокими значениями  $q$  [94]. На высоких пространственных частотах модель эффективной среды не работает для этих слоистых материалов. Во-вторых, частотная дисперсия эффективной диэлектрической проницаемости приводит к необходимости учитывать частотно-зависимые члены в выражениях для плотности энергии, в противном случае энергия электрического поля в бесконечной среде будет отрицательной. Более подробное описание этого факта можно найти в главе 1 работы [4]. Из этих рассуждений становится понятно, что теоретическая модель используемая в [45; 93] требует улучшения. Тем не менее, наличие пространственной дисперсии может только изменять точную форму изочастотных контуров и не отменяет наличие суперэмиссии. Это явление связано с бесконечным расширением изочастотных контуров в обратном пространстве. Это корректно отражено в указанных работах и, безусловно, подходит для среды из проводов

<sup>2</sup>Пространственная частота здесь совпадает с составляющей волнового вектора распространяющегося по касательной к поверхности среды.

с и без пространственной дисперсии. Вместо слоистой металл-диэлектрической структуры можно использовать массив выровненных металлических нанопроводов. Такие массивы существуют с периодами 10–20 нм, что пренебрежимо мало по сравнению с длиной волны в свободном пространстве, и это обеспечивает высокую точность при использовании модели эффективной среды.

#### Усиление приповерхностного поля над массивом металлических нанопроводов

Поверхностно усиленное рамановское рассеяние (SERS) и поверхностно усиленная флюоресценция (SEF) являются самыми сильными методами оптических исследований [95] электрических полей, исходящих от объекта исследования (субмикронных или нанометровых размеров). Это поле может быть еще более усилено по сравнению с падающим излучением. Это результат усиления рамановского излучения или флюоресценции из объекта исследования, которое затем переизлучается той же структурой, которая создает усиление локального поля. В схемах с поверхностно усиленным оптическим детектированием используемым для идентификации и определения положения молекул [95; 96] сильное усиление поля связано с локализацией на поверхности плазмонного резонанса. Это может быть достигнуто на масштабе в несколько нанометров на вершинах серебряных или золотых нанопроводов освещенных наклонно падающими волнами (см. работы [97–99]). Усиление поля происходит из-за двух эффектов – локализованного плазмонного резонанса нанопроводов (для поляризации света вдоль оси провода) и от квазистатического электрического поля на кончике иглы.

Так как свет, падающий наклонно на нанопровода, содержит также компоненту электрического поля, направленную вдоль оси проводов, усиление может происходить в промежутке между кончиками нанопроводов. Этот механизм был назван в работе [100] диполь-дипольным взаимодействием и представляет собой другой излучательный эффект от наноплазмонных антенн. В этом случае эффективная наноплазмонная антенна образована двумя смежными металлическими нанопроводами, которые возбуждаются в поперечном направлении, и усиление поля между двумя нанопроводами аналогично усилению в зазоре антенны линейной поляризации («диполь») или как в антенне-бабочке. Усиление поля происходит на частоте плазмонного резонанса для поперечной поляризации нанопроводов. Когда расстояние между металлическими нанопроводами становится малым (несколько нм), локальное поле в зазоре между ними может быть описано в терминах ре-

зонансного расщепления или в терминах туннельного перехода (электроны, ответственные за плазмонный резонанс нанопроводов туннелируют между двумя соседними нанопроводами). Более подробно об этом усилении можно прочесть в работах [101] и [102].

Существует частота при которой поле у поверхности металлических нанопроводов значительно повышается по сравнению с интенсивностью поля падающей волны. Усиление может достигать 15 раз [103].

#### **1.1.4 Перенос изображения с субволновым разрешением с помощью среды из проводов (эффект суперлинзы)**

Микроскопы на основе обыкновенной оптики из линз не могут обеспечить разрешение лучше чем  $\lambda/2$ , где  $\lambda$  длина волны. Это ограничение известно как дифракционный предел и не зависит от рабочей длины волны. Обычные линзы работают только с дальним полем, которое формируется путем распространения пространственных гармоник. Ближнее поле передается пространственными гармониками и затухает экспоненциально (это утверждение верно для всех природных материалов) в свободном пространстве. По этой причине, субволновые детали изображения в ближнем поле невозможно визуализировать используя обычные природные материалы. Ближнее поле в непосредственной близости от объекта может быть отсканировано, точка за точкой, с помощью ближнепольного зонда. Тем не менее, это сканирование довольно медленный процесс, и, таким образом иметь линзы, которые могут позволить визуализировать ближнее поле с разрешением преодолевающим дифракционный предел («супер-разрешением», «сверх-разрешение») было бы крайне полезно. В последние годы, несколько идей было выдвинуто с целью реализации визуализации с супер-разрешением в различных диапазонах длин волн. Эти идеи включают в себя идеальные линзы [104], суперлинзы и гиперлинзы (линзы, которые увеличивают (или уменьшают) латеральные размеры ближнего поля) с помощью которых можно восстанавливать ближнепольное изображение объекта в дальнем поле [13; 15; 44; 105], микроскопия на основе подавления спонтанного испускания флюоресценции (STED-микроскопия) [106].

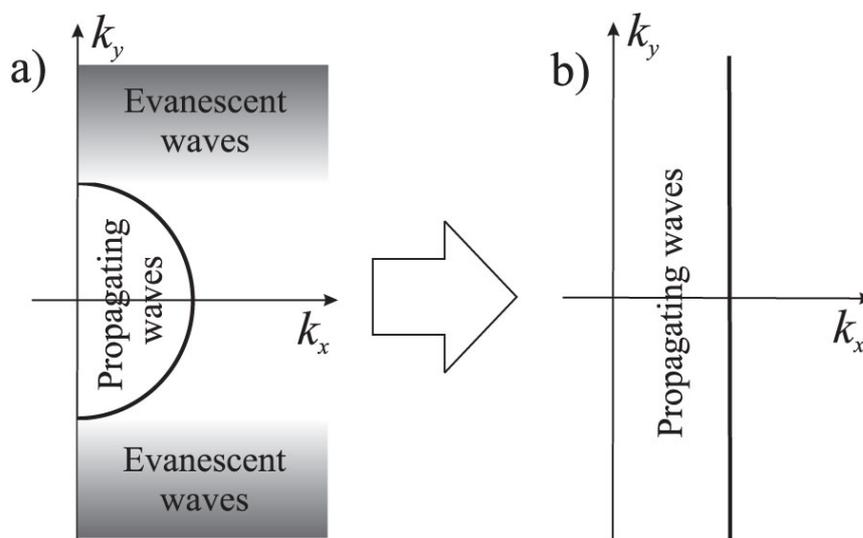


Рисунок 1.10 — (а) Изочастотные контуры в изотропном материале (т.е. в свободном пространстве). Для  $|k_y| > \omega/c$  пространственные гармоники соответствуют затухающим волнам (заштрихованная область). (б) Изочастотные контуры в материале с экстремальной оптической анизотропией. Все пространственные гармоники – распространяющиеся волны.

Передача ближнего поля. Среда из проводов с пространственной дисперсией аналогична среде с сильной анизотропией, когда осевая составляющая тензора диэлектрической проницаемости бесконечна, в то время как ортогональная компонента конечна. У материалов с предельной анизотропией есть замечательные свойства: все необыкновенные волны, поддерживаемые средой из проводов являются распространяющимися волнами (см. Рисунок 1.10). Таким образом, теоретически, можно передавать произвольное распределение поля с соответствующей поляризацией через такой материал без потери разрешения. Объективы, образованные слоями таких материалов, дают уникальную возможность для передачи ближнего поля с супер-разрешением. На передней границе материала – свободное пространство, р-поляризованные (поперечные магнитные) затухающие волны преобразуются в распространяющиеся ТЕМ-волн. Это преобразование предотвращает распад этих волн и сохраняет субволновую информацию. Распространяющиеся волны распространяются вдоль проводов через всю их толщину и воспроизводят изображение на задней поверхности суперлинзы. Это явление известно как *канализация* [22]. Этот режим особенно подходит для передачи изображений с супер-разрешением на значительные расстояния с точки зрения длины волны. Этот эффект не может быть достигнут при использовании других доступных методов визуализации.

Преимуществами таких суперлинз являются:

- Малые потери в проводках. Для режима канализации проводка достаточно толстые по сравнению со скин-слоем металла. В результате, электромагнитное поле с длинами волн, которые соответствуют терагерцовым частотам, проникает внутрь проводков слабо, а потери в основном связаны с матрицей (заполняющей средой), в которую проводка встроены.
- Малая чувствительность механизма визуализации к потерям (см. Главу 3 в [9]). Потери вызваны распадом волн, которые распространяются внутри материала, но коэффициент распада волн является одинаковым для всей области пространственного спектра. Это означает, что потери могут вызвать лишь деградацию интенсивности, но не будут изменять форму изображения. Это также подразумевает слабую чувствительность к потерям на рассеянии, вызванных малыми отклонениями от регулярности поверхности проводков.
- Малая чувствительность механизма визуализации к точному местоположению проводков в матрице, а также к вариациям их толщины и формы поперечного сечения (Глава 3 в [9]).

Два последних преимущества подразумевают также слабую чувствительность среды из проводков к допускам при их изготовлении. Это делает суперлинзы, работающие в режиме канализации, гораздо проще в изготовлении по сравнению с идеальной линзой и другими типами суперлинз, независимо от частотного диапазона.

В отличие от обычных и идеальных линз, суперлинзы в режиме канализации должны быть помещены в непосредственной близости от источника с целью захвата затухающих волн. Таким образом, важно убедиться, что объектив не искажает распределение поля источника в связи с возможными вредными отражениями от слоя материала. Для материалов с предельной анизотропией эти проблемы могут быть устранены за счет выбора толщины слоя материала так, чтобы суперлинза работала как резонатор Фабри-Перо. Толщина должна быть равна целому числу полуволн внутри заполняющей среды. Условие резонанса Фабри-Перо проверяется одновременно для всех углов падения, в том числе и для затухающих волн. Этот коллективный резонанс делает объектив из канализованной суперлинзы практически прозрачным для любой распространяющейся или затухающей волны на правильно выбранной частоте. Так как все волны

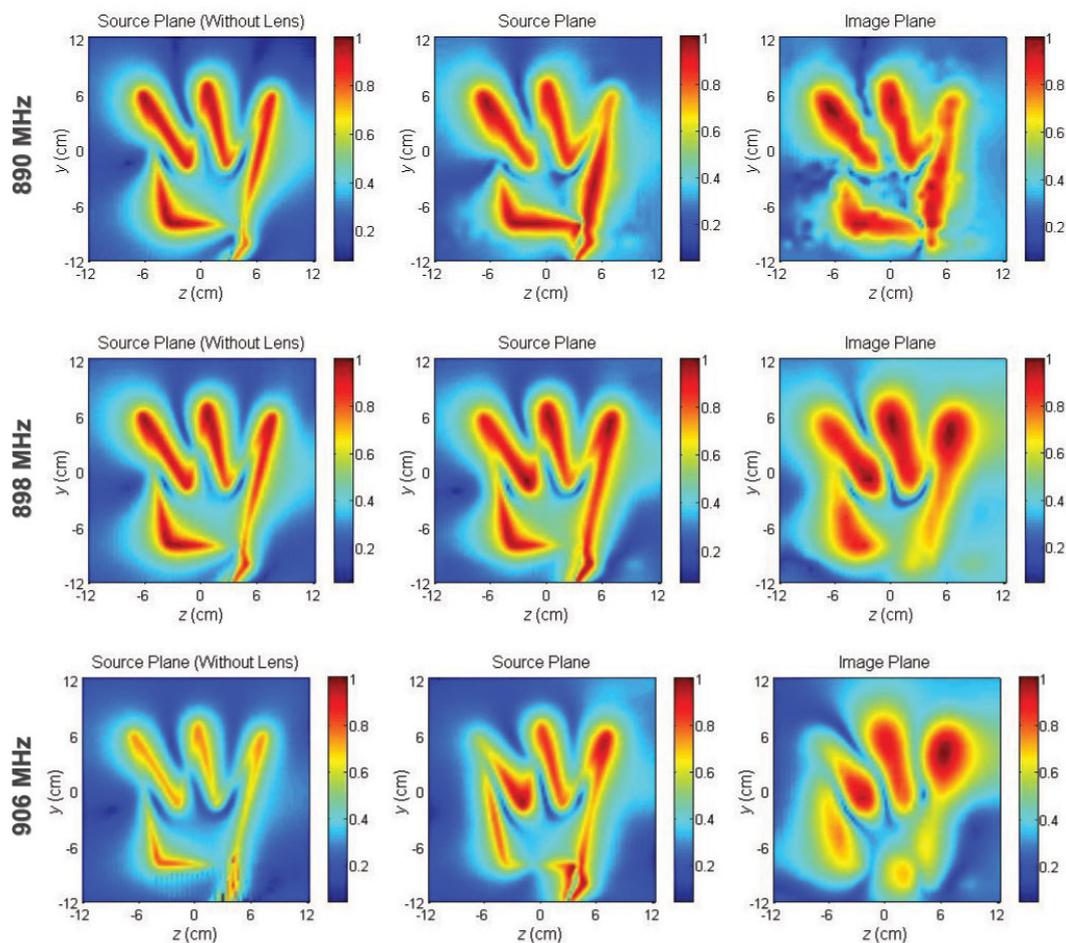


Рисунок 1.11 — Результаты ближнепольного сканирования плоскости источника (2 мм от верхней границы линзы) без (левая колонка) и с (правая колонка) линзой из среды из проводов на плоскости изображения (2 мм от нижней границы линзы) на частотах 890, 898 и 906 МГц, соответственно.

распространяются через слой с одинаковой фазовой скоростью, независимо от поперечной составляющей волнового вектора, оптическая длина слоя одинакова для всех углов падения.

Прототип суперлинзы из среды из проводов длиной 1 метр с периодом массива 1 см показан на рис. 1.1 (а). На фотографии изображен объектив, расположенный в безэховой камере вместе с установкой для ближнепольного сканирования. Объектив был разработан, чтобы работать на частотах около 150 МГц, которые соответствуют Фабри-Перо резонансу  $n$ -го порядка. Измерения проводились на частотах между 900 и 1050 МГц, соответствующим Фабри-Перо резонансам 6-го и 7-го порядка, соответственно. Антенна из проволоки в форме короны была размещена в качестве источника ближнего поля. Некоторые результаты сканирования ближнего поля показаны на рисунке 1.11.

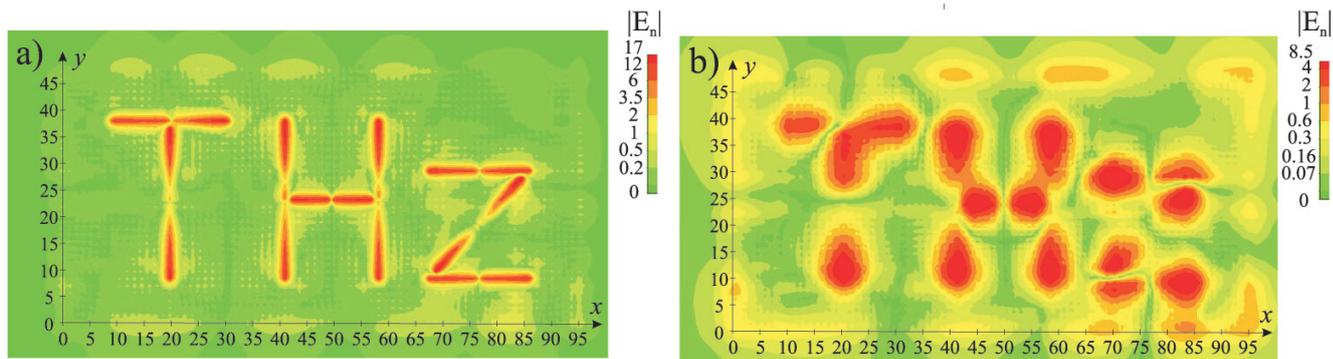


Рисунок 1.12 — Численное моделирование субволнового изображения на частоте 5 ТГц ( $\lambda = 60$  мкм) из работы [7]. Рассчитанное распределение нормальных компонент электрического поля (абсолютные значения): на верхней границе (a) и на нижней границе (b).

В инфракрасном диапазоне длин волн плазмонный отклик металла сильно ограничивает использование среды из проводов из-за большого значения члена  $i\xi k$  в (1.12). Это приводит к искажению изочастотных контуров. Другая проблема, связана с увеличением скин-слоя  $\delta$  в инфракрасном диапазоне длин волн. В работе [7] было показано, что предел разрешающей способности суперлинзы на основе среды из проводов, работающих в режиме канализации, составляет около  $4\delta$ . Таким образом, для субволнового разрешения нам необходимо  $4\delta \ll \lambda$ . В ближнем ИК и в видимой области спектра это условие не выполняется для природных материалов при нормальных условиях. Суперлинза на основе среды из проводов может работать в режиме канализации в диапазоне ТГц (серебряные микропровода) и среднем ИК диапазоне (серебряные нанопровода диаметром порядка 100 – 500 нм). Разрешение  $\lambda/10$  для оптически большого источника выполненного в виде букв «IR» было продемонстрировано на частоте 30 ТГц ( $\lambda = 10$  мкм) путем численного моделирования в работе [25]. Толщина суперлинзы была близка к длине волны в матрице (халькогенидное стекло). Аналогичные результаты приведены в [25] для суперлинзы из среды из проводов для ТГц. Некоторые расчеты из [25] воспроизведены на рис. 1.12.

Экспериментальная демонстрация субволновой передачи изображений массивом металлических нанопроводов в инфракрасном диапазоне была выполнена в работе [28]. Изготовленная линза состояла из однонаправленных золотых нанопроводов, с диаметром – 12 нм и шагом решетки – 25 нм, заполняющая среда –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 10 мкм. Рисунок 1.13 показывает ближнее поле снятое через СБОМ в плоскости источника и в плоскости изображения на длине волны

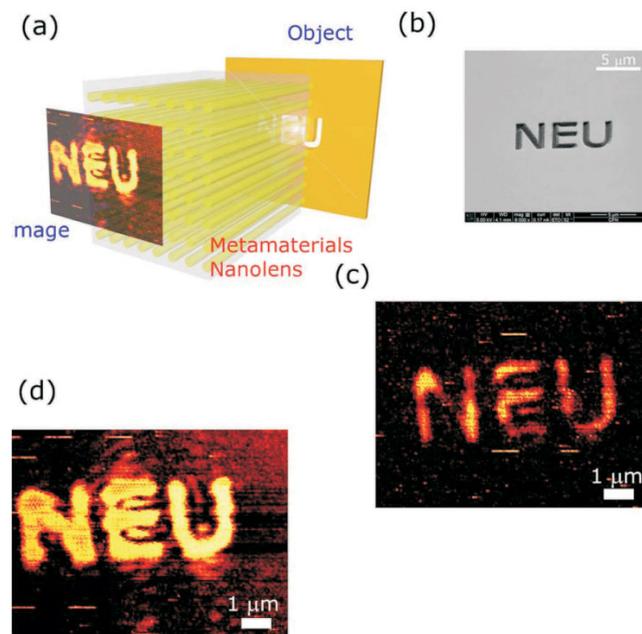


Рисунок 1.13 — (а) Изображение переданное с субволновым разрешением из среды из проводов на длине волны 1550 нм. «Линза» сформирована из нанопроводов, которые находятся в диэлектрической заполняющей среде, с большим соотношением длины провода к его диаметру. Этот объемный метаматериал детально передает субволновое изображение на большое расстояние (больше чем 6 длин волн  $\lambda$ ) (b) РЭМ изображение символов «NEU» вытравленных на слое золота толщиной 100 нм помощью сфокусированного ионного пучка. Буквы имеют размер 600 нм ( $0,4 \lambda$ ). (c) Изображение сделанное с помощью ближнепольной оптической сканирующей микроскопии (СБОМ) объекта-источника в ближнем поле на длине волны 1550 нм. (d) СБОМ изображение переданное с субволновым разрешением через массив нанопроводов. [28].

1550 нм. Хорошо видно, как субволновые детали изображения источника были переданы в плоскость изображения с разрешением  $\lambda/4$  на расстояние более чем в  $5\lambda$ .

Простая среда из проводов с оптической осью перпендикулярной границе раздела слоев позволяет работать в режиме канализации ближнеполевых изображений, формируемых компонентами электрического поля, падающего по нормали на границу раздела слоев. В такой системе будет отсутствовать поперечные электрические волны (s-поляризация). Слои из наклонных проводов изучены в работе [108]. Они позволяют совершать передачу компонент электрического по-

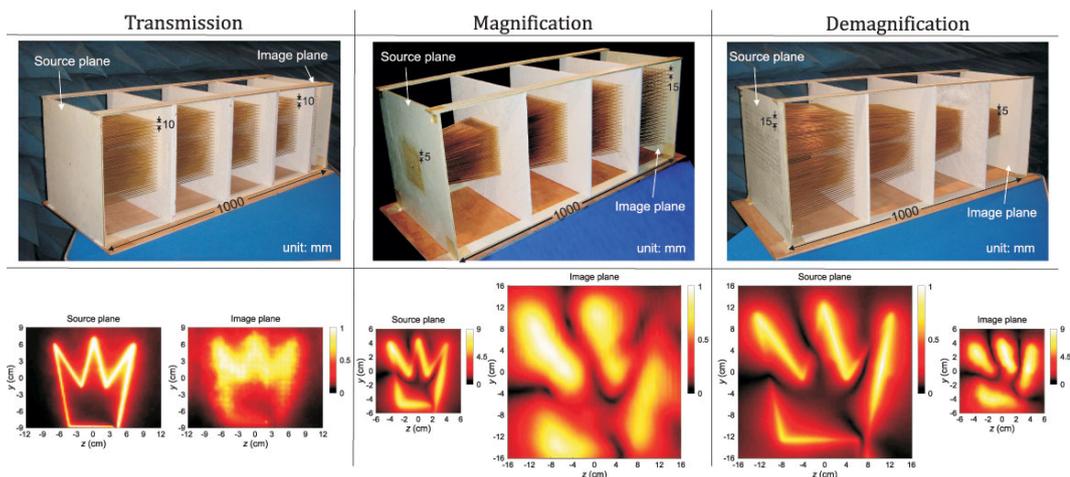


Рисунок 1.14 — Результаты эксперимента с расходящимся массивом латунных проводов, которые демонстрируют увеличения или уменьшение латеральных размеров поля из работы [107]. Показаны геометрия линзы и распределение ближнего поля источника и изображения. Частоты работы: для режима передачи – 150 МГц, для увеличения – 1047 МГц, для уменьшения поля – 455 МГц.

ля (параллельного проводам) в s-поляризации, если провода наклонены к плоскости падения.

Увеличение субволновых изображений. Изменение субволновых изображений, увеличение или уменьшение, могут быть выполнены с помощью сужающийся или расходящихся массивов проводов. Небольшое постепенное изменение расстояния между проводами от передней границе к задней границе не разрушает режим канализации. Таким образом, можно увеличить детали субволновых изображений, а также наоборот, уменьшить, чтобы сфокусировать изображение в субволновое пятно. Численное моделирование конической версии суперлинзы из длинных 1-метровых проводов, описанных в предыдущем разделе, было выполнено в работе [24]. Эта структура продемонстрировала трехкратное увеличение источника сложной формы (буква «М»). Экспериментальное подтверждение результатов для таких суперлинз было представлено в работах [107; 109]. На рисунке 1.14 показана фотография экспериментальной установки. Сравнивая распределение измеряемой интенсивности поля на рис. 1.14 можно оценить разрешение в изображении как  $\lambda/30$  и 3-кратное увеличение объекта. Результаты представлены в реальном масштабе.

Увеличительные суперлинзы, как ожидается, найдут непосредственное применение в микроскопии ближнего поля как трансформаторы ближней и даль-

ней зоны [13; 15; 44; 105], так как они могут разрешить распределения полей субволнового изображения с деталями размером больше, чем длины волн. Полученные изображения могут быть обработаны с использованием обычных методов визуализации. Кроме того, конические линзы могут быть использованы для уменьшения изображений (см. Рис. 1.14). Уменьшительные линзы могут позволить создавать сложные распределения ближнего поля из увеличенных копий, созданных в дальнем поле. Конические линзы из среды из проводов, особенно для терагерцового диапазона, можно рассматривать как упорядоченные световоды [26; 110].

Перенос изображения в среде из проводов. Для ближнего и ИК диапазонов частот пространственная дисперсия в среде из проводов подавляется и среда становится бесконечной средой. Среда из проводов из серебра или золота могут вести себя как бесконечные среды в видимом диапазоне длин волн, когда их период намного меньше, чем длина волны, а диаметр проволоки меньше, чем глубина скин-слоя.

Отрицательный показатель преломления для всех углов падения ведет к плоской фокусировке расходящихся волны и, следовательно, к визуализации. Это было предсказано в работе [43]. Этот эффект был изучен теоретически в работе [27] для слоя серебряных нанопроводов. Отрицательный показатель преломления такого слоя был экспериментально подтвержден в работе [111]. В этих работах показана применимость модели бесконечной диэлектрической среды к среде из нанопроводов, работающих в видимом диапазоне длин волн. Стоит обратить внимание, что вряд ли будет полезно использовать слои нанопроводов для визуализации в дальней зоне.

Однако, в работе [43] отмечено, визуализация в ближнем поле становится возможной при расстоянии от объекта равном произведению показателя преломления объекта на длину волны ( $n \cdot \lambda$ ), так же, было предложено использовать двойные слои диэлектрических и магнитных бесконечных сред для этой цели. Тем не менее, в работе [112] было предсказано перенос субволнового изображения р-поляризованных волн при использовании только одного слоя бесконечной диэлектрической среды. Физический механизм этого резонансного эффекта не был объяснен в этой работе. Это связано с возбуждением на поверхностях плазмонов-поляритонов на двух интерфейсах, что приводит к субволновой визуализации в слое изотропной плазмы [104]. Этот факт так же нашел экспе-

риментальное подтверждение при использовании нанослоя серебра между двух диэлектрических слоев [113; 114].

Субволновой перенос изображения в массиве металлических нанопроводов в о  
 В видимом диапазоне длин волн можно достичь субволновую визуализацию используя массив металлических нанопроводов (см. работу [115] и рис. 1.15). Эта возможность основана на возбуждении поверхностных плазмон-поляритонов в массиве металлических нанопроводов с возможностью нанометрового масштабирования по длине и сечению. Основные различия в структуре, показаны на рисунке 1.15. В суперлинзе из среды из проводов наблюдается отсутствие электромагнитных волн распространяющихся между проводами. Субволновое изображение передается с помощью плазмонов-поляритонов, т.е. поле сосредоточено внутри нанопроводов и на их поверхностях. Этот механизм визуализации является сильно резонансным, и этот резонанс соответствует мультипольной поляризации высокого порядка для нанопроводов. Точечный диполь расположен около конца нанопровода, как это показано на рис. 1.15, возбуждает только конкретный нанопровод и практически не взаимодействует с более далекими соседями. «Горячая точка» генерируется на противоположном конце нанопровода и представляет собой изображение диполя. В отличие от субволнового изображений формируемого суперлинзой из среды из проводов, задняя граница суперлинзы не излучает распространяющихся волн.

Как можно видеть на рис. 1.15, этот механизм соответствует сверхразрешению на субволновом (70 нм, что соответствует  $\lambda/7$ ) расстоянии от суперлинзы. Эта дистанция между изображением и объектом. Это расстояние относится к ближнему полю, и следовательно, структура не может быть рассмотрена как суперлинза. В работе [116] аналогичный режим был изучен с помощью численного моделирования и экспериментально проверен для нанопроводов длиной 540 нм, диаметром  $2r = 50$  нм, периодом 100 нм и на длине волны  $\lambda = 590$  нм с заполняющей средой с показателем преломления 1,61. Нанопровода возбуждались квантовыми точками, которые располагались на одном из концов проводов, и передавали энергию квантовым точкам, которые располагались на противоположном конце нанопровода. Для этой структуры, предел пространственного разрешения оказался равным периоду массива из нанопроводов ( $a = 0,27\lambda_m$ , где  $\lambda_m = 590/1.61 = 362$  нм длина волны в заполняющей среде). Эта оцен-

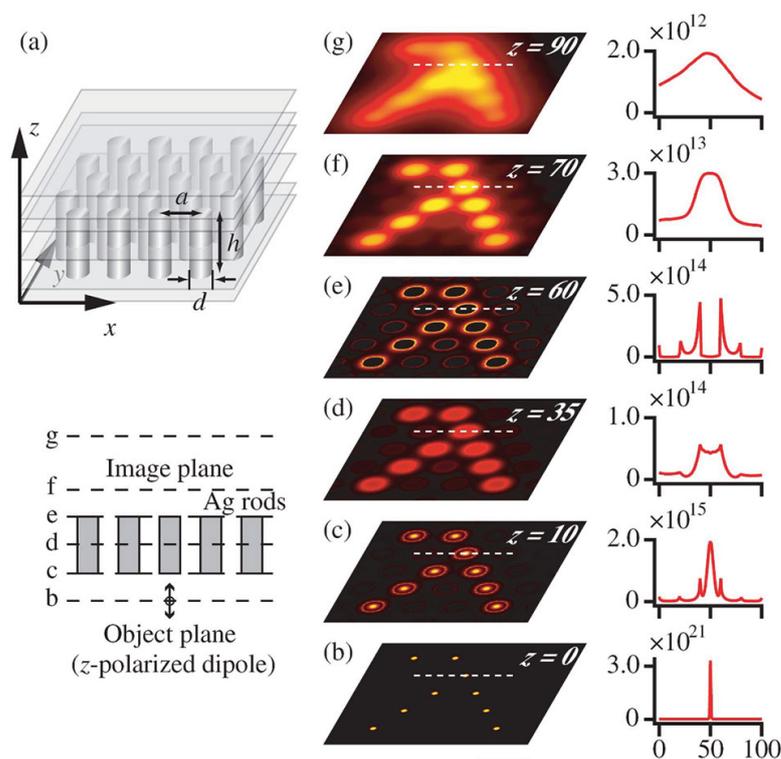


Рисунок 1.15 — Переданное с помощью среды из металлических нанопроводов субволновое плазмонное изображение символа « $\lambda$ » [115]. (a) Модель среды из металлических нанопроводов, которая сделана из гексагонально упакованного массива серебряных нанопроводов диаметром 20 нм, длиной 50 нм и шагом 40 нм, соответственно. (b)–(g) Процесс распространения поля при прохождении изображения сквозь массив нанопроводов, полученное с помощью численного метода конечных разностей во временной области (FDTD).

ка согласуется с экспериментальными данными, где предел пространственного разрешения оказался точно равен периоду структуры.

Для достижения наилучшего разрешения, используя простую среду из нанопроводов, необходимо уменьшать диаметр провода, длину и их шаг. Подробное численное моделирование в работе [117] показало, что оптимальные геометрические параметры для массива серебра нанопроводов, реализующих перенос субволнового изображения с разрешением  $\lambda/12$  соответствуют длине проводов 90 нм на длине волны 488 нм (нанопровода находятся в свободном пространстве). Показано, что в этом случае, взаимодействие между нанопроводами является значительным и приводит к коллективному плазмонному резонансу, который можно интерпретировать как Фабри-Перо резонанс слоя нанопроводов. Тем не менее, хорошее субволновое изображений достигается только на рассто-

янии  $0,18\lambda$ , этот факт также не позволяет причислить эту структуру к классу суперлинз.

Важный шаг в разработке плазмонной структуры из нанопроводов для передачи субволновых изображений был сделан в теоретических работах [21] и [118]. Многослойный массив нанопроводов, который показан на рисунке 1.3а), изучался в работе [21]. Здесь перенос изображения точечного источника выполняется по цепи плазмонных нанопроводов с помощью собственных мод. Собственные моды слабо зависят от взаимодействия между соседними цепями, так как поле сконцентрировано на поверхности нанопроводов, а особенно, между концами смежных проводов. Эти собственные моды существуют на нескольких частотах, что приводит в субволновой визуализации на нескольких длинах волн («цветное изображение»). Длина такой цепи может быть порядка  $\lambda/2$ . Такая толщина слоя нанопроводов уже позволяет рассматривать эту структуры как суперлинзу. Конический вариант структуры, показанный на Рисунке 1.3(а), может быть использован для увеличения деталей субволнового изображения. Поскольку расходимость нанопроводов достаточно мала, практически важно, что увеличение может быть достигнуто в конической структуре с 8–10 слоями в каждой цепочке.

На первый взгляд, эти увеличительные суперлинзы, которые будут работать на нескольких частотах в диапазоне видимых длин волн, проложили путь к новому классу оптических микроскопов, способных работать с разрешением характерным для ближнепольной оптической микроскопии. Тем не менее, надо быть осторожными в этих ожиданиях, так как у плазмонных суперлинз существуют недостатки. Во-первых, они очень чувствительны к наличию потерь, что может привести к искажениям в фазе и амплитуде на получаемом изображении из-за деструктивного взаимодействия между соседними нанослоями. Данный фактор вводит ограничение на число слоев (максимум 3) в каждой наноцепи и возможная расходимость нанопроводов даст очень малое увеличение. В этом случае толщина суперлинзы не превысит  $\lambda/2$ . Для преодоления данного недостатка предложен экзотический дизайн такой структуры (моделируется в работе [118]). Однако, возможность реального существования такой суперлинзы остается неясной [119]. Во-вторых, структура сильно резонансная, т.е. существует очень узкая полоса для каждого плазмонного резонанса. Это влечет сильную чувствительность к допускам при изготовлении. В-третьих, механизм визуализации

зации похож на субволновой телеграф, впервые упоминавшийся в работе [104]. Ближнее поле точечных источников, расположенных на концах нанопровода, передается на задние концы, как будто нанопровод является телеграфным кабелем. Это может привести к невозможности передачи определенных конфигураций распределений поля источников в плоскости изображения. Например, если объект сформирован из точечных источников, расположенных вдали от осей нанопроводов, то они будут не отображены вообще. Этот недостаток, плазмонных суперлинз численно моделировался и был рассмотрен в работах [117; 120].

## 1.2 Электрохимическое формирование пористых наноструктур в полупроводниках

Несмотря на более чем шестидесятилетнюю историю изучения электрохимического порообразования сначала в кремнии, а затем в соединениях  $A^{III}B^V$ , SiC и  $A^{II}B^{VI}$  природа этого необычного самоорганизующегося процесса не нашла пока общепринятого непротиворечивого объяснения. Отсутствие теоретических представлений тормозит развитие прикладных исследований, т.к. направления поиска остаются неопределенными и поэтому в существующих работах по изготовлению нанопористых матриц на основе алмазоподобных кристаллов часто не удается получить воспроизводимый результат. Хотя пористые материалы и структуры уже находят широкое практическое применение (см. раздел 1.1.2), однако до сих пор не появилось достаточно обоснованной теоретической модели, непротиворечиво описывающей электрофизические и химические механизмы анодных реакций, приводящих к зарождению и прорастанию пор при контакте полупроводника, с различными, по анионному составу, и составу растворителя электролиту. Наиболее детальные и систематические исследования электрохимического порообразования в кристаллах  $A^{III}B^V$  проводятся в настоящее время в Германии группой, возглавляемой Фёллем [60]. Этой группой авторов активно разрабатывается так называемая «current-burst» модель анодного процесса, позволяющая предложить интерпретацию наблюдаемым в режимах порообразования осцилляциям тока (напряжения). Основным постулатом этой модели является предположение о чередовании в процессе прорастания поры

двух стадий - быстрой электрохимической сопровождающейся протеканием тока и более медленной, химической, в течение которой направленного движения заряженных частиц вдоль канала поры не происходит. Абстрагируясь от конкретных химических механизмов взаимодействия, авторы предполагают, что первая стадия процесса связана с электрическим пробоем пленки диэлектрической фазы, пассивировавшей до этого поверхность полупроводника на дне поры, и последующим электрохимическим окислением кристалла с образованием нового, более толстого пассивирующего слоя. На следующей стадии сформировавшийся слой химически разрушается (травится) в контакте с электролитом до момента возникновения очередного пробоя (current-burst). Однако, эта модель не позволяет объяснить все многообразие полученных экспериментальных результатов, и предсказывать характер развития пор и основные их характеристики (направление развития поры, диаметр поры и т.д.).

### 1.3 Заполнение диэлектрических матриц ( $Al_2O_3$ ) металлами

Электрохимическое осаждение металлов в каналы нанопористых матриц АОА может быть реализовано путём осаждения металлов из различных растворов электролитов на проводящее дно поры. Этот процесс сильно проблематичен для нанопористых матриц АОА, так как на дне поры имеется довольно толстый [121] (до нескольких десятков нанометров) барьерный слой из  $Al_2O_3$ , который является очень хорошим диэлектриком и отделяет электролит с ионами металлов от алюминия. Поэтому хорошие результаты по электроосаждению могут быть достигнуты только при использовании пористых оксидных плёнок алюминия либо вовсе без барьерного слоя, либо со слоем одинаковой и минимальной толщины. Несмотря на это, использование пористых пленок АОА в качестве шаблона позволяет выращивать в его порах металлические нанопровода, которые обладают высокой степенью регулярности и однородности по диаметру, длине и чётко ориентированы в одном направлении.

В настоящее время в литературе описано несколько способов электрохимического заполнения нанопористых матриц АОА - это заполнение отделённой нанопористой плёнки из оксида алюминия, нанопористой матрицы на поверхно-

сти подложки из алюминия и нанопористой матрицы с дополнительным слоем металла, напыленного на подложку.

### 1.3.1 Типы пленок анодированного оксида алюминия

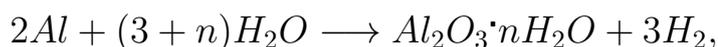
Все плёнки АОА принято разделять на два класса: барьерные и пористые. В первом случае оксид алюминия покрывает плотным слоем поверхность анодируемого металла. Во втором случае в структуре АОА имеется большое количество каналов. Вследствие высокого удельного сопротивления плёнок ( $10^{12} - 10^{13}$  Ом·см) задача получения слоёв АОА большой толщины (порядка десятков микрометров) электрохимическим методом содержит в себе значительные трудности. Предельная толщина пористой плёнки при этом будет значительно больше (100 мкм и более) по сравнению с максимальной толщиной плёнок барьерного типа вследствие её большей проницаемости для раствора электролита, хотя при увеличении толщины такой пленки теряется упорядоченность наноканалов.

Образование того или иного класса плёнок оксида алюминия в процессе электрохимического анодирования зависит, главным образом, от способности электролита растворять образующийся на поверхности алюминия оксид, то есть способности анионов электролита встраиваться в анодную пленку. Так, синтез барьерных плёнок осуществляется в растворах слабых неорганических и органических кислот, практически не растворяющих АОА, например, в борной  $H_3BO_3$ , винной  $C_4H_6O_6$  или лимонной  $C_6H_8O_7$ . Получение пористых слоёв обычно проводится с использованием электролитов, частично растворяющих образующийся оксид алюминия. В качестве таких электролитов широкое распространение получили водные растворы таких кислот, как фосфорная  $H_3PO_4$  [122–124], серная  $H_2SO_4$  [125] и щавелевая  $H_2C_2O_4$  [67; 126].

### 1.3.2 Синтез пористых плёнок анодированного оксида алюминия

Механизм образования пористого оксида обычно рассматривается на основе кинетики гальваностатического и потенциостатического окисления. На ранней стадии роста АОА на зависимостях напряжения от времени при гальваностатическом анодировании (плотности тока от времени при потенциостатическом режиме) принято выделять три характерных участка, связанных с определёнными стадиями формирования пористого слоя. На первом участке происходит быстрый рост напряжения (падение плотности тока), обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя. Стадия завершается достижением максимально возможной при данных условиях толщины барьерного слоя, соответствующей максимуму напряжения (минимуму плотности тока) на временной диаграмме. Далее, на второй стадии, происходит спад напряжения (рост плотности тока), происходящий вследствие зарождения пор в барьерной плёнке. Третья стадия характеризуется практически постоянным во времени значением напряжения. На этой стадии происходит рост пористой части плёнки, тогда как толщина барьерного слоя остаётся практически постоянной. Следует отметить, что в установившемся гальваностатическом режиме при длительном анодировании происходит рост напряжения, обусловленный увеличением толщины пористой плёнки.

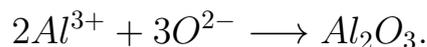
Чтобы иметь представление о химических процессах, идущих во время порообразования в оксиде алюминия, необходимо отметить реакции, протекающие на интерфейсах, разделяющих электролит, алюминий и барьерный слой при приложении напряжения. Полная реакция электрохимического превращения алюминия в оксид может быть записана следующим образом:



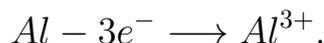
где  $n$  принимает значения от 0 до 3 и представляет собой степень гидратации оксида.

Приведенная реакция является суммарной для всех отдельных реакций на каждом электроде. Реакции на аноде происходят на границах раздела *металл/оксид* и *оксид/электролит*. На первой границе анионы кислорода, поступающие из

электролита, реагируют с металлом:



Катионы алюминия генерируются на аноде при электрохимическом окислении алюминия по реакции:



На границе раздела  $Al_2O_3$ /электролит катионы алюминия,двигающиеся от поверхности алюминия через барьерный оксидный слой, реагируют с водой:



На катоде происходит выделение водорода по реакции:



В большинстве случаев процесс изготовления пористого оксида алюминия состоит из следующих основных стадий: термический отжиг, полировка поверхности и собственно процесс электролиза [124–126]. Выдержка при температуре 450-600  $C^\circ$  в течение 1–20 часов необходима для рекристаллизации исходного алюминия, от которого существенно зависит дефектность оксидной плёнки, а также для снятия внутренних напряжений. Полировка поверхности (также для снижения дефектности получаемого  $Al_2O_3$ ) осуществляется либо механически с помощью алмазных паст различной дисперсности, либо химическим и электрохимическим путём [123].

В качестве дополнительной подготовки поверхности может служить индентирование алюминиевой пластины регулярной решёткой, например, из  $SiC$ ,  $SiN$  [66; 67; 126]. Другие методы индентирования, такие как литография с использованием сфокусированного ионного пучка [127; 128] или с помощью нанесения фоторезиста [129], интерференционная/голографическая литография (использование эффекта лазерной интерференции) [130; 131] нанесения шаблона через покрытие поверхности самоупорядочивающимися наносферами (затем происходит либо литографическая засветка [132], либо механическое вдавливание [133]) или осаждение алюминия через шаблон являются очень дорогими,

сложными в технологическом плане и затрачивают больше времени на изготовление макрообъемов материала. С другой стороны, использование этих методов позволяет создавать пористые матрицы АОА практически с любыми параметрами пор, в том числе различной геометрии [134].

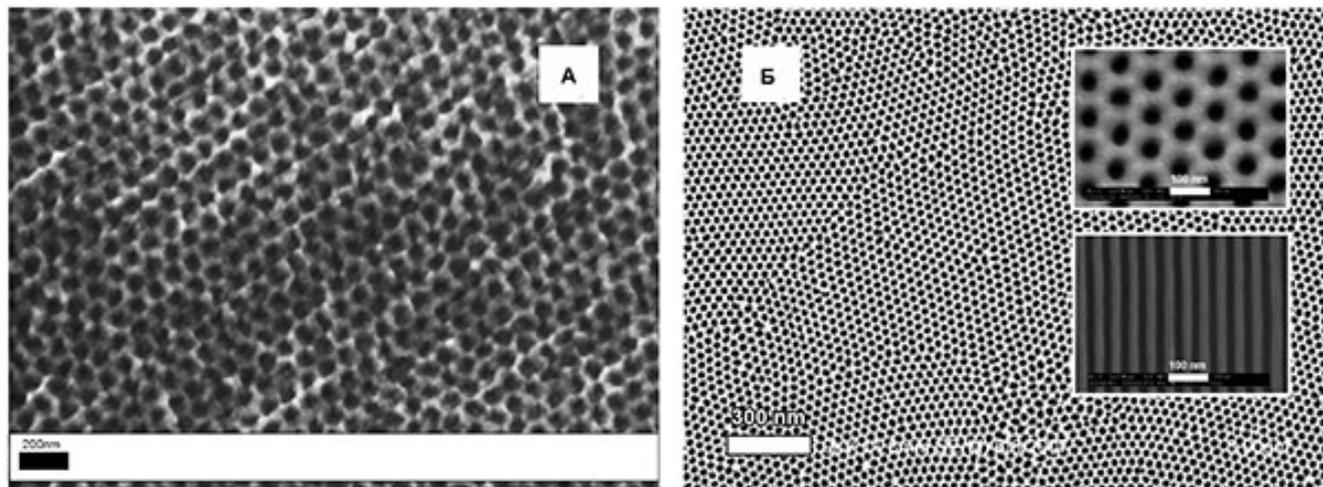


Рисунок 1.16 — РЭМ изображения (А) поверхности АОА выращенного на *Al* до удаления первой пленки АОА, и (Б) поверхности пленки АОА после двухстадийного анодирования (врезки: крупным планом поверхность пор и скол пористой пленки АОА). Анодирование проводилось в 0,3 М щавелевой кислоты, при 40 В и 15  $C^\circ$  (длительность процесса 24 часа) [135].

Без предварительного индентирования поверхности, процесс зарождения пор при порообразовании во время анодирования алюминия носит случайный характер. Типичный пример фотографии поверхности пористой пленки АОА выполненной методом РЭМ представлен на рисунке 1.16А. Во время этого процесса наблюдается объединение или прекращение развития каналов пор, в результате чего развивается плохая структура пористой пленки АОА (наблюдается большой разброс в диаметре пор, расстоянии между порами и упорядоченности). Все эти параметры крайне важны при последующем создании гиперболических сред [8; 91; 111]. Для решения этой проблемы было предложено индентировать поверхность не только регулярными решетками [66; 67; 126] (процесс не только довольно сложен технологически, но и дорог и затратен по времени), но и использовать так называемое двухстадийное анодирование. Двухстадийное анодирование было предложено и продемонстрировано в 1995 году группой под руководством Масуда [134]. Суть такого приёма заключается в следующем. Сначала происходит рост пористой плёнки по технологии, описанной ранее. Затем

с помощью простого химического травления удаляется пористая пленка с поверхности алюминия (используется 5% раствор  $H_3PO_4$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , к этому раствору может быть добавлено 2,5%  $CrO_3$ ). В результате, на поверхности остаются сферические углубления, оставшиеся от формировавшихся пор (см. рисунок 1.17). После этого процесс анодирования повторяется (может быть использован другой электролит и другие параметры тока). Схематически этот процесс представлен на рисунке 1.17. В итоге, мы получаем практически идеальную структуру пористой пленки АОА, в которой наблюдается низкая дисперсия пор по размеру, высокая степень упорядоченности и практически идеальная плотная упаковка. На рисунке 1.16Б приведена СЭМ-фотография поверхности пористой пленки АОА после двухстадийного процесса анодирования.



Рисунок 1.17 — Схематическое изображение двухстадийного процесса анодирования  $Al$ . Слева направо: плёнка АОА после первой стадии анодирования; удаление пористой плёнки; плёнка АОА после второй стадии анодирования [135].

### 1.3.3 Электрохимическое осаждение металлов

Электрохимическое осаждение является одним из наиболее гибких и экономически эффективных технологических процессов в цикле создания металлических слоев на проводящей электрический ток поверхности. Большое преимущество электрохимического осаждения перед напылением состоит в гораздо большей скорости процесса, которая легко регулируется изменением тока. Как любой электрохимический процесс, катодное осаждение подчиняется основным принципам электрохимической кинетики, основанным на законах Фарадея и Фика, а также теории последовательных и параллельных реакций. Суть процесса осаждения состоит в восстановлении на поверхности катода катионов металлов, содержащихся в растворе электролита.

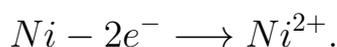
Рассмотрим процесс осаждения металлической пленки никеля ( $Ni$ ) из электролита на основе хлорида никеля (II)  $NiCl_2$ . В процессе электролиза катионы  $Ni^{2+}$  восстанавливаются на катоде по реакции:



Аналогично, отдающие свои заряды отрицательно заряженные анионы  $Cl^-$  — окисляются на аноде:

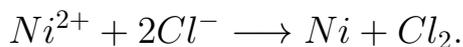


Помимо того, на аноде в случае использования электрода из никеля возможен процесс ионизации материала электрода:



В этом случае материал электрода принимает участие в электрохимической реакции.

Суммарное уравнение реакций для катодной и анодной области:



Как правило, катодные покрытия являются проводящими, поэтому процесс осаждения может продолжаться сколь угодно долго, пока в растворе есть ионы соответствующего металла, и через электрохимическую цепь протекает ток. Основными параметрами катодного процесса, определяющими структуру и свойства катодных покрытий, являются плотность тока, напряжение, температура, длительность электролиза, условия перемешивания и состав раствора. На качество осаждаемых покрытий оказывает существенное влияние подготовка поверхности катода и электрофизические свойства электролита. Кроме того, при катодном осаждении всегда имеется высокая вероятность параллельного с основной реакцией процесса восстановления водорода и встраивание его в состав плёнок. Последнее приводит к охрупчиванию покрытий, образованию в них пор и другим нежелательным последствиям.

Толщину осаждаемого покрытия определяют на основании закона Фарадея по формуле:

$$h = \frac{V_m BT}{zF} jt,$$

где  $V_m$  - объем одного моля металла,  $BT$  - выход металла по току,  $z$  - валентность атома (иона),  $F$  - постоянная Фарадея,  $j$  - плотность тока,  $t$  - время.

Из приведённой формулы следует, что скорость осаждения прямо пропорциональна плотности тока. Таким образом, для получения равномерных по толщине покрытий необходимо обеспечить равномерный токоподвод ко всей поверхности осаждения. В первую очередь равномерность связана с характером распределения электрического поля в электролизере. Это является следствием закона Ома:

$$j = \sigma E$$

где  $E$  – напряженность электрического поля,  $\sigma$  – электропроводность электролита.

Если два участка поверхности катода находятся на разном расстоянии от анода, то плотность тока на них будет различной. Повышения равномерности скорости осаждения добиваются различными способами, которые подразумевают нахождение оптимальных проводимости и концентрации электролита, формы электродов и электролизеров. Например, часто в конструкции электрохимических ванн включают специальные экраны и перфорированные перегородки.

### 1.3.4 Осаждение в отделённую нанопористую плёнку АОА

Для обхода проблемы наличия барьерного слоя на дне пор в нанопористой пленке АОА можно использовать метод, предложенный в статье [136]. Сначала на алюминиевой подложке получают плёнку АОА, затем растворяют алюминий (для селективного удаления  $Al$  можно использовать водные растворы  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2 : HCl$  или  $SnCl_4$  при комнатной температуре), после этого растворяют барьерный слой, получая, таким образом, плёнку со сквозными каналами (используют обычно  $H_3PO_4$ ). На поверхность плёнки с помощью напыления наносят тонкий слой металла, который впоследствии будет использоваться в качестве катода. Затем получившийся образец помещают в электрохимическую ячейку для дальнейшего заполнения пор металлом. Схематически такой эксперимент представлен на рисунке 1.18.



Рисунок 1.18 — Изготовление металлических нанопроводов с использованием отделенной нанопористой пленки АОА. **А** - удаление подложки *Al* (алюминий может быть селективно удален с помощью водных растворов  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2 : HCl$  или  $SnCl_4$  при комнатной температуре). **Б** - удаление барьерного слоя с помощью  $\sim 5\%$  раствора  $H_3PO_4$  при  $35\text{ }^\circ C$ . **В** - металлизация. **Г** - заполнение металлом [135].

Использование отделённой пористой пленки АОА позволяет существенно увеличивать диаметр пор, так как имеется возможность их "растравливать". Это, в свою очередь, обеспечивает большую гибкость в управлении диаметром металлических нанопроводов, что важно для изучения свойств гиперболических сред [8]. Такие отделённые пленки АОА устойчивы к термической обработке (вплоть до  $\sim 400\text{ }^\circ C$ ), что позволяет проводить рекристаллизацию металла внутри пор (выше этой температуры пленка разрушается из-за различных коэффициентов температурного расширения металлов и  $Al_2O_3$ ). Кроме того, поскольку очень трудно изготовить толстые слои нанопористой плёнки АОА с малым диаметром пор, этот метод не подходит для создания нанопроводов диаметром менее 20 нм [136].

### 1.3.5 Осаждение в нанопористую плёнку АОА на подложке из *Al*

Барьерный слой является диэлектриком, но при использовании пленок АОА с тонким барьерным слоем и особых параметров электрохимического осаждения металлов можно добиться заполнения пор металлами. Уменьшить толщину барьерного слоя (но не удалить его совсем, так как полное удаление барьерного слоя нарушит структурное совершенство пористой пленки АОА) можно с помощью процесса постанодизации, заключающегося в химическом подтравливании пористой плёнки  $Al_2O_3$ . Схематически процесс показан на рисун-

ке 1.19. Также барьерный слой можно уменьшить путём снижения плотности тока до  $1 \text{ мА/см}^2$  при формировании плёнки АОА.

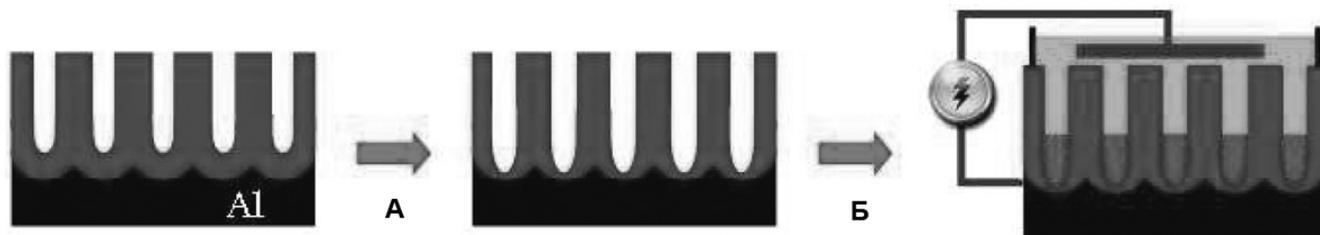


Рисунок 1.19 — Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности  $Al$ . А - частичное уменьшение толщины барьерного слоя с помощью  $\sim 5\%$  раствора  $H_3PO_4$  при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Б - заполнение металлом (переменный ток) [135].

Для электрохимического осаждения металла в этом случае применяется только переменный ток частотой в несколько сотен герц с высоким (для электроосаждения) напряжением от 10 до 25 В, так как существуют остатки барьерного слоя [137–141]. Основным преимуществом такого метода заполнения пор металлом является возможность заполнения тонких слоёв плёнок АОА с диаметром пор менее 20 нм; также, по сравнению с методом заполнения отдельной пористой плёнки АОА, этот метод менее трудоёмок с технологической точки зрения. Недостатки этого метода заключаются в невозможности изготовить на основе заполненной металлом матрицы АОА свободно стоящих нанопроводов (путем удаления стенок  $Al_2O_3$ ) и в невозможности расширить поры (так как при расширении пор произойдет отслоение пористой пленки АОА) [142]. Отдельно стоит упомянуть о чувствительности этого процесса к толщине барьерного слоя. При подтравливании этого слоя невозможно добиться одинаковой толщины во всех каналах пор, что автоматически приводит к разной скорости заполнения каналов пор металлом. Из-за этого, часть каналов остается заполненной лишь частично, в то время как другие каналы уже заполнились до поверхности. Получившийся материал более устойчив, чем пленки АОА изготовленные предыдущим методом, к термической обработке (ограничение обусловлено температурой плавления  $Al$  ( $650 \text{ }^\circ\text{C}$ )).

### 1.3.6 Осаждение в нанопористую плёнку АОА с дополнительным слоем металла напыленного на подложку

Основная особенность метода заключается в подготовке исходной подложки  $Al$  для последующего анодирования. Сначала на поверхность какого-либо материала (обычно используют стекло с напылённым на поверхность тонким слоем толщиной 10 нм  $Ta_2O_5$ ) наносят слой (от 5 до 20 нм) металла ( $Ag$ ,  $Au$ ). Затем на этот металл напыляют слой  $Al$  (до 2 мкм). После этого анодируют алюминий. Когда пористая плёнка АОА доходит до напылённого металла ( $Ag$ ,  $Au$ ), из-за того что  $Al_2O_3$  не «смачивает» большинство материалов, барьерный слой выгибается над поверхностью металла [143; 144]. Поэтому, используя небольшое по времени химическое травление можно вскрыть этот барьерный слой. Дальнейшее электрохимическое осаждение металла проводится при постоянном токе. Схематически процесс представлен на рисунке 1.20.

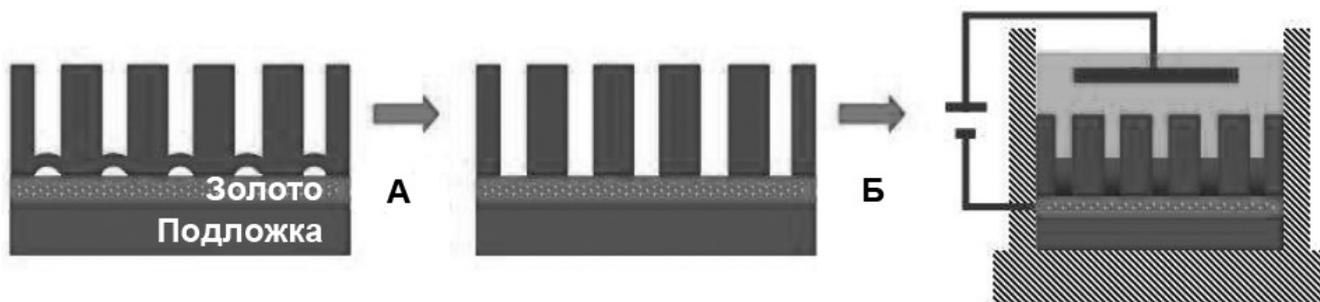


Рисунок 1.20 — Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности  $Al$  с дополнительным слоем металла. **А** - удаление дефектного барьерного слоя. **Б** - заполнение металлом [135].

Преимущество данного метода заключается в возможности последующего отжига при температуре до  $1000\text{ }^{\circ}C$ , что позволяет рекристаллизовывать практически любые металлы, в том числе  $Ag$  и  $Au$  [145]. Также этот метод позволяет создавать отдельно стоящие нанопровода (при удалении матрицы АОА) [146]. Недостатками данного метода являются необходимость вакуумного напыления различных материалов и небольшая толщина плёнки АОА (так как невозможно напылять толстые слои  $Al$ ). Небольшая толщина  $Al$  препятствует созданию высокоупорядоченных нанопористых плёнок АОА даже при использовании двухстадийного процесса анодирования.

### 1.3.7 Особенности электрохимического осаждения в нанопористых пленках АОА.

Методом электрохимического осаждения были успешно получены массивы *Ag* [121], *Ni* [147], *Au* [8;65;139], *Co* [148], *Cu* [149], *Pd* [150] нанопроводов (рис. 1.21).

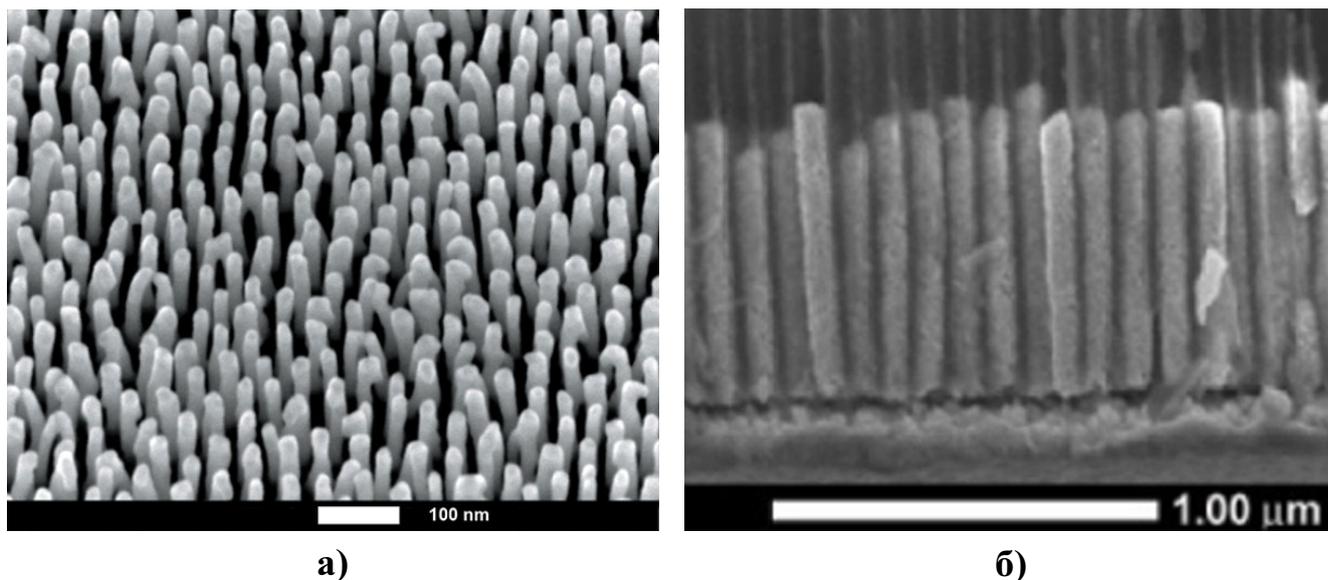


Рисунок 1.21 — а) СЭМ фотография поверхности свободностоящего массива нанопроводов из золота полученного путем удаления нанопористой матрицы АОА, где поры были заполнены золотом [8]. б) СЭМ фотография скола нанопористой матрицы АОА заполненной золотом [65].

Группой работающей в МГУ осуществлён комплекс экспериментов по получению в каналах АОА нанопроводов *Ni*, *Co*, *Cu*, *Pt* электроосаждением. АОА синтезировался двухстадийным анодированием в 0,3 М  $(\text{COOH})_2$ . Составы электролитов и потенциалы осаждения представлены в таблице 3. Время электроосаждения изменялось в интервале от 15 минут до нескольких часов.

При электроосаждении металлов в порах АОА в качестве электролитов используется комбинация  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с водными растворами нитратов [151], сульфатов [147–149], цианидов [121] и комплексных соединений [139], содержащих ионы требуемых металлов.

Время осаждения в основном не превышает нескольких часов. Очевидно, что длина получаемых стержней растёт с увеличением времени осаждения, однако, предел длины структур ограничен используемой матрицей АОА. В итоге

Таблица 3 — Условия электроосаждения в нанопористых плёнках АОА.

Осаждаемый металл	Состав электролита	Потенциал осаждения, В
<i>Ni</i>	0,6 М $NiSO_4$ + 0,1 М $NiCl_2$ + 0,3 М $H_3BO_3$	-0,8
<i>Co</i>	0,3 М $CoSO_4$ + 0,3 М $H_3BO_3$	-0,9
<i>Ni/Cu</i>	0,005 М $CuSO_4$ + 0,5 М $NiSO_4$ + 0,6 М $H_3BO_3$	-1,0 ( <i>Ni</i> )
<i>Pt</i>	0,01 М $NaPtCl_6$ + 0,02 М $HCl$	0,1

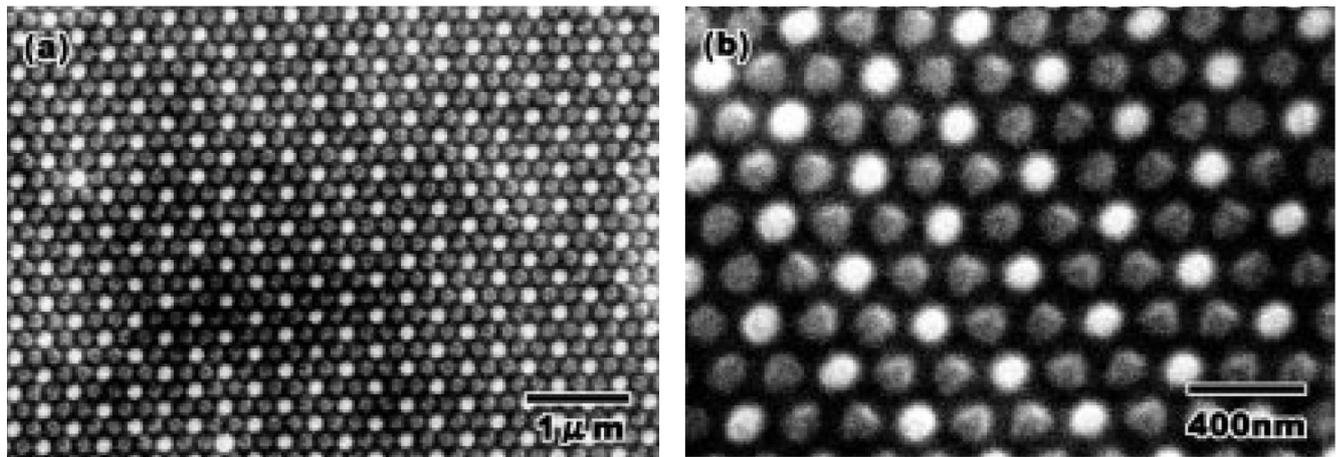


Рисунок 1.22 — СЭМ фотография мозаичного нанокompозита состоящего из нанопроводов никеля и золота заключенных в матрице АОА (**a** - малое увеличение, **b** - большое увеличение). Светлые области - золото, серые - никель, темные - матрица АОА [66].

получают массивы металлических нанопроводов с диаметрами от 8 до 500 нм заключённых в матрицу АОА.

В работе [139] авторы столкнулись с проблемой получения однородных по диаметру нанопроводов *Au* из-за того что синтезированные нанопровода на концах имели дендритную структуру. Для решения этой проблемы было выполнено предварительное осаждение *Cu* для образования нанопроводов небольшой длины, которые впоследствии были удалены селективным травлением в азотной кислоте.

Помимо получения массивов нанопроводов из одного металла оказывается возможным создание регулярной мозаичной структуры из нанопроводов различных металлов (см. рис. 1.22) [66].

Для этого использовалась технология получения АОА с предварительным индентированием алюминиевой пластины матрицей из *SiC*. В этом случае по завершении процесса анодирования толщина барьерного слоя оксида алюминия

отличалась в зависимости от того формировалась ли данная пора на индентированном участке или нет. С открытой (внешней) стороны плёнки напылялся проводящий контакт и производилось электрохимическое осаждение золота из раствора тетрахлоаурата (III) водорода ( $H[AuCl_4]$ ). Затем другая сторона (содержащая барьерный слой) подвергалась травлению в  $H_3PO_4$ . Из-за упомянутой разницы в толщинах барьерный слой пор на неиндентированных участках растворялся быстрее, открывая внутренний канал. Затем аналогичным электрохимическим осаждением в открытых порах формировались нанопровода золота. После завершения данной стадии, поверхность покрывалась диэлектриком и подвергалась второму травлению в  $H_3PO_4$ . Таким образом открывались поры, находившиеся на индентированных участках, а золото оставалось защищённым от осаждения на нём никеля. Новые разблокированные каналы заполнялись никелем по аналогичной методике с использованием соответствующего электролита.

В работе [152] применялся метод заполнения пор АОА конденсацией из газовой фазы с целью получения сенсора локального плазмонного резонанса. В качестве материала напыления использовалось золото. Было отмечено, что при конденсации металла в поры АОА наблюдалось как заполнение пор, так и образование сетки на поверхности АОА толщиной около 30 нм. К сожалению, существуют определённые сложности, связанные с тем, чтобы добиться полного заполнения каналов АОА металлом. Степень заполнения в некоторых случаях составляет 75% и менее. Однако, по данным работы [140], методом импульсного электроосаждения возможно добиться 100% заполнения пор.

Существуют также некоторые вариации методов получения металлических объектов в порах АОА. В работе [35] был успешно осуществлён синтез металлических нанопроводов. На первой стадии предлагается нанесение на поверхность АОА наночастиц серебра. Для этого плёнка АОА пропитывается раствором  $SnCl_2$ , высушивается и опускается в раствор  $AgNO_3$ . В результате окислительно-восстановительной реакции между ионами олова и серебра на всей поверхности АОА образуются частицы металлического серебра размером около 11 нм. Затем на одну сторону АОА напыляется слой золота, служащий проводящим контактом. Нанотрубки золота образуются при электрохимическом осаждении раствора на композитном электроде. Наночастицы серебра играют роль катализаторов роста слоя металла вдоль стенки поры оксида алюминия.

Авторами показана возможность создания как чистых  $Au$ -трубок, так и трубок сложного состава ( $Au - Ni$ ) с чередующимися слоями.

Использование метода электрохимического осаждения металлов в нанопористые плёнки АОА позволяет создавать массивы нанопроводов, как заключённых в матрицу АОА, так и свободно стоящих. Параметры этих нанопроводов (такие как диаметр, длина, материал) можно варьировать в широких пределах, что позволяет создавать гиперболические среды с соответствующим широким спектром электромагнитных свойств для различных применений.

#### 1.4 Эмиссия терагерцового излучения из полупроводников

Терагерцовая (ТГц) область спектра крайне важна для разнообразных применений, начиная от сканеров безопасности, неразрушающего контроля материалов до био- и химической идентификации наркотических и взрывчатых веществ, а так же для терагерцовой спектроскопии [153; 154]. Однако по сравнению с другими спектральными областями, работа в терагерцовом диапазоне частот крайне затруднена нехваткой мощных и компактных источников когерентного терагерцового излучения [155; 156]. Одним из наиболее распространённых типов источников терагерцового излучения являются источники одного цикла на основе полупроводниковых кристаллов [157]. Большинство таких источников излучает электромагнитные импульсы субпикосекундной длительности с шириной спектра, достигающей нескольких ТГц при возбуждении фемтосекундным (фс) лазерным импульсом [158; 159]. С другой стороны, амплитуда излучений от этих источников на порядок меньше, чем у источников на основе фотопроводящих антенн. Поверхностные излучатели применяются в терагерцовой спектроскопии в связи с относительно большим динамическим диапазоном [158].

В последнее время в литературе, было показано, что эффективность эмиссии ТГц излучения может быть в значительной степени увеличена, если на полупроводнике создать структурированную поверхность [160–165]. Увеличение мощности эмиссии ТГц излучения из структур на основе нитевидных нанокристаллов доходит до 15 раз по сравнению с объёмным полупроводником. Это увеличение сильно зависит от длины нанопровода однако, на данный момент, нет

работ показывающих, что бесконечно увеличивая длину нанопровода, интенсивность эмиссии будет расти [166]. Наблюдаемое увеличение эффективности ТГц излучения объясняется в [160; 161; 165] через рост эффективной поверхности, которая участвует в эмиссии терагерцового излучения. Однако выращивание полупроводниковых нанопроводов имеет много ограничений, таких как соотношение длина/диаметр провода, низкую плотность проводов и сложную технику изготовления.

Изготовление нанопористых матриц это еще один способ создать бóльшую площадь полупроводника без разрушения кристаллического совершенства. Этот подход позволяет достичь высокое отношение длина/диаметр поры и чрезвычайно высокую плотность пор [167]. Такие матрицы могут быть изготовлены с использованием хорошо развитой техники анодного электрохимического травления полупроводников [59; 60].

В данный момент в литературе описано несколько основных физических механизмов генерации терагерцового излучения с поверхности полупроводника под действием коротких импульсов света:

#### *1. Фотопроводящие антенны.*

Такая структура состоит из 2 проводящих электродов, нанесенных на поверхности полупроводниковой (полуизолирующей) подложки (очень часто используют LT-GaAs) и расположенных на некотором расстоянии друг от друга. К электродам прикладывается напряжение порядка нескольких киловольт. При освещении зазора между проводниками ультракороткими импульсами света (с энергией фотона, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника) концентрация носителей заряда резко возрастает на короткое время (единицы – десятки пикосекунд), что приводит к прохождению тока между электродами. Терагерцовый импульс генерируется за счет быстрого роста фотоиндуцированного тока в приповерхностном слое полупроводника. Длительность импульса и спектр терагерцового излучения в этом случае определяется, в основном, временем жизни носителей в полупроводнике. В настоящее время этот принцип используется наиболее часто.

#### *2. Приповерхностное поле.*

Генерация терагерцового излучения в полупроводниках может быть получена и без нанесения на поверхность антенны. Из-за локализации носителей заряда на поверхностных состояниях уровень Ферми отличается от уровня Фер-

ми в объеме вещества. Эта разница в уровнях Ферми вызывает искривление границ запрещенной зоны вблизи поверхности, что приводит к возникновению так называемого встроенного или приповерхностного электрического поля. На примере полупроводника с электронным типом проводимости, уровень Ферми у поверхности близок к центру запрещенной зоны, при этом уровень Ферми в объеме близок к зоне проводимости. Приповерхностное поле, в результате, вызывает смещение плотности свободных электронов внутрь объема полупроводника. Слой с пониженной концентрацией носителей у поверхности называют обедненным слоем. При отсутствии возбуждающего фемтосекундного импульса (состояние равновесия) в обедненном слое дрейф электронов внутрь материала скомпенсирован их диффузией в направлении поверхности. При поглощении лазерного импульса в приповерхностном слое полупроводника в нем генерируются электронно-дырочные пары. Эти индуцированные светом носители заряда ускоряются встроенным полем подобно тому, как в фотопроводящей антенне индуцированные светом носители ускоряются полем, приложенным извне. Возникающий в результате разделения заряда диполь осциллирует до тех пор, пока состояние равновесия не установится вновь. В такой системе максимум излучения направлен вдоль касательной к поверхности и, следовательно, такая направленность плохо подходит для генерации свободно распространяющихся терагерцевых волн, т.к. большая часть излучения уходит вглубь материала.

### *3. Фотогальванический эффект Дембера*

Эффект заключается в возникновении электрического поля в освещаемом полупроводнике за счет различия в коэффициентах диффузии электронов и дырок. При условии сильного поглощения ультракороткого импульса света в приповерхностном слое там формируется сильно неоднородное распределение электронно-дырочных пар. Подвижность электронов, как правило, больше, чем подвижность дырок, вследствие чего последние диффундируют медленнее. В результате в приповерхностном слое на короткое время возникает разделение заряда и электромагнитное поле, которое можно преобразовать в свободно распространяющееся излучение. Как и при генерации излучения за счет встроенного поля, колебания концентрации носителей при эффекте Дембера происходят в перпендикулярном к поверхности направлении, и поэтому эффективность излучения в свободное пространство невысока.

В литературе рассматривается еще целый ряд механизмов генерации терагерцового излучения, связанный с использованием нелинейно-оптических эффектов. Однако эффективность их по сравнению с рассмотренными эффектами выше невысока, и для их реализации требуется чрезвычайно высокая интенсивность возбуждающего излучения.

Результаты экспериментальных исследований взаимодействия ультракоротких импульсов света с нанопористыми полупроводниковыми матрицами и композитными средами на их основе в литературе практически не представлены.

## 1.5 Выводы

Исходя из представленного обзора литературы можно сделать следующие выводы:

1. Широко распространенная в литературе модель порообразования в полупроводниках  $A^{III}B^V$  «current-burst» [60] не позволяет объяснить все многообразие полученных экспериментальных результатов, и предсказывать характер развития пор и основные их характеристики (направление развития поры, диаметр поры и т.д.), что тормозит развитие прикладных исследований, т.к. направления поиска остаются неопределенными и поэтому в существующих работах по изготовлению нанопористых матриц на основе алмазоподобных кристаллов часто не удается получить воспроизводимый результат.
2. Для создания сред из нанопроводов широко используются матрицы на основе анодированного оксида алюминия. Такие матрицы имеют фундаментальные ограничения по размерным параметрам пор, так и по толщине матрицы. В тоже время, нано- и микро-пористые матрицы на основе  $A^{III}B^V$  и Si с различными структурными и размерными параметрами не применяются в качестве основы для синтеза сред из проводов работающих в различных частотных диапазонах.
3. Не разработаны режимы электрохимического заполнения различными металлами нанопористых и микропористых матриц  $A^{III}B^V$  и Si. Не выявлены причины, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов.
4. Из-за отсутствия подходящих сред, отсутствует экспериментальная верификация необычных свойств предсказанных для сред из проводов в оптическом, ближнем ИК и терагерцовом диапазонах частот. К примеру, экспериментальных результатов демонстрирующих работу структуры, которая была опубликована в статье [115], для переноса изображения со передачи изображения со сверхразрешением в оптическом диапазоне, не было обнаружено.
5. Результаты экспериментальных исследований взаимодействия ультракоротких импульсов света с нанопористыми полупроводниковыми матри-

цами и композитными средами на их основе в литературе практически не представлены.

## 1.6 Миссия работы

В XXI веке человечество столкнулось с рядом серьезнейших глобальных вызовов. Тема получила развитие в абсолютно разных источниках: резолюции ООН, позиции ученых, бизнесменов и политиков. Вызовы, в первую очередь, обусловлены глобализацией, как формой мирового общежития и подходом к формированию мировой экономики, а также природой человека.

Решение глобальных вызовов видится через постановку амбициозных мегазадач, которые коррелируют с проблематикой вызова, и требуют значительно-го времени на их решение. Не проекты с горизонтом планирования 1-2 года, не научные статьи, которые пишутся ради статьи в журнале с высоким импакт-фактором, а исследовательские программы, рассчитанные на десятилетия, – больше, чем «время жизни» чиновника. Это как раз и не могут понять люди, управляющие наукой. Только так можно дать ответ на глобальные вызовы. В этом и есть инновация.

Данная работа направлена на преодоление усомнённого несомненного. Объединение разъединенных сущностей, а именно о единстве представлений о большом и малом.

Результаты этой научной работы представлены отнюдь не в научных статьях, где сам факт научной публикации подрывает основы настоящего фундаментального научного знания, а в новой парадигме понимания тех простых явлений, которые имели экспериментальное наблюдение, в обход проблемы нарастания сложности систем.

Абстрагируясь от вышесказанного, миссия работы состоит в том, чтобы поднять приоритет осмысления начал и определения пределов над рациональной деятельностью, позволяющей получать прагматически полезные результаты.

## Глава 2. Анодное электрохимическое травление полупроводников $A^{III}B^V$ и изготовление сред из проводов

### 2.1 Анодное электрохимическое травление полупроводников соединений $A^{III}B^V$

Процесс порообразования в  $A^{III}B^V$  (на примере GaP(111)В в щелочном растворе) начинается с формирования хемадсорбционного слоя анионов на поверхности кристалла, которые под действием скачка потенциала слоя Гельмгольца вступают в кооперативную реакцию нуклеофильного замещения которая проходит через атаку на антисвязывающие  $sp^3$ -орбитали координационно-насыщенных атомов решетки.

Такие реакции на поверхности кристалла становятся возможным только в кооперативном процессе и локализуются на компактных участках – зародышах пор. В этих реакциях образование новых химических связей сопровождается разрывом ранее существовавших химических связей в кристалле вдоль направления нуклеофильной атаки (вдоль [111]). В результате реакции образуется продукт неполного окисления GaP представляющий собой полимерную сетку состава  $[GaP(OH)_2]_n$  частично сохраняющие в себе связи исходного кристалла, которая отделяется от кристалла и освобождает под собой поверхность кристалла для продолжения реакции. Данный механизм объясняет импульсный характер реакции и распространения пор в направлении [111]В (выбор направления [111]В происходит из-за того, что атака нуклеофила на  $Ga^{+\delta}$  имеет меньший активационный барьер для формирования переходного комплекса по сравнению с аналогичным процессом с участием атомов анионной подрешетки  $P^{-\delta}$ ).

Нанопористая матрица (Рисунок 2.1) была изготовлена методом анодного электрохимического травления из сильнолегированной подложки GaP электронного типа проводимости (концентрация носителей:  $3,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ориентация поверхности: (111)В) в щелочном электролите (KOH) в потенциостатическом режиме (в течении 240 секунд при напряжении 8 Вольт). После травления, нанопористая матрица подвергалась отжигу в высоком вакууме при  $500^\circ \text{ C}$  в течении 40 минут для удаления химических остатков в порах. Начальном этапе травления в пористом слое отсутствует ярко выраженное направление распро-

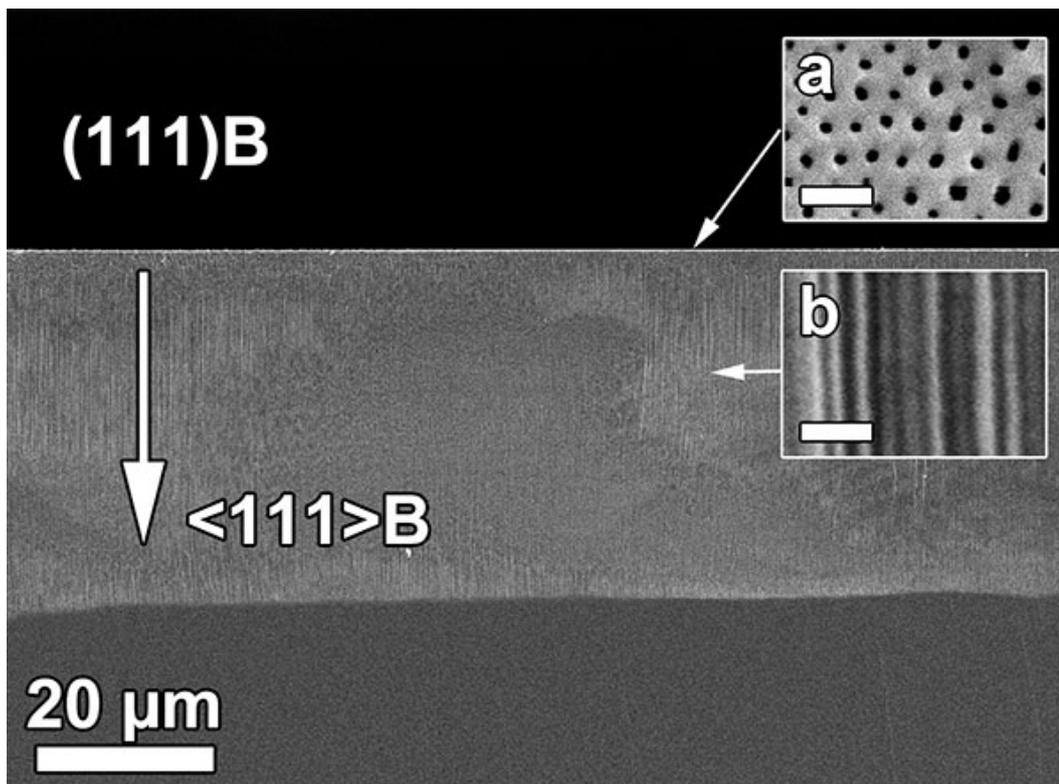


Рисунок 2.1 — РЭМ изображения скола пористого слоя GaP. Поры направлены вдоль направления  $[111]B$ . (a) Поверхность пористого слоя GaP. (b) Скол средней части пористого слоя. Метки соответствуют 100 нм.

странения пор, это обусловлено выбором направления развития пор («токовые» или распространяющиеся по кристаллографическим направлениям поры). Для удаления переходного слоя пористая матрица с лицевой стороны подвергалась ионному травлению ( $Ar^+$ ); было удалено 2,5 мкм переходного пористого слоя.

Структурные параметры пористой матрицы приведены в таблице 5. Также, были изготовлены образцы толщинами 50, 150, и 370 (толщина исходной подложки) мкм. Это показывает, что использование импульсного травления для создания нанопористых матриц на основе полупроводников  $A^{III}B^V$ , позволяет избежать ограничения на толщину пористого слоя.

## 2.2 Предельные параметры наноструктуризации GaAs (100)

Исследование управления параметрами наноструктуризации GaAs, с помощью импульсного анодного электрохимического травления, была выполнено на

Таблица 5 — Структурные параметры нанопористой матрицы GaP.

Параметр	Значение	Отклонение
<b>Нанопористая матрица GaP</b>		
Толщина пористого слоя	40 мкм	1 мкм
Форма поры	Равносторонний треугольник	—
Диаметр поры	26 нм	3 нм
Соотношение сторон	>1500	—
Толщина стенки	27 нм	5 нм
Степень пористости	65%	10%
Направление распространения пор	[111]B	—

подложке GaAs(100) электронного типа проводимости, концентрация носителей заряда  $5,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , легированная серой, толщиной в 120 мкм и диаметром 2 дюйма. Одна из поверхностей подложки была покрыта  $\text{SiO}_x$  для защиты подготовленной под эпитаксию поверхности (epi-ready), вторая поверхность – зеркально полированная. Подложка была наколота на квадратные кусочки размером 8 на 8 мм, для обеспечения одинаковой площади образцов. Травление проводилось со стороны поверхности epi-ready, которая была специальным образом подготовлена (поочередная промывка в  $\text{CH}_3\text{CN}(\text{OH})\text{CH}_3$  (с подогревом до  $70^\circ \text{ C}$ ), в серной кислоте с перекисью водорода (5 частей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 часть  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 часть 30 процентной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и в HF для обеспечения гидрофобности поверхности травления).

Электролит для анодного электрохимического травления (в экспериментах 1–6, таблица 6) состоял из 4 частей HF, 32 частей  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 части KI, для эксперимента 7 (Таблица 6), электролит был подготовлен без KI. Каждый эксперимент 1–6 проводился в свежеподготовленном растворе, ввиду того, что при в процессе травления в электролите восстанавливается йод.

Электролит наливался в реактор из стеклоуглеродного стакана со специальной системой позволяющей препятствовать попаданию водорода, выделяющегося в процессе реакции, на поверхность образца. Так же в реакторе смонтирована термопара (медь–константан, тип T, толщина 0,2 мм) для контроля температуры реакции.

Образец помещался в электролит следующим образом – на смоченной в Ga металлической присоски (внешний диаметр 6 мм, внутренний 4 мм, материал –

<sup>1</sup>Начало разрушения пористого слоя

<sup>2</sup>Разрушение пористого слоя

Таблица 6 — Параметры эксперимента и результаты измерения морфологии пористых слоев наноструктурированного GaAs (100)

№	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Параметры импульса, мс	Время, с	Толщина пористого слоя, мкм	Начало ветвления, мкм	Диаметр поры, нм	Примечание
1		125/1000	240	30,2	0,9	32	
2		250/1000	120	27,2	1,1	35	
3		500/1000	60	20,5	1,5	40	
4		1000/2000	30	13,5	1,7	64	
5		2500/3500	12	10	2	70	
6	0,8–0,5	5000/6000	2 имп.	7,5	2,1	80	* <sup>1</sup>
7		-	30	5	2,1	80	** <sup>2</sup>
8		5000/6000	6 имп.	14,9	1,35	120–180	*

сталь 9ХС) подвешивался над электролитом, после чего к образцу подводилась термопара (обеспечение хорошего контакта образец–термопара осуществлялось через термопасту КПТ-8 на место касания термопары к образцу), далее, присоска с системой образец–термопара подводилась до момента касания к электролиту и приподнималась для образования обратного мениска. Анодом во время порообразования выступал образец.

В процессе травления контролировались следующие параметры: температура электролита, температура образца, напряжение травления, сила тока, форма и длительность импульса, скважность. Параметры эксперимента (время травления и скважность) подбирались таким образом, чтобы обеспечивать одинаковое количество энергии, которая затрачивалась на процесс травления.

Форма подаваемого импульса – прямоугольник, амплитуда — 12 вольт, длительность фронта нарастания импульса — 0,1 мс, выбросы обратного напряжения — отсутствовали.

После проведения процесса травления образцы промывались в большом количестве H<sub>2</sub>O и отжигались. Для удаления продуктов травления из пор производился отжиг при температуре 350° С и при давлении менее 10<sup>-6</sup> Па в течении 1800 секунд.

Каждый образец был расколот на три части под прямым углом, что бы обеспечить возможность рассмотрения сколов поверхностей (110) и ( $\bar{1}10$ ) с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Описание параметров эксперимента для каждого образца, а также результаты измерения морфологии получившихся наноструктурированных объектов в виде пор представлены в таблице 6.

Для подтверждения отсутствия разогрева (контроль осуществлялся приклеенной термопарой) во время электрохимического травления был проведен обратный эксперимент (смена полярности на электродах) приводящий к обычному анодному травлению с обильным выделением водорода на образце в процессе экзотермической реакции.

Для проверки влияния постоянности амплитуды импульса на параметры травления был проведен эксперимент повторяющий параметры эксперимента № 3, но с фиксированной плотностью тока.

Во время всех экспериментов, кроме специально проведенного для установления факта возможности измерения повышения температуры, не наблюдается ни разогрева образца, ни разогрева электролита. Температура системы остается комнатной (18–23° С).

Из результатов измерения морфологии (см. Таблица 6) наблюдаются следующие эффекты:

1. Увеличение диаметра поры и толщины слоя ветвления (Рисунок 2.2) при увеличении времени действия тока (импульса).
2. Уменьшение толщины пористого слоя при уменьшении времени импульса.

Анализ показывает, что разрушение пористого слоя при увеличении времени действия импульса. Если при 125 мс времени действия тока наблюдается качественный пористый слой (Рисунок 2.3а), то при 5000 мс наблюдается ухудшение качества пористого слоя вызванного явным началом образования каверн (Рисунок 2.3b), а при постоянном токе наблюдается практически полное разрушение пористого слоя (Рисунок 2.3с). Отдельный эксперимент проведенный при постоянном токе травления (и переменном напряжении для компенсации возрастающего удельного сопротивления пористого слоя образца) выявил аналогичное повреждение пористого слоя (как и при постоянном токе).

Размер пористого слоя наноструктурированного GaAs варьировался от 30 мкм до 7,5 мкм, с размерами пор от 32 до 80 нм (сохраняется по всей глубине слоя). Поры распространяются в направлениях [111]. Поры имеют треугольное сечение.

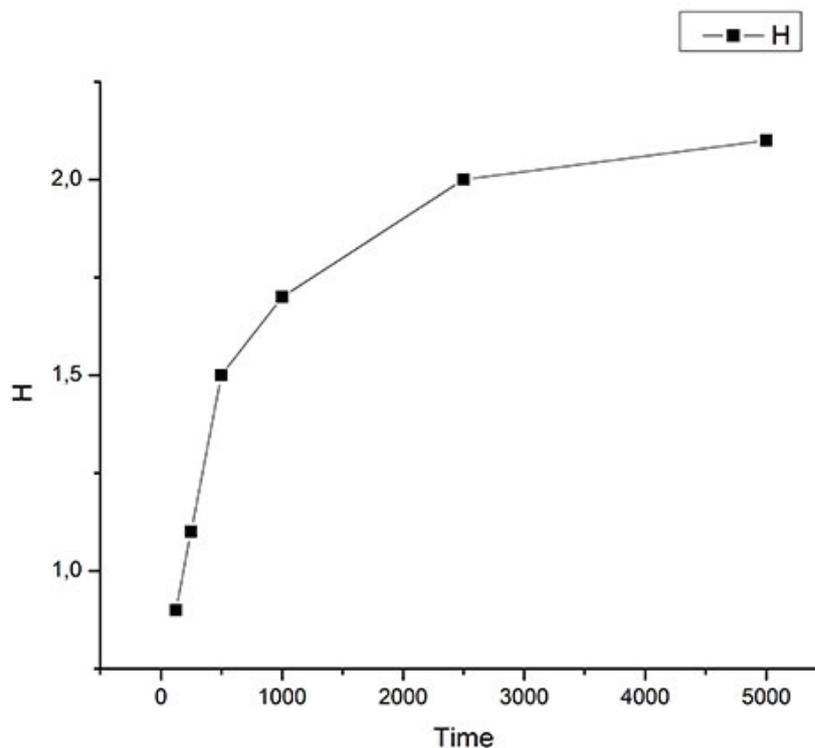


Рисунок 2.2 — Зависимость толщины слоя начала ветвления (мкм) от времени действия тока (мс)

Как выяснено из эксперимента, ограничивающим фактором для увеличения диаметра поры является время действия тока, ввиду последующего разрушения пористого слоя. Причинами разрушения пористого слоя могут быть:

1. Разогрев фронта травления из-за возможной сильной экзотермичности реакции травления.
2. Различная скорость реакции фторидной и йодной части электролита.
3. Механическое разрушение стенок пор из-за увеличения объема продуктов реакции в отношении объема прореагировавшего вещества.

Первое предположение не верно, т.к. во время всех экспериментов при получении образцов 1–7 не зарегистрировано повышение температуры ни образца ни подложки в течении времени процесса, хотя чувствительность термопары в нужном нам диапазоне составляет  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Изменение типа реакции на обычное поверхностное травление выявило сильный разогрев подложки и раствора, что соответствует представлениям об анодном электрохимическом травлении [59] и подтверждает возможность регистрации изменения температуры.

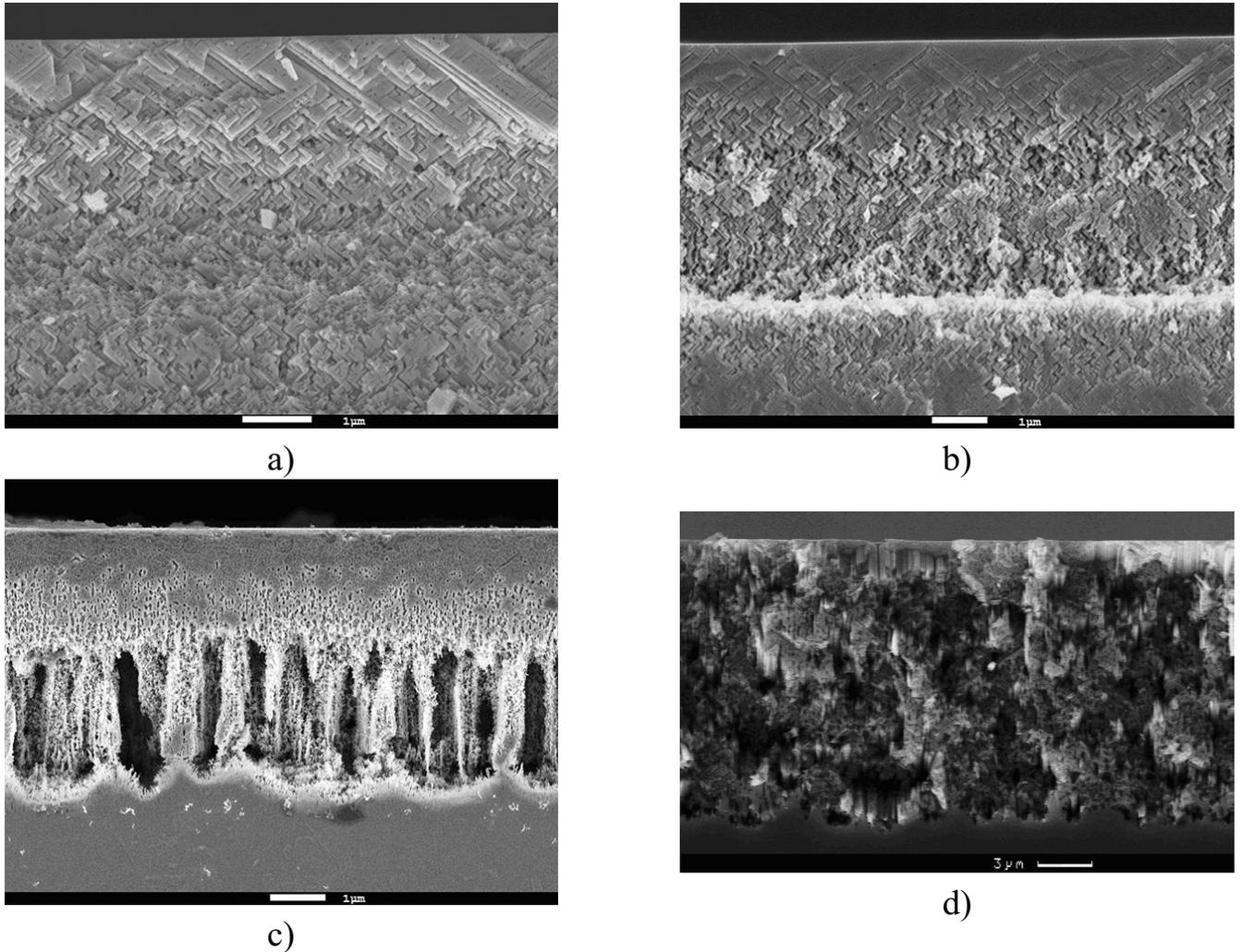


Рисунок 2.3 — Изображение проекции сколов образцов (параметры представлены в Таблице 6) по направлению  $[110]$  наноструктурированного GaAs с поверхностью  $(100)$ , поры распространяются в направлениях  $[111]$ . а) Образец 1. б) Образец 5. Начало деструктуризации пористого слоя после 5000 мс действия тока. в) Образец 7. Полное разрушение пористого слоя. г) Образец 8. Начало деструктуризации пористого слоя после 5000 мс действия тока.

Второе предположение опровергнуто во время эксперимента, когда использовался только фторидный электролит (Рисунок 2.3d). Из-за отсутствия йода не возникает предпосылок к различным скоростям реакций.

Достигнутые параметры пор (а именно диаметр поры) *можно считать предельными (т.е. можно получать поры от 30 до 80 нм в этом электролите)*, т.к. дальнейшее уменьшение времени импульса не приводит к началу реакции порообразования в режиме самоорганизации, а увеличение приводит к разрушению пористого слоя, которое обусловлено: - накоплением механических напряжений в пористом слое из-за отсутствия своевременного выхода продуктов травления; - ростом удельной проводимости пористого слоя.

Таблица 7 — Структурные параметры нанокompозита GaP-Cu полученные с помощью РЭМ и РСМА.

Параметр	Значение	Отклонение
<b>Нанокompозит GaP-Cu</b>		
Длина провода	10 мкм	3 мкм
Диаметр провода	26 нм	3 нм
Соотношение сторон	>350	—

### 2.3 Изготовление среды из проводов на основе полупроводниковой матрицы GaP

Осаждение металла (медь) в поры нанопористой матрицы GaP осуществлялось из 5% спиртового раствора  $\text{CuCl}_2$  в импульсном режиме (амплитуда импульса - 15 Вольт) в течении 30 часов (этот подход позволяет обновлять содержимое каналов пор и осуществлять осаждение металла у дна поры). Для создания нанопроводов (Рис. 2.4) в каналах нанопористой матрицы был выполнен многоэтапный отжиг в атмосфере водорода.

В таблице 7 отражены структурные параметры нанопористой матрицы GaP и нанокompозита GaP-Cu измеренные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ изображения скола нанокompозита GaP-Cu показано на Рис. 2.4. На вставке изображён детальный вид GaP-Cu выглядящей как среда из проводов (метаматериал). Результаты исследования проведённого с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) показал следующее (без скобок – весовой %, в скобках (атомный %)): Ga – 49,06 (28,53); P – 19,43 (25,44); Cu – 20,75 (13,24); O – 4,20 (10,65). Анализ показал, что при длине нанопроводов 10 мкм фактор заполнения составляет 70 %. Данный вывод так же сделан на основании исследования карт распределения элементов (Рис. 2.4).

Для примера, альтернативной технологией заполнения нанопористых матриц полупроводников  $A^{III}B^V$  является капиллярное проникновение в поры жидких металлов и эвтектик на их основе. Могут использоваться следующие металлы и эвтектики на их основе: Ga, In, Ga-Au, Ga-In. На рисунке 2.5 изображение поверхности нанопористой матрицы InP со сквозными порами глубиной примерно 30 мкм, где поры заполнены металлическим индием. Заполнение пор производилось при термическом отжиге нанопористой матрицы в вакууме с раз-

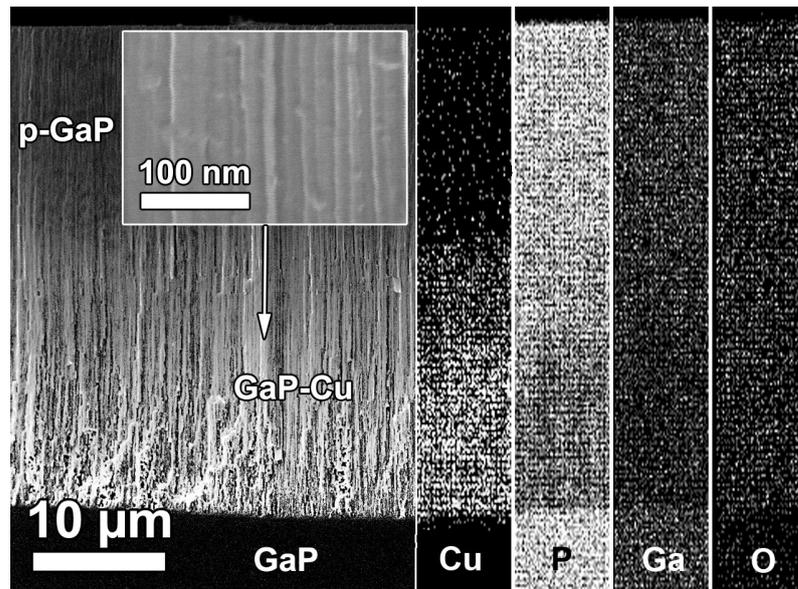


Рисунок 2.4 — РЭМ изображения скола нанокompозита GaP–Cu. Карта распределения элементов по PCMA (Cu, P, Ga, O) показана в правой части изображения. Относительная концентрация соответствует интенсивности проявления белого цвета.

мещенным металлическим индием на одной из поверхностей. После отжига индий, посредством капиллярных эффектов, прошел сквозь матрицу и вышел на обратной стороне. Подобный подход при заполнении диэлектрических мембран жидким галлием демонстрировался в работе [83].

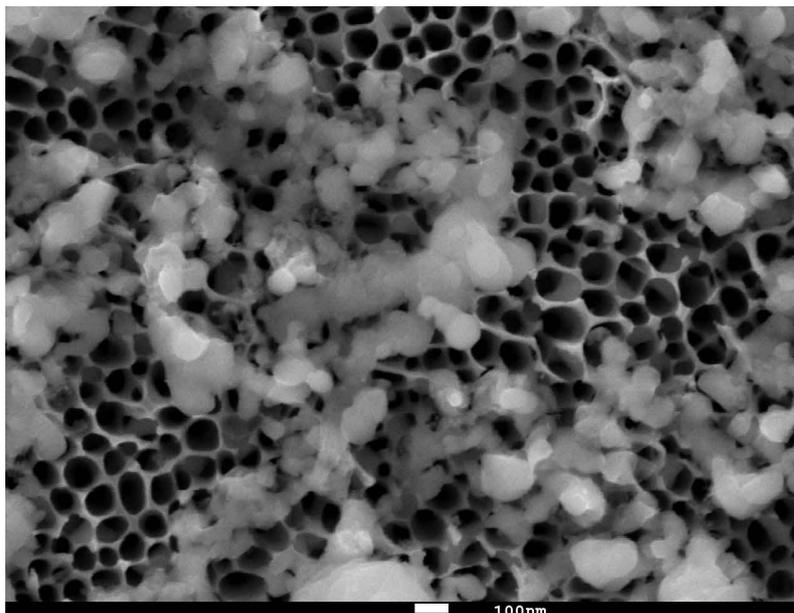


Рисунок 2.5 — РЭМ изображение поверхности нанопористой матрицы InP со сквозными порами глубиной примерно 30 мкм, где поры заполнены металлическим индием. Заполнение пор производилось при термическом отжиге нанопористой матрицы в вакууме с размещенным металлическим индием на одной из поверхностей. После отжига индий, по средствам капиллярных эффектов, прошел сквозь матрицу и вышел на обратной стороне.

## 2.4 Выводы

В данной главе:

1. Предложены новые экспериментальные методики получения пористых кристаллов из полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  на основе модельных представлений о процессах электрохимического порообразования, отличных от модели порообразования «current-burst». Выявлены причины разрушения нанопористых слоев в процессе травления, которые заключаются в возникновении сильных механических напряжений из-за наличия внутри каналов пор продуктов травления.
2. Продемонстрирована возможность создания нано- и микропористых матриц на основе  $A^{III}B^V$  с различными структурными и размерными параметрами для их применения в качестве основы для синтеза сред из проводов, работающих в различных частотных диапазонах.
3. Предложены режимы электрохимического заполнения различными металлом (Cu) нанопористых матриц  $A^{III}B^V$ . Выявлены и объяснены факторы, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов, которые заключаются в падении проводимости осаждённого материала (металла) при электрохимическом методе синтеза сред из нанопроводов.

### Глава 3. Метаматериал на основе среды из проводов для терагерцового диапазона частот

Экспериментально, среды из проводов были реализованы для микроволнового и оптического частотного диапазонов, однако, для терагерцового (ТГц) частотного диапазона (0,3–2 ТГц) такие структуры отсутствуют (см. раздел 1.1 настоящей диссертации). Для изготовления метаматериалов на основе сред из проводов, работающих на ТГц диапазоне частот, наиболее перспективными являются методы основанные на самоорганизации (см. раздел Главу 2 настоящей диссертации), которая определяют параметры и структуру металлических проводов. Примером такой технологии является метод электрохимического травления, который позволяет изготавливать пористые матрицы из полупроводников. Поры этих матриц могут быть заполнены различными материалами, в том числе металлами. Это делает такие матрицы основой для создания множества композитов: диэлектрик-диэлектрик, металл-диэлектрик, металл-полупроводник и полупроводник-диэлектрик.

#### 3.1 Изготовление макропористой матрицы на основе Si и заполнение пор металлом (Au)

Для изготовления макропористой матрицы (с помощью фотоэлектрохимического травления) [168; 169] с треугольной решёткой (диаметр пор – 2 мкм, шаг решётки – 4 мкм, выбор параметров решетки основан на результатах теоретического исследования приведенного в [25]) использовалась подложка Si(100) с электронным типом проводимости толщиной 250 мкм и удельным сопротивлением  $\rho=5 \Omega \cdot \text{cm}$  (Рис. 3.1а). Для создания среды из проводов, использовался метод электрохимического осаждения металлов [170]. Сначала, на одну из сторон макропористой матрицы был напылён золотой слой в вакууме, затем осуществлялось осаждение золота из нецианистого водного раствора в течении 250 часов в потенциостатическом режиме при потенциале -0,8 В. Фактор заполнения пор был измерен с помощью гравиметрического метода, и составил 70%. В результате, была создана среда из проводов из золота (диаметр провода – 2 мкм,

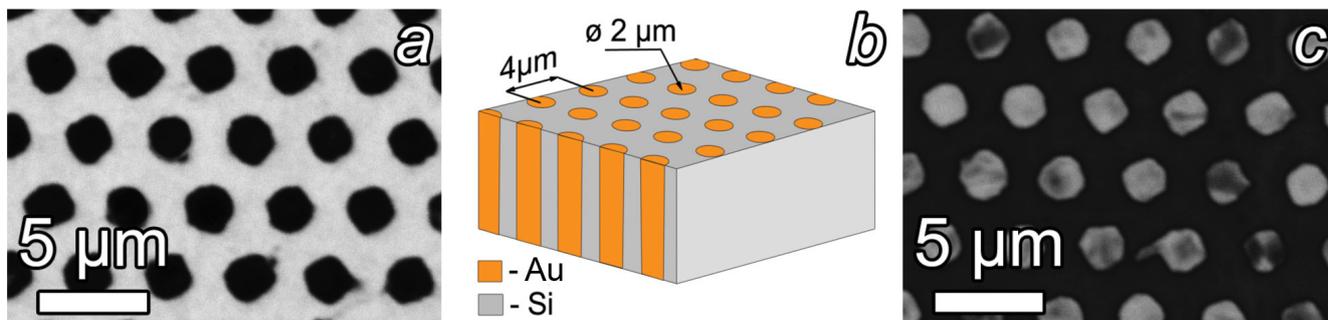


Рисунок 3.1 — Среда из проводов на основе композита Si-Au. (а) Поверхность макропористой матрицы Si. (b) Схематический вид среды из проводов. (с) Поверхность среды из проводов.

длина – 250 мкм, постоянная решётки – 4 мкм, схематичный вид изображён на рисунке 3.1b) заключённая в слаболегированный кремний. Поверхность образца изображена на рисунке 3.1c (общая площадь поверхности среды из проводов составляет 2,25 см<sup>2</sup>).

### 3.2 Терагерцовая спектроскопия среды из проводов

Изучение образца производилось с помощью терагерцовой спектроскопии с разрешением по времени. Использовался промышленно-выпускаемый терагерцовый спектрометр T-SPEC FSO, Литва (спектральный диапазон: 3–116 см<sup>-1</sup> (0.1-3.5 ТГц), динамический диапазон: >10<sup>6</sup> на 0.4 ТГц, спектральная разрешенность: <2.3 ТГц (0.08 см<sup>-1</sup>), диаметр терагерцового пучка: 2 мм). В качестве лазера использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер (тип: Ti:Sa, длительность импульсов: <100 fs, диапазон перестройки: 710-950 nm, выходная мощность ( $\lambda=800$  nm): 0,6 W, частота повторения импульсов: 80 MHz, поляризация: линейная, горизонтальная, динамический диапазон: 1000:1). Схема установки, а также положение изучаемого образца представлена на Рисунке 3.2.

Спектр пропускания измерен на различных углах падения (0–15 градусов). Измерения при больших углах падения оказались невозможными, так как сильно возрастало поглощение света в среде из проводов. Это связано с увеличением компоненты электрического поля направленной вдоль проводов. Так же, был измерен показатель преломления исходной кремниевой подложки, и незаполненной пористой матрицы. Все измеренные спектры были нормализованы на

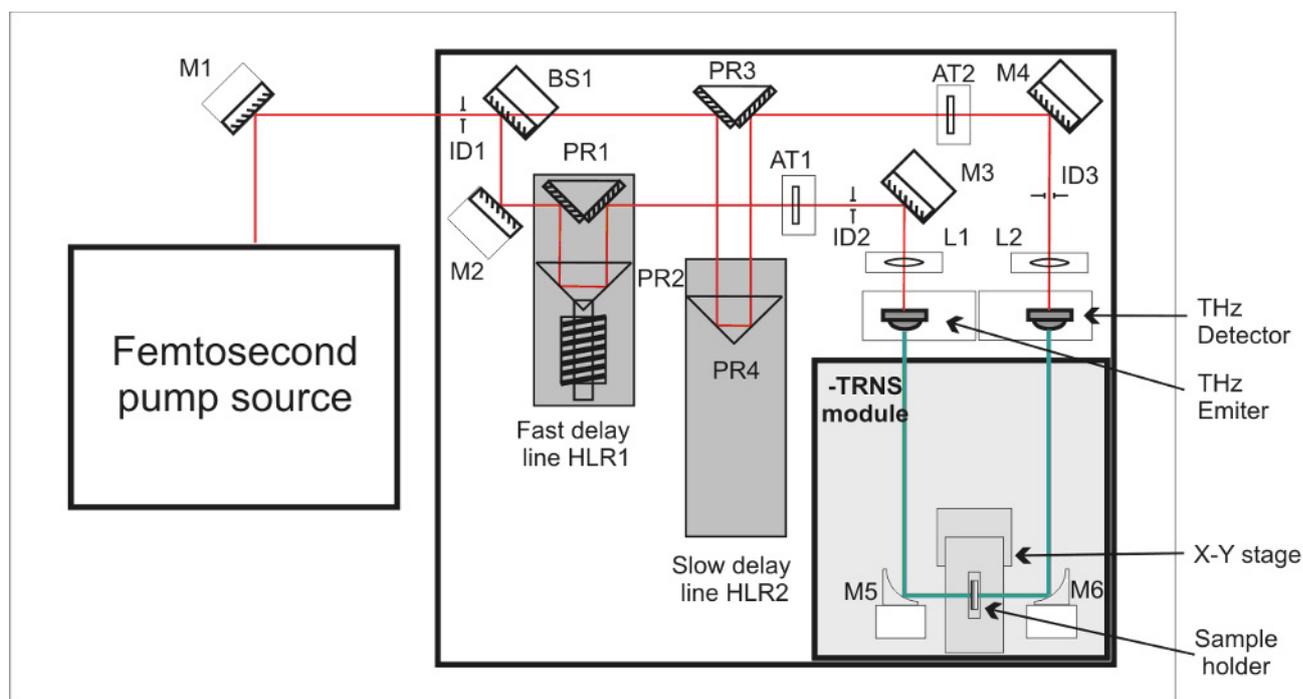


Рисунок 3.2 – Схема установки терагерцовой спектроскопии.

свободное пространство (спектр пропускания без образца). Пример временного графика для свободного пространства и образца представлен на Рисунке 3.3.

### 3.3 Определение показателя преломления среды из проводов

Вначале, предполагая исключительно диэлектрический отклик среды из проводов, используя измеренные данные был получен показатель преломления, путём численного решения уравнения Френеля для прохождения света сквозь плоскопараллельную изотропную диэлектрическую пластинку в воздухе [Д.В. Сивухин, Общий курс физики. Оптика. т. IV, М.: Наука (1980)]. Интенсивность прошедшего ТГц излучения  $I$  сквозь образец может быть найдена как:

$$I = I_0 \left[ \cosh^2 \chi d + \left( \frac{\chi^2 - \alpha^2}{2\chi\alpha} \right)^2 \sinh^2 \chi d \right]^{-1}, \quad \chi = \frac{\omega}{c} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2}, \quad \alpha = \frac{\omega}{c} n_1 \cos \varphi,$$

где  $d$  – толщина образца (250 мкм),  $\varphi$  – угол падения,  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления среды из проводов и воздуха, соответственно,  $\omega$  – частота, и  $c$  – скорость света. Стоит отметить факт того, что эта формула не полностью опи-

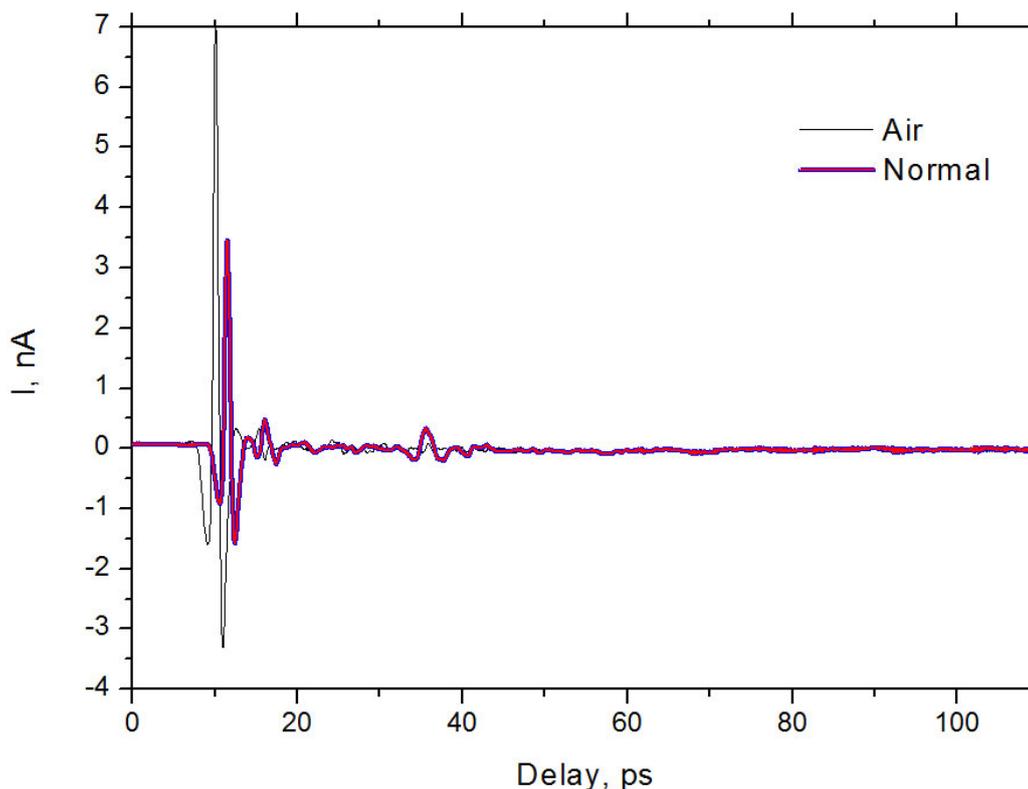


Рисунок 3.3 — Временной график пропускания терагерцового излучения сквозь воздух (черная кривая) и через пустую пористую кремниевую матрицу расположенную по нормали к падающему лучу (сине-красная кривая).

сывает данную среду. Листинг программы написанной на языке MatLab для решения этой формулы представлен в Приложении А.

Для проверки, были измерены свойства кремниевой подложки и пустой пористой матрицы на её основе (см. Рис. 3.3). Показатель преломления в терагерцовой области спектра (0,3–2,0 ТГц) для слаболегированного Si из полученный из анализа временного спектра пропускания с помощью численного решения формулы Френеля был найден равным 3,4, что хорошо согласуется с другими исследованиями [171]. Показатель преломления пустой микропористой матрицы на основе кремния в этом же частотном диапазоне составил 2,67. Это соотносится с показателем преломления рассчитанным для эффективной среды (модель Бруггермана [172]) из кремния с параметрами: диаметр пор – 2 мкм, шаг решётки – 4 мкм, толщина матрицы – 250 мкм.

Результаты расчета показателя преломления для среды из проводов по формуле Френеля показаны на рисунке 3.4а. Угловая зависимость показателя пре-

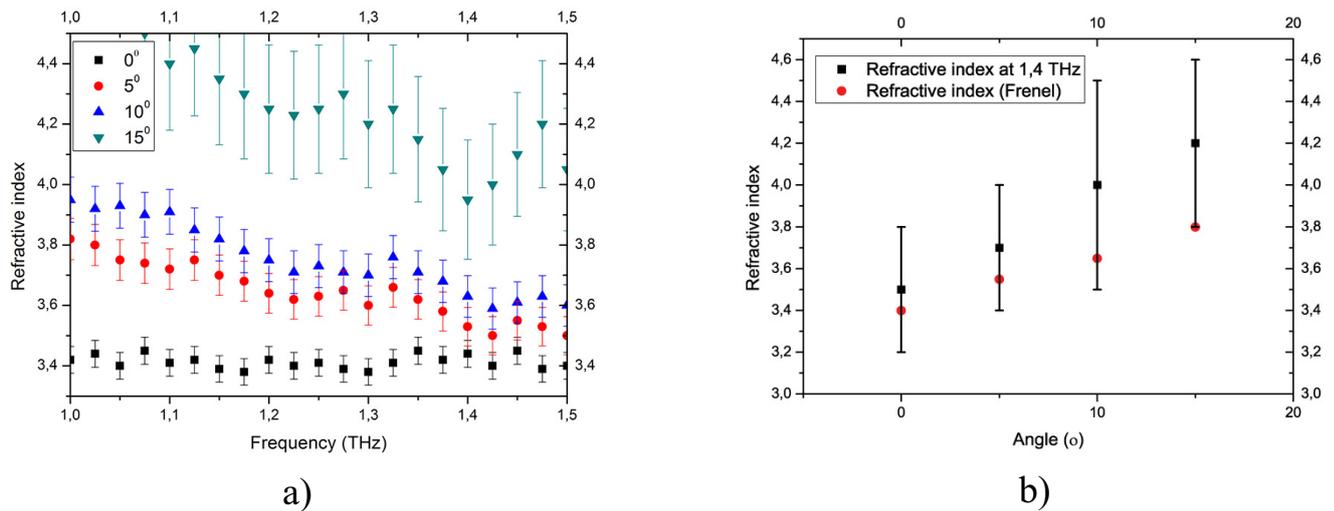


Рисунок 3.4 — Эффективный показатель преломления метаматериала для ТГц на основе среды из проводов. (а) Частотное распределение показателя преломления полученное из численного решения уравнения Френеля. Осцилляции на графиках соответствуют погрешности. (б) Угловая зависимость показателя преломления на частоте 1,4 ТГц определённая из интерференции и сравненная с результатами вычислений по формуле Френеля.

ломления на частоте 1,4 ТГц определённое из интерференции, которая наблюдалась в эксперименте, и сравненная с результатами вычислений по формуле Френеля показана на Рис. 3.4b.

При нормальном падении света на образец показатель преломления был равен показателю преломления вмещающей среды (Si), что хорошо коррелирует с теорией (см. работу [173]). Увеличение показателя преломления при увеличении угла падения, обусловлено тем, что среда из проводов – одноосный материал, и поэтому, прохождение электромагнитной волны под углом отличным от нормали становится зависимым от всех компонент тензора диэлектрической проницаемости (общий вид такого тензора показан в (1.1)). То есть, в нашем случае, увеличение угла приводит к возбуждению токов в проводах компонентами электрического поля направленными вдоль провода. Это наблюдение показывает, что созданный образец среды из проводов демонстрирует свойство гиперболического метаматериала в частотном диапазоне от 1 до 1,5 ТГц [174]. В тоже время, рост показателя преломления при увеличении угла падения, приводит к значительному росту поглощения терагерцового излучения в материале. Этот факт значительно затрудняет характеризацию на больших углах падения в существующей экспериментальной схеме.

### 3.4 Выводы

Был изготовлен образец среды из проводов для терагерцового диапазона частот с помощью фотоэлектрохимического травления слаболегированного кремния и электрохимического осаждения золота в изготовленную микропористую матрицу. Оба этих метода давно используются и хорошо развиты для создания микроструктур. Был изучен показатель преломления изготовленной среды из проводов в частотном диапазоне от 1,0 до 1,5 ТГц для различных углов падения. Было установлено сильное (более чем на 0,5) увеличение показателя преломления при увеличении угла падения. Это наблюдение показывает, что созданный образец среды из проводов демонстрирует свойство гиперболического метаматериала в частотном диапазоне от 1,0 до 1,5 ТГц.

#### Глава 4. Прохождение света сквозь тонкий слой среды из проводов в ближнем ИК и оптическом диапазонах частот

Метаматериал состоял из массива вертикально направленных и соединенных золотых нанопроводов (см. Рис. 4.1a). Эта среда имеет свойства, отличные от разъединенных проводов [175; 176], и может быть описана с помощью диагонального тензора диэлектрической проницаемости в приближении эффективной среды (см. раздел 4):

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

где  $\epsilon_{\parallel}$  – диэлектрическая проницаемость для электрического поля перпендикулярного оси нанопроводов (параллельно слою метаматериала),  $\epsilon_{\perp}$  – диэлектрическая проницаемость для электрического поля параллельного нанопроводам (перпендикулярно слою метаматериала) [177]. В связи с тем, что отражение от металла имеет плазмонную природу, компонента  $\epsilon_{\perp}$  может быть отрицательной в широком диапазоне длин волн при определенных геометрических параметрах массива нанопроводов. Анизотропные метаматериалы с компонентами диэлектрической проницаемости имеющие противоположные знаки ( $\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel} < 0$ ) называются гиперболическими метаматериалами и имеют гиперболический изочастотный контур. Эллиптическая дисперсия требует  $\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel} > 0$ , а ENZ режим (материала с диэлектрической проницаемостью стремящейся к нулю (ENZ)) –  $\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel} \sim 0$  и как правило  $n_{eff,\perp} < 1$ . Методы изготовления металлических нанопроводов позволяют получить контроль над длиной, диаметром и периодичностью нанопроводов, следовательно, можно контролировать частоту ENZ в пределах, необходимых для конкретных применений (см. Главу 1 настоящей диссертации). Изменяя геометрические параметры (толщина) образца достичь точного контроля над поляризацией света с помощью использования простых схем (на отражение или пропускание), что хорошо проиллюстрировано на Рисунке 4.1b.

Для иллюстрации анизотропных свойств метаматериала на основе среды из проводов, сначала рассмотрим простую среду из проводов (см. описание во Введении и рисунок 1.2), и для этого будем использовать эллипсометрические измерения. Метаматериал состоял из нанопроводов длиной 350 нм из золота, с диаметром 30 нм и шагом примерно 60 нм. Заполняющая среда –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ре-

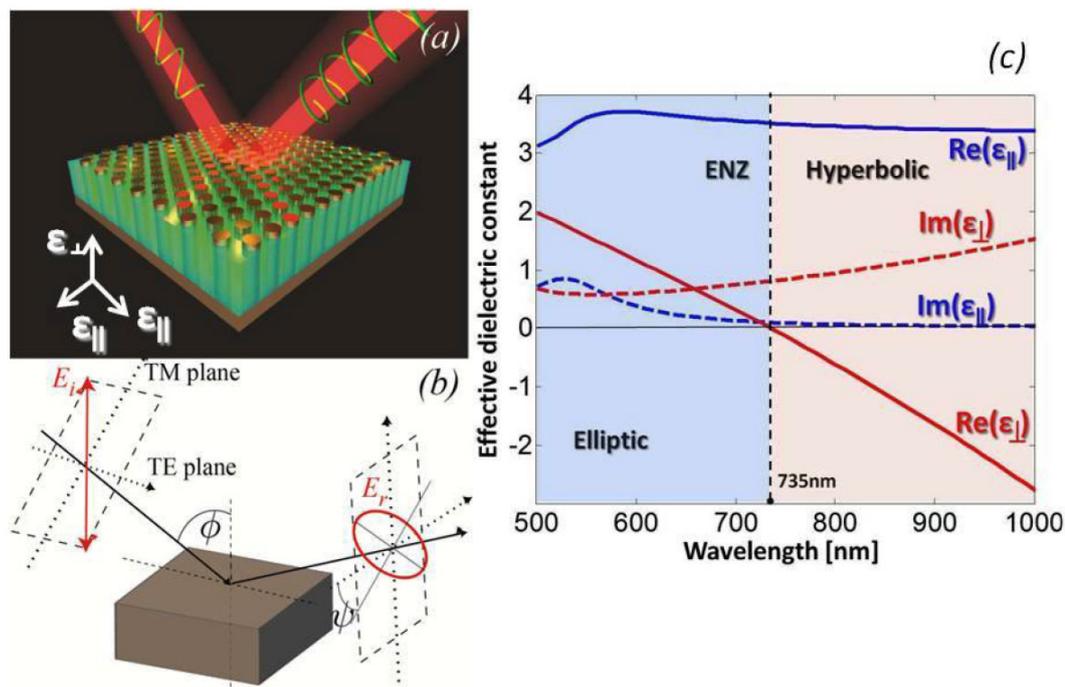


Рисунок 4.1 — (a) Схематическая диаграмма на которой изображен слой метаматериала из металлических нанопроводов для контроля поляризации в режиме отражения и пропускания света. (b) Геометрия и определения для эллипсометрических параметров. (c) Реальная (красная кривая) и вещественная (синяя кривая) части эффективных диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  метаматериала. Метаматериал состоит из Au нанопроводов внутри матрицы из оксида алюминия. Длина нанопроводов – 350 нм, диаметр – 30 нм, шаг решетки – 60 нм. Спектральный диапазон наличия эллиптической и гиперболической дисперсий также показан на рисунке.

альные и действительные части компонент тензора диэлектрической ( $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$ ) проницаемости показаны на Рисунке 4.1с. Эффективная диэлектрическая проницаемость была определена с помощью теории эффективной среды (см. раздел 4) пренебрегая нелокальными эффектами пространственной дисперсии. Режим гиперболической дисперсии переходит в обычную эллиптическую дисперсию на длине волны около 735 нм, на которой достигается режим ENZ. В эллиптическом режиме (длина волны меньше 735 нм) анизотропия метаматериала очень сильная с разницей показателя преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей  $Re(n_{\parallel}) - Re(n_{\perp}) \approx 0.25$  на длине волны  $\lambda=500$  нм, что сравнимо с анизотропией достигаемой в натуральных анизотропных кристаллах таких как рутил  $TiO_2$  ( $\Delta n = 0.3$ ). В тоже время, потери имеют важное значение в этом спектральном диапазоне, и приводят к существенному дихроизму

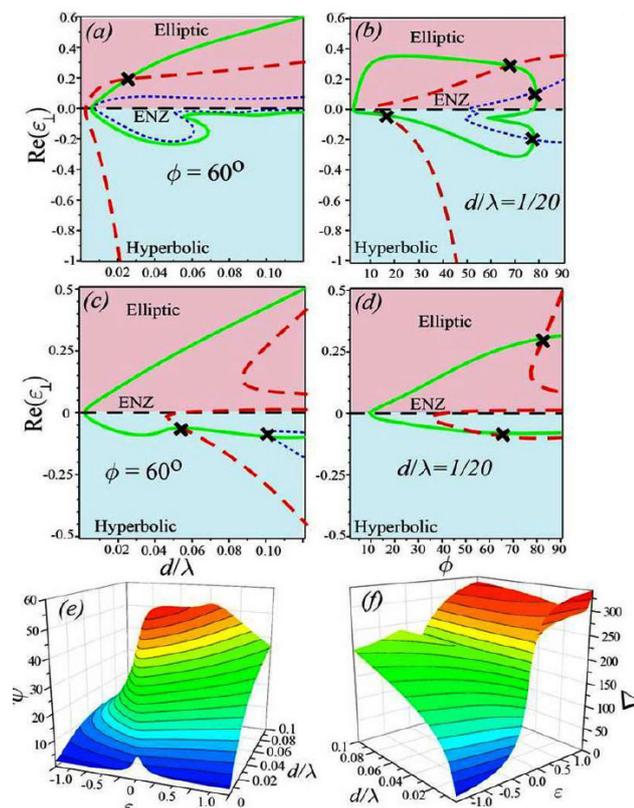


Рисунок 4.2 — Графики зависимости параметров среды из золотых нанопроводов для изменения р-поляризации падающего света: (a, b) для отражения; (c, d) для прохождения. Красная кривая соответствует  $\Delta = \pi/2$ , голубая –  $\Delta = \pi$ , зелёная –  $|\xi| = 1$ . (a, c) угол падения  $\varphi = 60^\circ$ . (b, d) толщина среды из проводов  $\lambda/20$ . Материальные параметры:  $\epsilon_{\parallel} = 4 + 0,1i$  и  $Im(\epsilon_{\perp})=0,1$ . Чёрные кресты являются точками пересечения, которым соответствуют места преобразования линейной поляризации в циркулярную (пересечения красных и зелёных кривых) и поворот на  $90^\circ$  линейной поляризации (пересечения синих и зелёных кривых). (e, f) Трёхмерные графики  $\Psi$  и  $\Delta$  эллипсометрических параметров (в градусах) для отражённого света представлены как функция от толщины  $d/\lambda$  и  $Re(\epsilon_{\perp})$ . Падающий свет р-поляризован, угол падения  $\varphi = 60^\circ$ . Спектральные диапазоны эллиптической и гиперболической дисперсий также отражены.

( $\Delta k = 0.04$ ). В гиперболическом режиме, разница в показателя преломления составляет  $Re(n_{\parallel}) - Re(n_{\perp}) \approx 1.44$  на длине волны  $\lambda=1$  мкм, что превышает анизотропию всех известных природных кристаллов. С учетом снижения потерь для компонент поля перпендикулярных оси нанопроводов, линейный эффект дихроизма дополнительно увеличивается до  $\Delta k = 1.7$ . Таким образом, среды из металлических нанопроводов обеспечивают рекордные значения для анизотропии и двулучепреломления, которые могут контролироваться путем изменения структурных параметров или через активный контроль оптических свойств метаматериала через внешнее управление.

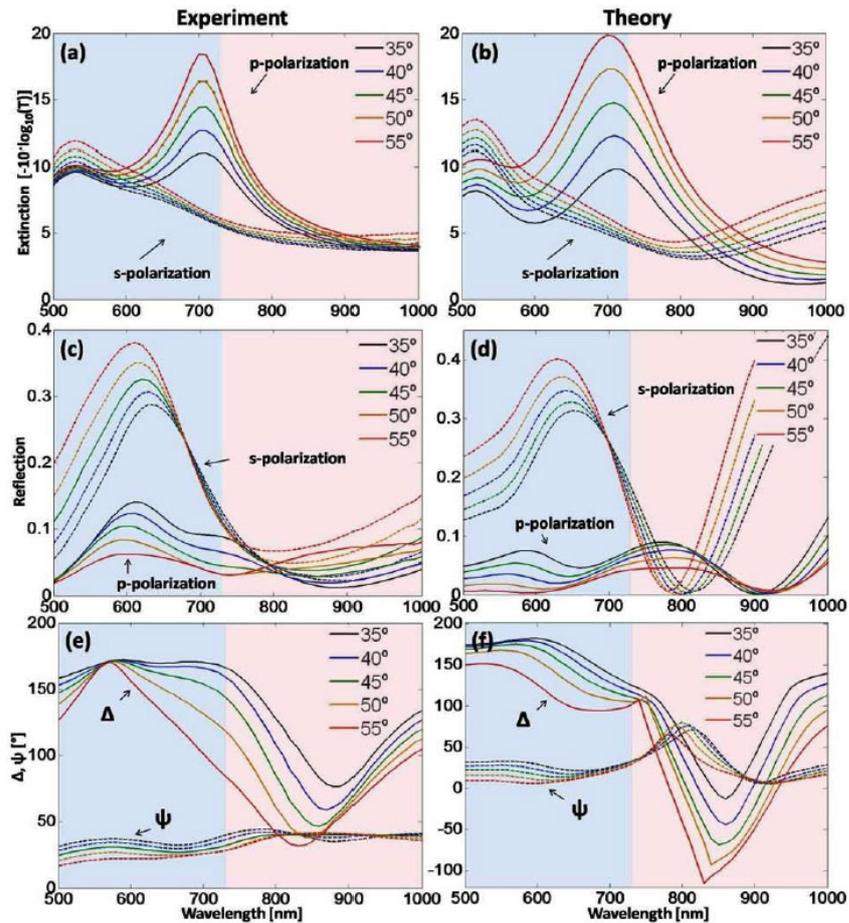


Рисунок 4.3 — (а, с, е) Экспериментальные и (b, d, f) теоретические спектры (а, b) затухания и (с, d) отражения для р-поляризованного (сплошные линии) и s-поляризованного (прерывистые линии) света для различных углов падения. (е, f) Спектры эллипсометрических параметров  $\Delta$  (сплошные линии) и  $\Psi$  (прерывистые линии) для различных углов падения. Материальные параметры отображены на Рисунке 4.1с. Спектральные диапазоны для эллиптической и гиперболической дисперсий, так же отражены.

### Преобразование поляризации в среде из нанопроводов

Для расчета анизотропии среды из плазмонных нанопроводов, необходимой для поворота линейной поляризации на  $90^\circ$  (эффект «полуволновой» пластинки) или для преобразования линейной поляризации в циркулярную (эффект «четвертьволновой» пластинки) распределения спектров пропускания и отражения были исследованы как функции от силы анизотропии, толщины слоя метаматериала, и угла падения (преобразование поляризации не происходит при нормальном падении, так как ТЕ- и ТМ- волн вырождаются в случае одноосной анизотропии). Одна из компонент диэлектрической проницаемости  $Re(\epsilon_\perp)$  изменялась с сохранением фиксированной  $\epsilon_\parallel = 4 + 0,1i$ . Изначально, материальные

потери  $Im(\varepsilon_{\parallel}) = 0,1$  были введены для того, что бы удалить эффект дихроизма, который связан с различной степенью поглощения разных компонент поляризации и предотвратить нефизичные флуктуации фазы близкие к точке ENZ (в отсутствии потерь, эффект нелокальной пространственной дисперсии [178] может существенно повлиять на результат).

Метаматериальные параметры требуемые для достижения специфического изменения поляризации линейно поляризованного (p-) падающего света могут быть определены из Рисунка 4.2, где красная прерывистая кривая соответствует сдвигу фазы  $\Delta = \phi/2$  между TE и TM компонентами электрического поля (см. Рис 4.1b), который требуется для циркулярной поляризации, в то время как синяя кривая из точек удовлетворяет условию сдвига фазы  $\Delta = \phi$ , в свою очередь это требуется для поворота плоскости поляризации, и зеленая кривая соответствует амплитудному соотношению 1. Пересечения (помечены черными крестами) красных и зеленых кривых удовлетворяет условиям полного преобразования линейной поляризации в циркулярную поляризацию, пересечения голубых и зеленых кривых соответствуют повороту падающей линейной поляризации на  $90^\circ$ , как и при отражении (см. Рисунки 4.2a,b), так и при прохождении света (см. Рисунки 4.2c,d). Все остальные точки на этих параметрических картах приводят к эллиптической поляризации. Как можно увидеть из Рисунка 4.2, преобразование поляризации происходит в окрестностях, где диэлектрическая проницаемость стремиться к нулю (ENZ точки), даже при очень тонких слоях метаматериала соответствующим долям от длины волны  $\lambda$ . Во всех рассмотренных случаях, эффекты «полуволновой» и «четвертьволновой» пластинок достигаются при показателе преломления значительно меньшим чем 1, что подчеркивает важность режима ENZ. Сопоставимая эффективность (в преобразовании поляризации) могут быть достигнуты только с помощью очень толстых слоев природных материалов. Для примера, кристалл рутила ( $TiO_2$ ) имеющий экстремально высокую природную анизотропию (более чем 10%), дает такой же эффект для «четвертьволновой» пластинки при толщине 514 нм на длине волны 590 нм.

Сильный потенциал вращения поляризации достигается в точке ENZ, в обоих случаях слабой гиперболической и эллиптической дисперсий, что обеспечивает огромные углы поворота поляризации – выше чем  $1000-3000^\circ/\lambda$ , притом что в натуральном кристалле (рутил) данное значение не превышает  $100^\circ/\lambda$ . Преимущество работы в режиме близком к ENZ состоит в том, что некоторые

компоненты поля (перпендикулярные слою) не накапливают фазу, в отличие от других режимов. В этом случае, легко получать достаточные разности фаз для более тонких метаматериальных слоев. Последующее увеличение толщины слоя метаматериала вызовет неэквивалентные потери для ТЕ и ТМ компонент и нарушит баланс между их амплитудами, что приведет к дихроизму.

Помимо параметров, представленных на параметрических картах (см. Рис. 4.2(a–d)), остальные части амплитудно-фазового пространства показаны на трехмерных Рисунках 4.2(e,f), которые показывают распределение эллипсометрических углов (уравнение 4.4) от толщины метаматериального слоя  $\lambda/d$  и  $Re(\epsilon_{\perp})$  на угле падения  $60^{\circ}$ . Как и ожидалось, накопление максимальной фазы происходит вблизи точек ENZ, а также широкий диапазон фазовых углов может накапливаться с толстых слоев метаматериала.

Управление поляризацией света с помощью метаматериала на основе среды из металлических проводов имеет ряд преимуществ, такие как высокая эффективность и простота изготовления. Другие подходы для контроля поляризации с помощью метаматериалов включают использование «стереометаматериалов» [179] и «скрученных» [180] метаматериалов. Оба варианта предполагают высокоэффективный контроль над поляризацией света, но требуют гораздо более сложного метода изготовления («слой за слоем») и толщиной в сотни нанометров. Метаматериалы на основе скрученных золотых спиралек требуют микронных толщин [181]. Неэрмитовые метаматериалы могут эффективно управлять поляризацией даже при очень небольшой толщине отдельных слоев [182]. Нелинейная оптическая активность в метаматериалах может быть в миллионы раз выше, чем в природных кристаллах, но при этом проявляется сильная зависимость от мощности проходящего излучения, что приводит к малому углу поворота линейной поляризации [183]. Следует отметить, что метаматериалы на основе сред из проводов в режиме ENZ, как было показано ранее, могут работать в качестве узкополосных фильтров [184], но не в качестве преобразователей поляризации.

Спектральные зависимости прохождения и отражения от эллипсометрического угла  $\Psi$  и  $\Delta$ , получены из измерений описанных в разделе 4, обеспечивают подтверждение предсказанных сильных поляризационных эффектов (см. Рис. 4.3(a–f)). Эксперимент был сделан для 5 различных углов падения от  $35^{\circ}$  до  $55^{\circ}$ . Спектр затухания (см. Рис. 4.3(a)) полученный из спектра пропускания, яв-

ляется обычным для метаматериала на основе среды из металлических нанопроводов с поперечным резонансом около 520 нм для поля, перпендикулярного оси нанопроводов, и продольным резонансом около 700 нм, возбуждаемые светом, поляризованным параллельно оси нанопроводов. С увеличением угла падения, продольный резонанс становятся более выраженными, так как составляющая электрического поля вдоль оси нанопроводов увеличивается. Продольный пик расположен недалеко от длины волны, где работает режим ENZ, что было отмечено ранее [177]. Спектры отражения имеют более сложную структуру с менее выраженными угловыми зависимостями (см. Рис. 4.3(с)). Продольный резонанс на спектре затухания может быть соотнесен с уменьшением отражения.

Измеренный параметр  $\Delta$ , который описывает вращение плоскости поляризации, значительно изменяется при переходе от традиционного к гиперболическому режиму дисперсии (см. Рис. 4.3(e,f)). Можно увидеть, что существует набор длин волн, для которых  $\Delta$  равна  $90^\circ$ , что указывает на полное преобразование линейно поляризованного света в циркулярно-поляризованный на отражении. Эта точка, очень чувствительна к углу падения и может быть получена только в непосредственной близости от ENZ. С другой стороны,  $\Psi$ , это изменение амплитуды, близок к  $45^\circ$  по всей области спектра, показывающий, что дихроизм структуры играет незначительную роль для тонких структур.

Моделирование экспериментальных данных было выполнено с помощью аналитических выражений, полученных методом матриц переноса [185] с эффективным показателем преломления показанным на Рисунке 4.3(с). Для нашей среды из проводов абсолютная величина соотношения  $\varepsilon_\perp$  и  $\varepsilon_\parallel$  не превышает единицы, что аналогично условиям показанным на Рисунке 4.2. Видно, что все значения на рисунке 4.3 хорошо описываются теоретической моделью. Оптимальные геометрические параметры для среды из проводов находятся в пределах 5% от тех, что были непосредственно измерены на изготовленной среде из металлических нанопроводов (см. раздел 4).

Самые сильные различия между экспериментом и моделированием наблюдаются для участков с поляризационными параметрами, так как измерение поляризация это фазо-чувствительные измерения, которые гораздо более чувствительны к небольшим изменениям параметров образца по сравнению с измерениями интенсивности отражения и пропускания. В частности, моделирование  $\Delta$  показывает резкие изменения (с разрывом производной), на точках близких к

ENZ (см. Рисунок 4.3е), где компоненты поля перпендикулярные слою материала имеют сдвиг на  $\Phi$  по фазе. На длинах волн, где отражение близко к нулю, так же наблюдается сильное изменение фазы. В то же время, в экспериментально измеренных зависимостях, минимальное отражение значительно больше нуля, таким образом, изменение  $\Delta$  меньше. Отклонений между экспериментом и моделью для всех представленных результатов связано с несовершенством образца, особенно из-за неоднородностей в высоте нанопроводов. Хотя пространственная дисперсия (нелокальные эффекты) не были приняты во внимание и, в целом, как ожидается, имеют мало влияния на неотожженные среды из нанопроводов в связи с большими потерями, высокая чувствительность в измерений поляризации может еще в состоянии «видеть» нелокальные эффекты, что приводит к возникновению дополнительных отклонений между теорией и экспериментом.

**Методы** Моделирование поляризационных свойств. Рассматривая слой одноосного анизотропного метаматериала с главной осью, ориентированной перпендикулярно к прозрачной изотропной подложке и ограниченной вакуумом (см. рисунок 4.1b), коэффициент отражения для р-поляризованной и s-поляризованной моды выражается как:

$$r_p = \frac{\left(1 - \frac{k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{0z}}\right) - i \tan(k_{zp}d) \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{zp}} - \frac{r_{zp}}{\varepsilon_{\parallel}k_{zp}}\right)}{\left(1 + \frac{k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{0z}}\right) - i \tan(k_{zp}d) \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{zp}} + \frac{r_{zp}}{\varepsilon_{\parallel}k_{zp}}\right)} \quad (4.2)$$

и

$$r_s = \frac{\left(1 - \frac{k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{0z}}\right) - i \tan(k_{zs}d) \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{zs}} - \frac{r_{zs}}{\varepsilon_{\parallel}k_{zs}}\right)}{\left(1 + \frac{k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{0z}}\right) - i \tan(k_{zs}d) \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}k_{z,sub}}{\varepsilon_{sub}k_{zs}} + \frac{r_{zs}}{\varepsilon_{\parallel}k_{zs}}\right)}, \quad (4.3)$$

соответственно. Где,  $k_{zp}^2 = \varepsilon_{\parallel}k_0^2 - \beta^2\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}$ ,  $k_{zs}^2 = \varepsilon_{\parallel}k_0^2 - \beta^2$ , и  $k_{0z}^2 = k_0^2 - \beta^2$ ,  $\beta$  – компонент волнового вектора в плоскости (xy) падающего света,  $d$  – толщина слоя метаматериала,  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  – компоненты диэлектрической проницаемости метаматериала (выражение 4.1), соответственно,  $\varepsilon_{sub}$  – диэлектрическая проницаемость подложки, в тоже время надлежащий слой вакуума –  $\varepsilon_{sub} = 1$ .

Изменение поляризации, испытываемые плоской волной отраженной от плоской поверхности, описывается через отношение коэффициентов отражения ( $r_p/r_s$ ) для их р- (ТМ) и s- (ТЕ) компонент поляризации (см. рисунок 4.1) в

общем комплексное число [186]:

$$\xi = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (4.4)$$

где  $\tan \Psi$  – отношение амплитуд p- и s- компонент,  $\Delta$  – показывает сдвиг по фазе между p- и s- компонентами. Преобразование поляризации падающего луча из линейно поляризованного света, повернутого на  $45^\circ$  к плоскости падения, в циркулярно-поляризованный свет происходит при  $\xi = i$  ( $\Psi = 45^\circ$ ,  $\Delta = 90^\circ$ ).  $\xi = -1$  ( $\Psi = 45^\circ$ ,  $\Delta = 180^\circ$ ) показывает поворот линейно поляризованного света на  $90^\circ$ .

Модель эффективной среды. Для моделирования оптических свойств метаматериала, экспериментальные параметры (размеры, диэлектрическая проницаемость среды и проводов) нанопроводов были использованы для расчета диэлектрической проницаемости метаматериального слоя, используя стандартную модель эффективной среды Максвелла-Гарнетта модели описанной в [187] с модифицированным внутрестерживым тензором взаимодействий  $\gamma$ .

Изготовление образца. Образец метаматериала на основе среды из нанопроводов был изготовлен методом, описанным в разделе 1.3. Сначала, на поверхность подготовленной стеклянной пластинки (толщиной 1 мм) с помощью реактивного магнетронного напыления напылялся слой толщиной 10 нм Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, далее напылялся слой золота толщиной 5 нм, затем 350 нм Al. Далее, алюминий анодировался в серной кислоте (20 В) для получения пористой пленки из оксида алюминия. Далее осуществлялось электрохимическое осаждения золота в каналы пористой пленки.

## Выводы

Предложен и экспериментально продемонстрирован ультратонкий метаматериал на основе среды из металлических нанопроводов для управлением поляризацией света. В конфигурациях на отражение и пропускание при наклонном падении света было экспериментально продемонстрировано преобразование поляризации (от линейной к циркулярной) в среде из нанопроводов толщиной 350 нм, что не может быть достигнуто с помощью природных одноосных материалов на такой же толщине образца и геометрии эксперимента. Теоретически продемонстрировано полное преобразование линейной поляризации в циркулярную и поворот на  $90^\circ$  линейной поляризации в геометриях на отражение и пропускание через слой среды из плазмонных золотых нанопроводов толщиной  $\lambda/20$ .

Дополнительно, сверхбыстрое управление модуляцией фазы для отраженного и прошедшего света может быть достигнуто, что приводит к значительным (более чем на  $40^\circ$ ) поворотам поляризации. Это важный шаг к созданию сверхчувствительных к поляризации устройств для свободного пространства и для интегрированной фотоники.

## Глава 5. Оптические свойства пористого InP

Были изготовлены два набора образцов нанопористых матриц InP. В наборе 1 поры распространяются вдоль направления [100]. В наборе 2, поры распространяются в направлениях близких к [111] на глубину 8,5 мкм. Наборы были изготовлены методом анодного электрохимического травления промышленных подложек InP дырочного типа проводимости ( $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  для образцов 1 и 2, соответственно) в водном хлоридном электролите. Травление пор происходило в соответствии с реакцией нуклеофильного замещения [59; 167].

В результате, были изготовлены полупроводниковые нанопористые матрицы с системой пор со средним размером от 20 до 70 нм и длиной до 150 мкм. Соотношение длины поры к её диаметру достигает 7500. Дисперсия диаметра пор не превышает 15%. Однородность по длине поры (колебание фронта травления) соответствует однородности распределение легирующей примеси в исходных подложках InP. Неоднородный переходный слой толщиной  $\sim 2$  мкм вблизи поверхности образцов удалялся с помощью ионного травления. После окончания порообразования, пористая матрица отделяется от подложки путем изменения режима травления. Морфологические и оптические исследования были проведены для всех наборов образцов. Для более подробных оптических исследований были выбраны 2 образца: с однонаправленными порами (с порами направленными вдоль направления [100]) толщиной 30 мкм и со скрещенными порами (поры направленные вдоль направлений близких к [111]) толщиной 8,5 мкм.

На Рисунке 5.1 представлено изображение обратной стороны (поверхность (100)) образца 1 (с порами направленными вдоль направления [100]) полученное с помощью РЭМ. Толщина пористого слоя –  $\sim 30$  мкм. поры однонаправлены вдоль направления [100]. Степень пористости для данной пористой матрицы –  $\sim 70\%$ , средний диаметр пор – 50 нм, дисперсия по диаметру поры –  $\sim 15\%$ , толщина стенок пор – 12–15 нм.

На Рисунке 5.2 представлено РЭМ-изображение скола по поверхности (110) образца 2. Образец имеет поры направленные вдоль направлений близких к [111]. Толщина пористого слоя 8,5 мкм. Коэффициент пористости – 70%,

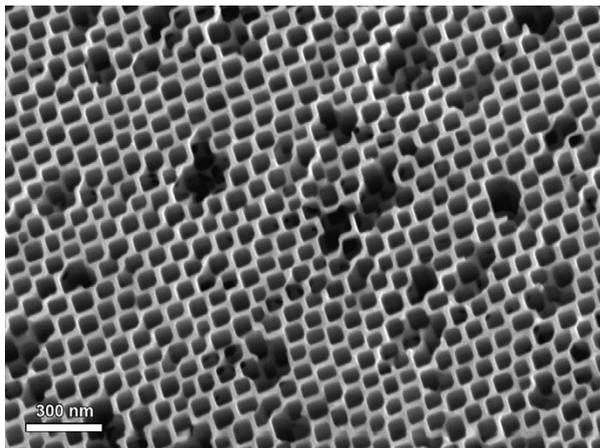


Рисунок 5.1 — РЭМ изображение поверхности нанопористой матрицы InP, образец 1. В образце поры распространяются вдоль направления  $[100]$ . Размер пор хорошо виден из метки.

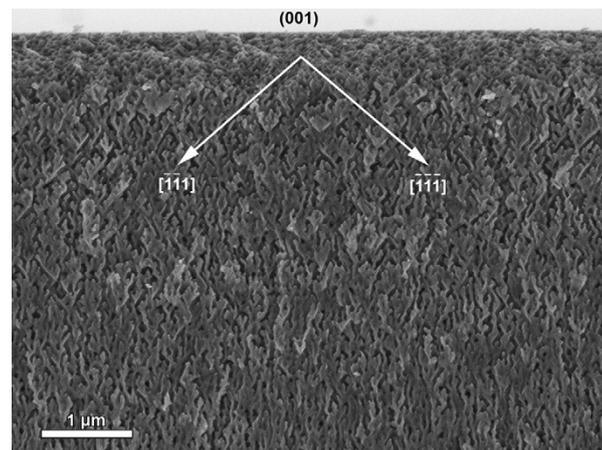


Рисунок 5.2 — РЭМ изображение скола (по поверхности  $(110)$ ) нанопористой матрицы InP, образец 2. В образце поры распространяются вдоль направлений близких к  $[111]$ . Размер пор хорошо виден из метки.

диаметр пор – 55 нм, дисперсия пор по размерам – 15%, толщина стенок пор – 15–18 нм.

Спектр поглощения около фундаментального края поглощения для обоих образцов был практически идентичен. Спектр поглощения для образца 1 по сравнению с поглощением для объемного InP представлен на Рисунке 5.3.

Поскольку размер пор меньше длины волны света рассмотрим образцы как однородные сплошные среды с эффективной диэлектрической проницаемостью (пренебрегаем отражением от различных возможных слоев в структуре). Есть многочисленные теоретические модели для описания диэлектрической функции нанокompозитных материалов [188]. Независимо от любой модели следует ожидать, что диэлектрическая проницаемость для света, поляризованного вдоль пор ( $\varepsilon_{eff}^{\parallel}$ ) и перпендикулярно порам ( $\varepsilon_{eff}^{\perp}$ ) различны и  $\varepsilon_{eff}^{\parallel} > \varepsilon_{eff}^{\perp}$ .

Спектры пропускания для линейно и циркулярно-поляризованного света были измерены при нормальном и наклонном падении для двух образцов. Поляризатор всегда был ориентирован вдоль направления  $45^\circ$  по отношению к вертикальной оси. Использовался анализатор для измерения степени линейной поляризации в направлении, которое совпадает с осью поляризатора и наклоненной на  $45^\circ$  по отношению к нему. Для измерения циркулярной поляризации мы

использовали «четвертьволновую» пластинку. Были измерены параметры Стокса для прошедшего света в широком спектральном диапазоне.

Слабая интерференция связанная с Фабри-Перо резонансом наблюдалась в широком частотном диапазоне (см. вставку на рис. 5.3). При наклонном падении света интерференция для s- и p- поляризованного света не совпадают. При анализе этой интерференции при угле падения света  $45^\circ$  был рассчитан эффективный показатель преломления для света, поляризованного перпендикулярно ( $n_{eff}^\perp$ ) и параллельно ( $n_{eff}^\parallel$ ) порам. использовалось простое соотношение для определения показателя из интерференционной структуры:

$$n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{1}{l}.$$

Где,  $n$  – показатель преломления,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – две длины волны соответствующие соседним максимумам интерференции и  $l$  – толщина образца. Полученные значения показателей преломления относятся к основным осям. Данные для нескольких длин волн представлены в Таблице 8.

Следует отметить, что полученные значения показателя преломления значительно бОльшие, чем можно было бы ожидать при использовании моделей эффективной среды. Действительно, для объемного InP показатель преломления  $n = 3.19$  на  $0,95$  eV [76]. Пористость образца составляет 70%. Следовательно, максимальное значение показателя преломления слоя пористой структуры должно быть порядка  $n \propto 1$ . Это означает, что простая модель эффективной среды для показателя преломления на основе усреднения для нашей среды не действует. Тем не менее, поскольку толщина стенок и ширина поры меньше, чем длина волны света, проблема связана с методом усреднения, но не эффективной диэлектрической проницаемостью среды. Действительно, используя модель эффективной диэлектрической проницаемости среды, мы пренебрегаем интерференцией в структуре.

Когда свет распространяется в анизотропной среде, есть три причины изменения поляризации света:

- вращение линейно поляризованного света (гиротропия),
- преобразование линейной поляризации в циркулярную (двулучепреломление),
- оба эффекта вместе.

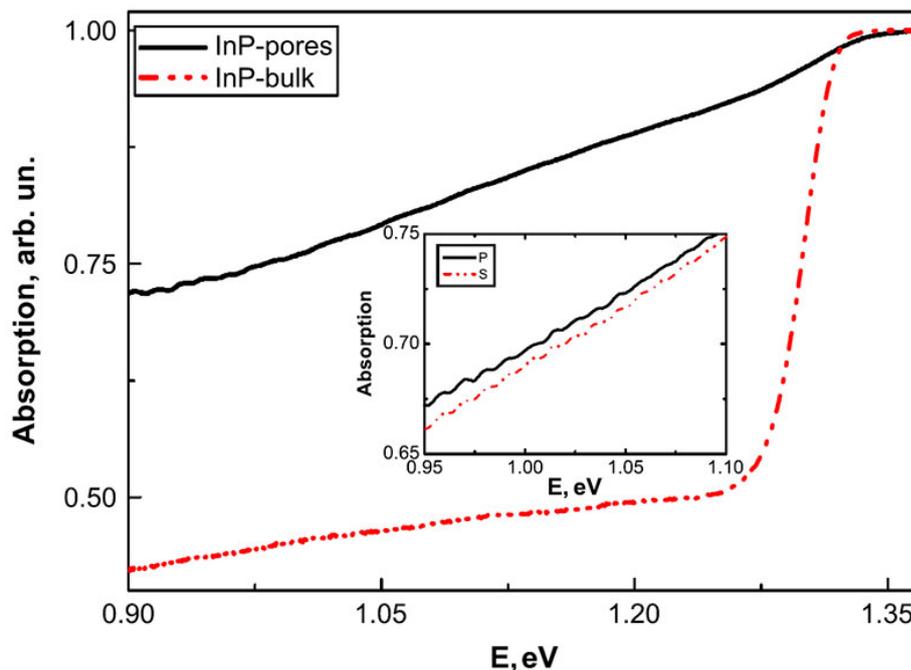


Рисунок 5.3 — Нормализованный спектр поглощения для пористого Образца 1 с толщиной пористого слоя 30 мкм (непрерывная линия) от объемного InP толщиной 290 мкм. На врезке показан спектр пористого образца в районе 1,0 эВ, где хорошо наблюдалась интерференция Фабри-Перо.

Для описания поляризационных свойств света, прошедшего через образец используются параметры Стокса [189]. Параметры Стокса состоят в следующем:

1. Степень линейной поляризации на осях  $X - Y$ :

$$P_{lin} = \frac{I_X - I_Y}{I_X + I_Y},$$

где,  $I_{X,Y}$  – интенсивность света прошедшего сквозь образец и поляризованного в направлениях  $X$  и  $Y$ .

2. Степень циркулярной поляризации:

$$P_{circ} = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-},$$

где,  $I_{\pm}$  – интенсивность света в правой и левой циркулярных поляризациях.

Таблица 8 — Показатель преломления для света поляризованного перпендикулярно ( $n_{eff}^\perp$ ) и параллельно ( $n_{eff}^\parallel$ ) порам.

Энергия (eВ)	$n_{eff}^\parallel$	$n_{eff}^\perp$
1,12	2,88	2,73
0,95	2,81	2,70
0,83	2,78	2,70

3. Степень линейной поляризации по отношению к осям повернутым на  $45^\circ$  по отношению к осям  $X$  и  $Y$  вокруг оси  $Z$ :

$$P_{lin}^{45} = \frac{I_{+45} - I_{-45}}{I_{+45} + I_{-45}}.$$

Эти параметры полностью описывают поляризацию света. Для полностью поляризованного света:  $(P_{lin})^2 + (P_{circ})^2 + (P_{lin}^{45})^2 = 1$ . Для частично поляризованного света разница между 1 и значения описывает неполяризованную компоненту света.

В эксперименте измерены эти параметры при нормальном падении и при угле падения света в  $45^\circ$ .

Из экспериментальных данных обнаружено отсутствие гиротропии для обоих образцов, т.е. отсутствует поворота плоскости линейной поляризации. При нормальном падении света не наблюдалось изменения поляризации прошедшего света сквозь образец 1 (см. Рис. 5.4).

Для образца 1 сумма квадратов параметров Стокса уменьшается с 95% на энергии 1,1 eВ до 60% на энергии 0,77 eВ. Деполяризация показывает увеличение рассеяния света на неоднородностях структуры. Размер неоднородностей меньше чем длина волны света, и чем больше длина волны, тем менее свет становится чувствителен к неоднородностям. Для более коротких длин волн размер неоднородностей становится сравнимыми с длиной волны. В результате, Рэлеевское рассеяние и деполяризация повышается на коротких длинах волн.

При наклонном падении света на образец 1 (см. Рис. 5.5) мы обнаружили трансформацию линейной поляризации в циркулярную, что показывает наличие двулучепреломления. Действительно, показатель преломления вдоль и перпендикулярно порам различен и поэтому появляется эффект двулучепреломления. Из этих данных можно сделать оценку разницы ( $n_{eff}^\parallel - n_{eff}^\perp$ ) показателей пре-

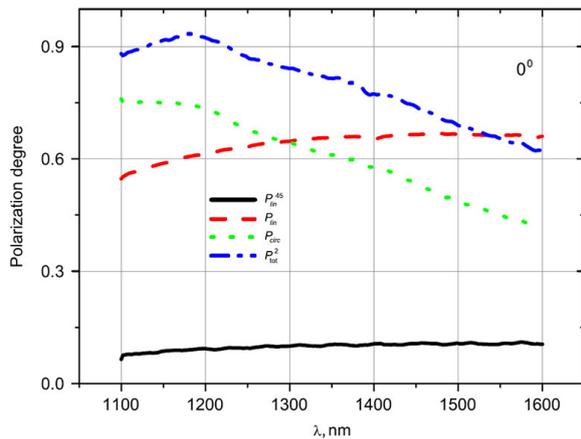


Рисунок 5.4 — Спектральная зависимость параметров Стокса при нормальном падении света на образец 1: степень линейной поляризации в осях  $(X, Y)$  —  $P_{lin}$  (прерывистая линия), степень линейной поляризации в осях повернутых на  $45^\circ$  по отношению к  $X$  и  $Y$  —  $P_{lin}^{45}$  (непрерывная линия), степень циркулярной поляризации —  $P_{circ}$  (линия из точек),  $P_{tot}^2$  — сумма квадратов параметров Стокса (линия точка–тире).

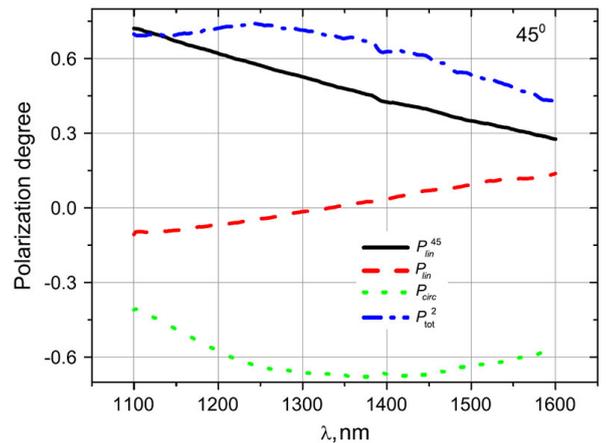


Рисунок 5.5 — Спектральная зависимость параметров Стокса при падении света под углом  $45^\circ$  на образец 1: степень линейной поляризации в осях  $(X, Y)$  —  $P_{lin}$  (прерывистая линия), степень линейной поляризации в осях повернутых на  $45^\circ$  по отношению к  $X$  и  $Y$  —  $P_{lin}^{45}$  (непрерывная линия), степень циркулярной поляризации —  $P_{circ}$  (линия из точек),  $P_{tot}^2$  — сумма квадратов параметров Стокса (линия точка–тире).

ломления, которая оказалась очень близка к значению, сделанному из интерференции.

Для образца 2 (поры распространяются вдоль 4 эквивалентных направлений близких к  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  и  $[11\bar{1}]$  на глубину 8,5 мкм), было обнаружено сильное двулучепреломление при нормальном падении света, даже там, где двулучепреломление для образца 1 не наблюдалось. Если поры в этих направлениях будут абсолютно идентичными, образец должен быть оптически изотропен. Однако, РЭМ изображения (см. Рисунок 5.2) позволяют заключить только то, что поры существуют, но никаких выводов сделать нельзя касательно их размеров. Эффект двулучепреломления указывает на то, что размеры пор (поперечное сечение и длина) могут быть разными для разных кристаллографических направлений. В результате, получаем эффективную одноосную среду, в которой показатели преломления для распространения света в разных направлениях различны.

Из условия эксперимента для образца 2. Свет проходит через поляризатор и падает по нормали к поверхности образца. Степень линейной поляризации прошедшего света анализировалась анализатором ось которого повернута на  $45^\circ$  к поляризатору. Красная кривая на Рисунке 5.6 показывает экспериментальное распределение степени линейной поляризации от угла между осью поляризатора и осью образца (вращение образца в плоскости  $Z$ ).

Для степени поляризации линейно поляризованного света, прошедшего через образец по оси, можно вывести формулу:

$$P_{cir}(\phi) = \frac{(\sin 4\phi - 2\sin^2 2\phi)\sin^2(d/2)}{2 + (\sin 4\phi + 2\sin^2 2\phi)\sin^2(d/2)}, \quad (5.1)$$

где  $\phi$  – угол между осью поляризации и осью образца,  $d = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta n \cdot l$  – оптическая толщина образца на длине волны  $\lambda$ ,  $l$  – геометрическая толщина образца,  $\Delta n$  – различие между показателем преломления вдоль и поперек пор.

Непрерывная черная линия на Рисунке 5.6 показывает степень линейной поляризации вычисленную по формуле (5.1) с параметрами:  $\Delta n = 0,1$ ,  $l = 8,5$  мкм. Можно видеть хорошее совпадение теории и эксперимента.

Была измерена зависимость степени линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец 2 от угла поворота образца вокруг оси  $z$ , где поры были заполнены жидкостью с высоким значением диэлектрической проницаемости.

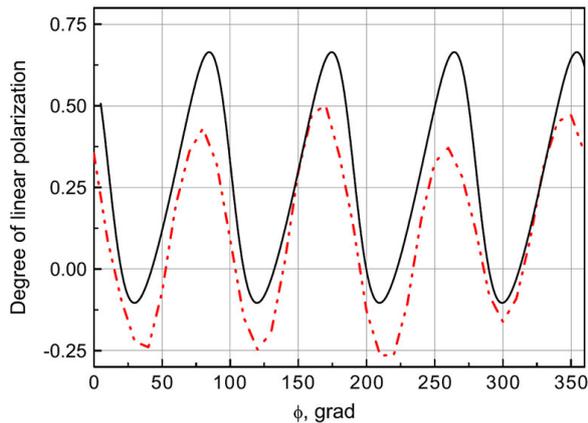


Рисунок 5.6 — Экспериментально измеренная (красная линия точка-тире) угловая зависимость степени линейной поляризации линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец 2. Вычисленная угловая (непрерывная линия) зависимость по формуле (5.1). Небольшое расхождение объясняется неэквивалентностью используемых поляризаторов.

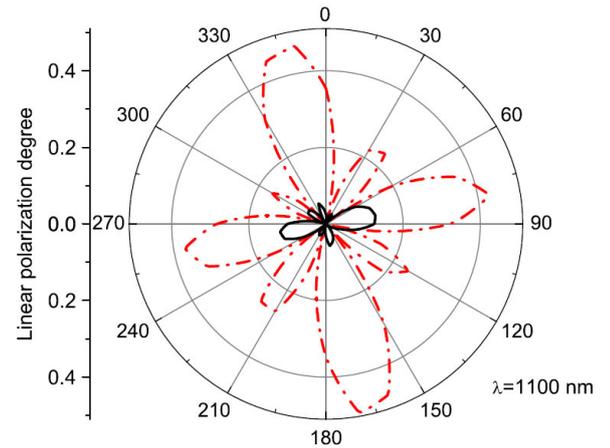


Рисунок 5.7 — Экспериментально измеренная (красная линия точка-тире) угловая зависимость степени линейной поляризации линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец 2. Непрерывная линия – поры заполнены  $\alpha$ -бромнафталином. Небольшое расхождение объясняется неэквивалентностью используемых поляризаторов.

Использован  $\alpha$ -бромнафталин  $C_{10}H_7Br$  с показателем преломления  $n = 1.7$  на длине волны 1100 нм. На рисунке 5.7 показано сравнение угловой зависимости степени поляризации для образца 2 с пустыми порами и для этого же образца заполненного  $\alpha$ -бромнафталином. Видно, что для заполненных пор двулучепреломление гораздо слабее.

### **Выводы**

Нанопористые матрицы на основе InP были изготовлены методом анодного электрохимического травления и с помощью РЭМ и оптическими методами. РЭМ и оптические измерения показали, что были получены однородные массивы нанопористых матриц InP с порами распространяющимися в направление [100] (длина пор 30 мкм, диаметр пор – 50 нм) и в направлениях близких к [111] (толщина пористого слоя 8,5 мкм, диаметр пор – 55 нм) для образцов 1 и 2, соответственно. Оптические измерения параметров поляризации света прошедшего сквозь образцы (параметры Стокса) установили следующее:

1. Образцы можно рассматривать как оптически однородные среды с эффективным показателем преломления.
2. В образце 1, с порами однонаправленными вдоль направления [100], двулучепреломление наблюдается только при наклонном падении света на образец.
3. Анизотропия показателя преломления вдоль и перпендикулярно порам, соответственно, была измерена.
4. В образце 2, с порами направленными вдоль четырех эквивалентных направлений близких к [111],  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  и  $[11\bar{1}]$ , двулучепреломление наблюдалось при нормальном падении света на образец.
5. Заполнение пор жидкостью с высоким значением показателя преломления приводит к значительной модификаций оптических свойств полученной структуры, а именно к изменению эффективного показателя преломления.

## Глава 6. Эмиссия терагерцового излучения из нанопористых полупроводниковых матриц под действием коротких импульсов света

### 6.1 Гигантское усиление эмиссии терагерцового излучения из нанопористого GaP

Для исследования терагерцовой эмиссии под действием коротких импульсов света была изготовлена методом анодного электрохимического травления (см. раздел 2.1 настоящей диссертации) нанопористая матрица GaP с толстым пористым слоем. РЭМ изображение матрицы представлено на Рисунке 6.2. Параметры пористого слоя: диаметр пор –  $26 \pm 3$  нм, толщина стенок –  $27 \pm 5$  нм, направление распространения пор –  $[111]_B$ , толщина пористого слоя –  $40 \pm 1$  мкм, соотношение длина/диаметр – 1500 и степень пористости пористого слоя –  $65 \pm 10\%$ .

Экспериментальная установка для исследования возбуждения терагерцового излучения основана на основе Yb:KGW лазера, работающего на длине волны 1030 нм с длительностью импульса 160 фс и частотой следования импульсов 200 кГц. Средняя мощность 6 Вт. Вторая гармоника лазера использовалась для получения 515 нм длины волны излучения. Параметрический генератор, позволяющий генерировать фемтосекундное излучение на длинах волн от 650 до 2000 нм с длительностью импульса до 150 фс [190], использовался для изменения длины волны возбуждающего фемтосекундного импульса лазера. Исследуемый образец возбуждался от фемтосекундного лазера и излучал ТГц сигналы, который детектировался фото-проводящей GaAsBi антенной [191]. Антенна освещалась небольшой частью излучения Yb:KGW лазера, мощность которого была снижена до 5 мВт с помощью двух светоделителей. Излучаемые ТГц импульсы детектировались путем измерения фототока, индуцированного в GaAsBi детекторе и усиленного с помощью селективного вольтметра. Частотные спектры были получены с использованием быстрого Фурье преобразования. Ширина спектра измеряемого сигнала (ТГц) и его сигнал-шум (S/N) сравнимы с характеристиками систем терагерцовой спектроскопии, с высокой частотой повторения фемтосекундных сигналов. Установка обеспечивает возможность работать в диапазоне частот до 3 ТГц с динамическим диапазоном  $10^5$  при 0,75 ТГц.

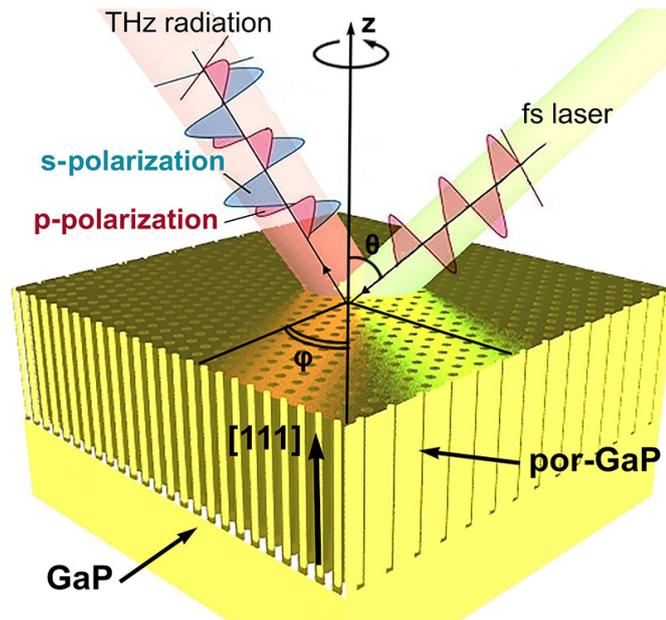


Рисунок 6.1 — Схематический рисунок геометрии эксперимента. Зеленый луч – фс лазер и коралловый конус – терагерцовый луч. S-поляризованное излучение перпендикулярно плоскости падения и р-поляризованное излучение поляризовано параллельно плоскости падения. Обе поляризации перпендикулярны направлению распространения ТГц луча. Ориентация образца показана в полярных координатах, где ось  $z$  перпендикулярна поверхности кристалла (111),  $\varphi$  – азимутальный угол,  $\vartheta$  – зенитный угол.

Принципиальная схема эксперимента показана на Рисунке 6.1. Фемтосекундный лазер освещает небольшой участок на поверхности образца. Диаметр пучка был равен  $\sim 3$  мм и угол падения составлял  $45^\circ$ . Наблюдалась эмиссия когерентного терагерцового излучения под углом  $45^\circ$ . Фурье спектры эмиссии терагерцового излучения для её s- и р- компонент поляризаций для пористого GaP и р-поляризации для объемного фосфида галлия представлены на Рисунке 6.3 в. Все измерения были сделаны при постоянных параметрах фемтосекундного лазерного импульса (длина волны 515 нм, мощность 550 мВт).

### 6.1.1 Обсуждение

Обнаружено сильное (более чем на 3-4 порядка) усиление эмиссии терагерцового излучения из пористого GaP по сравнению с объемный GaP

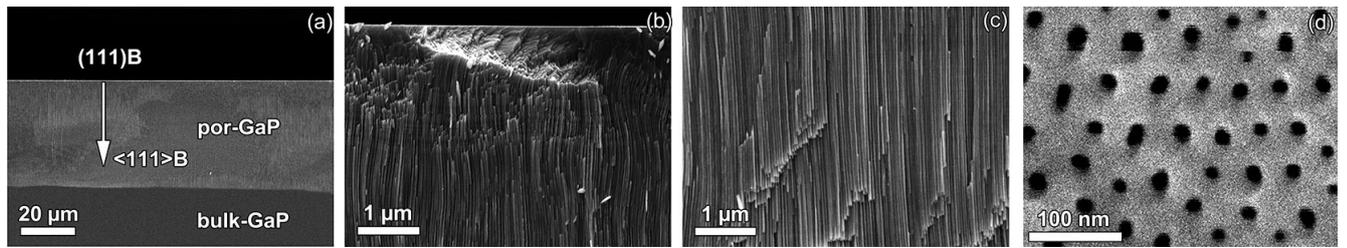


Рисунок 6.2 — РЭМ изображения пористого GaP для исследования эмиссии терагерцового излучения. **(a)** Общий вид пористого слоя GaP. Поры в образце распространяются вдоль направления  $[111]B$ . **(b)** Скол приповерхностного слоя. Средняя толщина составляет 2,2 мкм. **(c)** Скол средней части пористого слоя. Все поры однонаправлены и распространяются вдоль  $[111]B$ . **(d)** Поверхность пористого слоя после ионного травления (приповерхностный слой удален). Форма и диаметр пор изменены из-за переосаждения материала во время ионно-лучевого травления.

для р-поляризованного терагерцового излучения в диапазоне 0,5–1,0 ТГц. S-поляризованное терагерцовое излучение для объемного GaP не было обнаружено. Однако, для пористого GaP была обнаружена s-поляризация эмиссии терагерцового излучения сопоставимая по интенсивности с р-поляризацией из пористого GaP. Для возбуждения терагерцовой эмиссии использовалась длина волны возбуждающего излучения 515 нм, данная длина волны проникает на всю глубину пористого слоя (примерно 40 мкм) в отличие от того, если используется объемного GaP, где падение интенсивности в 2 раза происходит на глубине 40 мкм. Дополнительная причина усиления интенсивности терагерцового излучения находится в увеличении выхода терагерцового излучения из пористой структуры. Во-первых, пористый слой не поглощает терагерцовое излучение из-за отсутствия свободных носителей (электронов), которые захвачены поверхностными состояниями, в отличие от объёмного GaP. Во-вторых, в улучшении вывода терагерцового излучения из-за уменьшения показателя преломления  $n_{eff}^{THz}$  в терагерцовой области длин волн по сравнению с  $n_{bulk}^{THz}$  и наличия слоя объемного GaP (с обратной стороны пористого GaP) который дает дополнительное отражение.

На рисунке 6.3а представлена зависимость интенсивности эмиссии терагерцового излучения из пористого фосфида галлия от энергии кванта лазерного возбуждающего излучения. Обнаружено, что максимум эмиссии терагерцового излучения находится при энергии кванта 2,406 эВ (515 нм в длинах волн). Спектр представленный на рисунке нормализован на максимум. Пробел между

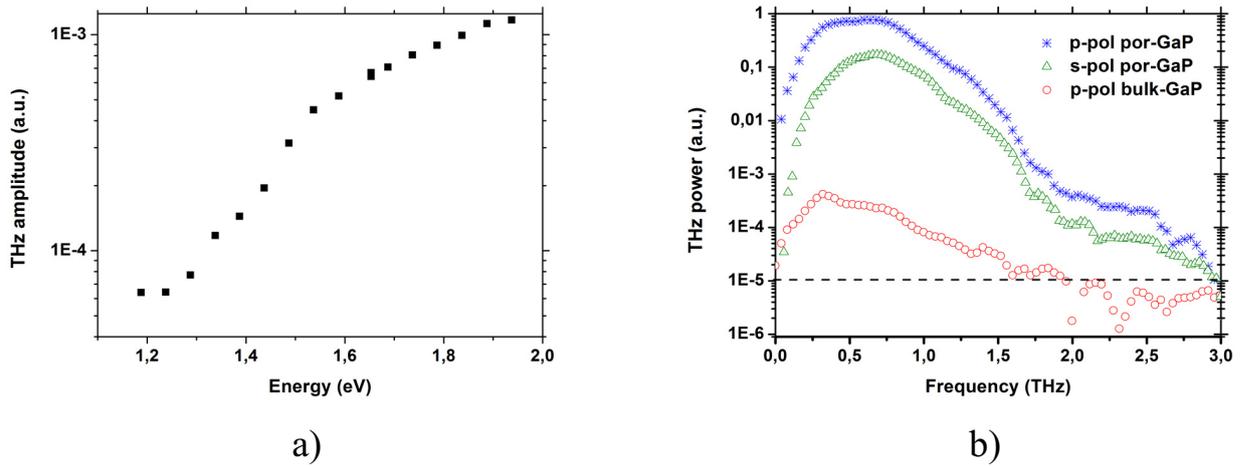


Рисунок 6.3 — **a)** ТГц спектр возбуждения из пористого GaP (нормированной на максимум при 2,406 эВ (515 нм)). Все точки были измерены при 50 мВт мощности возбуждения, затем нормированы на энергию фотонов. Сигнал при 1,15 - 1,25 эВ был сопоставимы с уровнем шума. **b)** Спектры терагерцового излучения (после Фурье преобразования). Голубые звезды и зеленые прямоугольники это ТГц спектры эмиссии из пористого GaP (p- и s-поляризации ТГц излучения, соответственно). Красные круги ТГц излучение (p-поляризации ТГц излучения) из объемного GaP (ориентация кристалла соответствует максимумам при эмиссии с поверхности (111)). S-поляризации от объемного GaP не был обнаружен. Пунктирная черная линия – уровень шума (на  $10^{-5}$ ). Спектры были получены на длине волны возбуждения 515 нм и мощностью 550 мВт.

1,9 и 2,4 эВ вызван отсутствием фемтосекундного лазера работающего в этом частотном диапазоне.

Стандартная процедура исследования эмиссии терагерцового излучения это вращение исследуемого образца вокруг своей оси и измерения величины терагерцового импульса как функции угла между вектором оптического поля и кристаллографическими осями (азимутальный угол  $\phi$ ) [192]. Для кубических кристаллов и плоскости (111) амплитуда терагерцового импульса пропорциональна  $\sin 3\phi$  (OR- и EFIOР эффекты) [158]. Однако, для пористого GaP азимутального распределения терагерцовой амплитуды не обнаружено, т.е. распределение полностью изотропно. Анизотропия фотопроводимости утрачивает свое значение в пористом GaP, где движение поперек пор фотовозбужденных электронов ограничено стенкой поры (малая толщина). Это возможно, если работа-

ют два эффекта: приповерхностное поле (увеличение поверхности (более чем в 5000 раз) из-за наличия пор) и/или фото-Дембер эффект.

### 6.1.2 Заключение

Было обнаружено удивительно высокое увеличение эффективности генерации ТГц излучения из пористого GaP под действием фемтосекундных импульсов света. Обнаружено сильное (более чем на 3–4 порядка) усиление эмиссии терагерцового излучения из пористого GaP по сравнению с объемным GaP для р-поляризованного терагерцового излучения в диапазоне 0,5–1,0 ТГц. Резкое увеличение поверхности образца может быть причиной наблюдаемого эффекта. Процесс анодного электрохимического травления [193] позволяет изготавливать пористые матрицы соотношением сторон более 1500 таким образом, пористые матрицы оказываются перспективным материалом для источников ТГц излучения.

## 6.2 Эмиссия терагерцового излучения из наноструктурированной поверхности (311) GaAs

Нанопористый слой GaAs был изготовлен методом анодного электрохимического травления подложки электронного типа проводимости GaAs с поверхностью (311)A во фторид-йодидном электролите. Размер и плотность пор контролировались путем изменения частоты следования импульсов и плотности тока. На рисунке 6.4а изображен образец, который был изготовлен электрохимическим травлением со следующими параметрами: форма импульсов тока – меандр, частота – 2 Гц, напряжение – 12 В, электролит 2,3М HF + 0,3М KI. В результате, пористый слой имеет гладкую зеркальную поверхность с треугольными выходами пор (входные отверстия) со средней плотности  $\sim 10^8$  см<sup>-2</sup>. Средний размер входных отверстий пор составил 100 нм.

Каждое из таких входных отверстия продолжается вглубь в форме одного или двух треугольных каналов пор, распространяющихся вдоль направлений [111]A. Эти поры интенсивно ветвятся в объеме кристалла вдоль каждой из четырех эквивалентных направлений – [111]A,  $[\bar{1}11]A$ ,  $[1\bar{1}1]A$  и  $[11\bar{1}]A$ . Вторичные поры, которые появляются в приповерхностной области, возвращаются обратно в «отраженном» направлении к основному кристаллу. Несмотря на относительно низкую плотность входных отверстий на поверхности, основная часть кристалла содержит макроскопический однородный пористый слой, пористость около 60%. Пористый слой в основном содержит поры, распространяющиеся вдоль направлений [111]A. Эти направления имеют векторный компонент, направленный в сторону объема кристалла перпендикулярно к исходной поверхности. Поэтому, в глубине пористой матрицы, травление каналов пор в основном происходит в плоскости (1 $\bar{1}$ 0). Поперечные сечения пор в плоскости спаянности (11 $\bar{0}$ ) показаны на рис. 6.4а. Типичные размеры пор от 40 до 60 нм. Общая толщина пористого слоя – 27 мкм (см. вставку на рис. 6.4а). Все размеры измеряются с помощью РЭМ изображений.

Эксперименты были проведены с использованием двух фемтосекундных лазеров с разными длинами волн. Первый фемтосекундного лазер на основе диодной накачки Yb:KGW кристалла. Ячейка Керра была использована для синхронизации мод для создания оптических импульсов с центральной длиной вол-

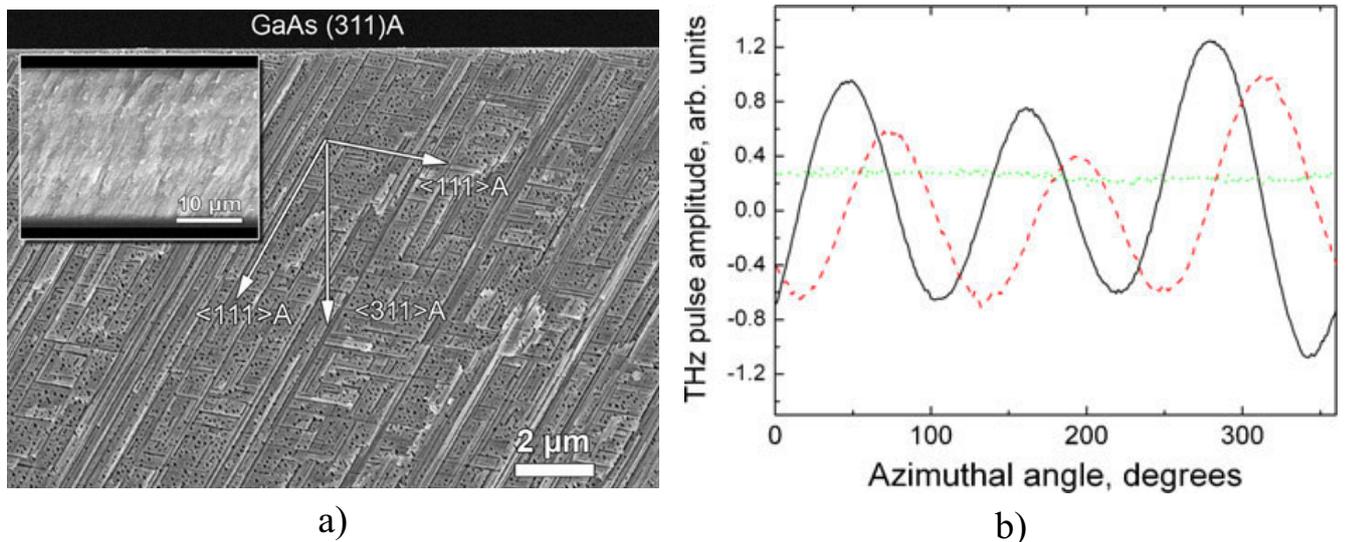


Рисунок 6.4 — **a)** РЭМ изображение скола по плоскости  $(1\bar{1}0)$  нанопористого слоя GaAs с поверхностью  $(311)A$ . На вставке показан общий вид пористого слоя. Поры распространяются в эквивалентных направлениях  $[111]A$ . **b)** Азимутальное распределение амплитуды эмиссии р- (сплошная линия) и s-поляризованного (прерывистая линия) терагерцового излучения для поверхности нанопористого GaAs  $(311)$  и азимутальная зависимость амплитуды эмиссии терагерцового излучения для объемного GaAs  $(311)$  (точки). Длина волны фемтосекундного лазера  $\lambda_{excitation}=800$  нм.

ны 1030 нм, длительностью импульса 70 фс и частотой повторения импульсов 76 МГц. Второй титан-сапфировый лазер использовался для генерации импульсов продолжительностью 150 фс, длина волны – 800 нм с частотой повторения 76 МГц. Поскольку коэффициент поглощения GaAs на длине волны 800 нм больше чем  $10^4$  см $^{-1}$ , титан-сапфировый лазер генерирует терагерцовое излучение на глубине 1 мкм. С другой стороны, излучение от Yb:KGW лазера проникает на всю глубину пористого слоя и его интенсивность почти однородна по всей толщине слоя.

### 6.2.1 Результаты и обсуждение

На рисунке 6.4b показана азимутальная зависимость амплитуды ТГц излучения, измеренная, когда образец возбуждался с помощью фемтосекундных импульсов длиной волны 800 нм.

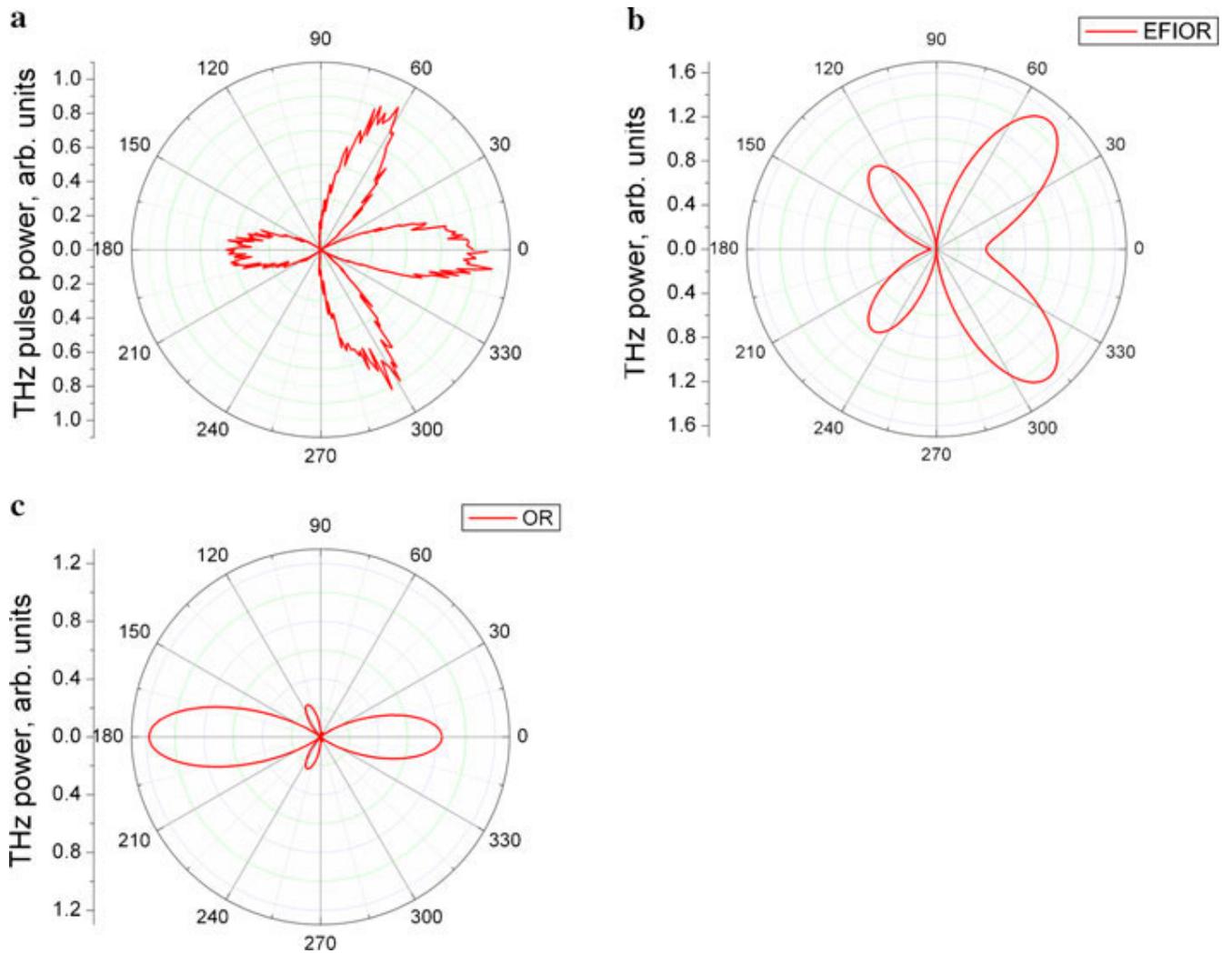


Рисунок 6.5 – Азимутальное распределение терагерцовой эмиссии в цилиндрических координатах от исследованного образца. **а)** Для р-поляризованного ТГц излучения (мощность)  $\lambda_{excitation}=1030$  нм. **б)** Смоделированная терагерцовая мощность для эффекта EFIOR. **в)** Для эффекта OR. Для расчета этих зависимостей была применена процедура описанная в [194].

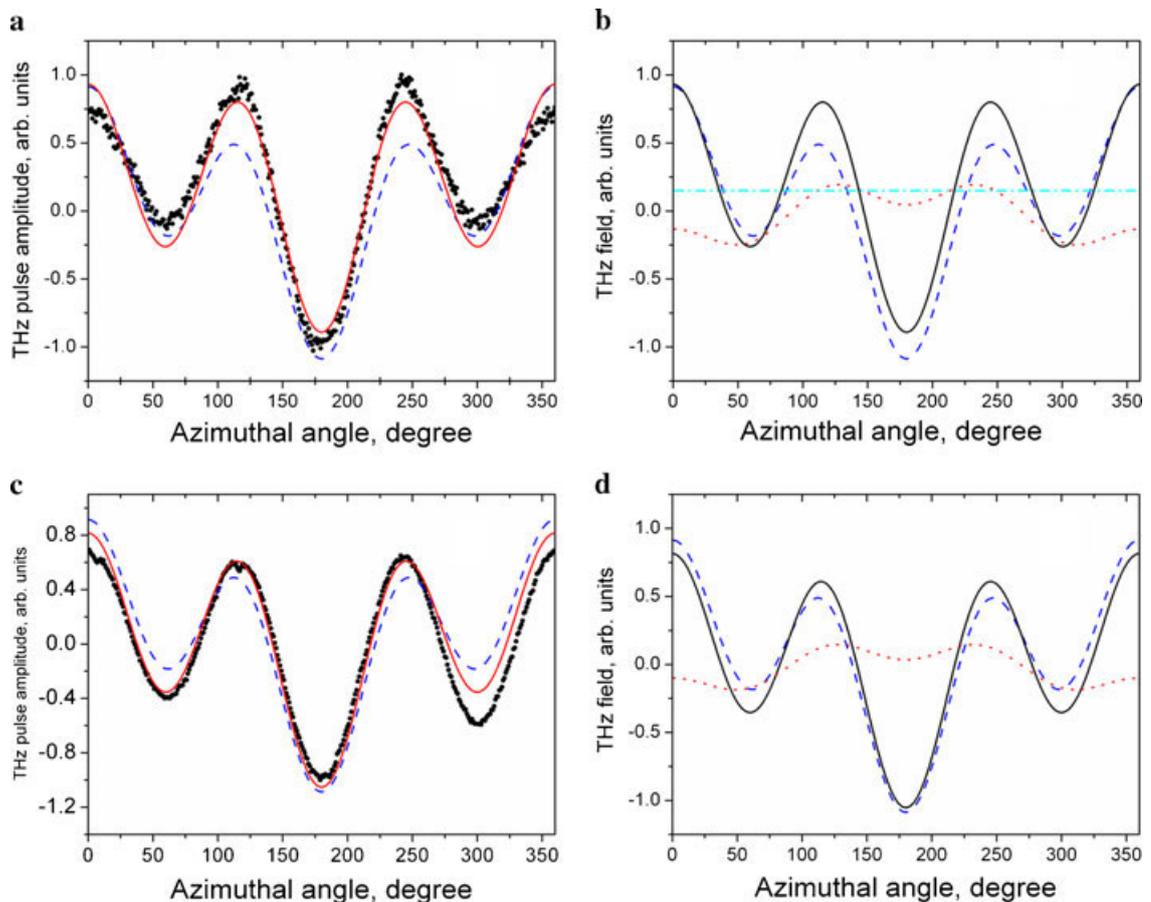


Рисунок 6.6 — Измеренные (точки) и численно смоделированные (линии) азимутальные зависимости для р-поляризованной терагерцовой амплитуды. **a)** и **b)**  $\lambda_{excitation}=1030$  нм. **c)** и **d)**  $\lambda_{excitation}=800$  нм. Непрерывная линия на **a)** и **c)** лучший результат подгонки экспериментальных результатов, прерывистые линии – распределение терагерцового поля от OR-эффекта. На рисунках **b)** и **d)** тоже самое для EFIOR-эффекта. Прерывные линия показывают угловую зависимость для OR-эффекта, точечная линия для EFIOR-эффекта, точка-тире – показывает азимутально-независимую компоненту.

Амплитуда импульсов ТГц эмиссии измеренная на пористом слое показывает очень сильную азимутальную зависимость, в отличие от слабой зависимости измеренной на объемном образце. Следует также отметить, что развитая поверхность пористого слоя повышает интенсивность эмиссии терагерцового излучения для определенных азимутальных углов. Например, на азимутальном угле в  $280^\circ$ , пористая поверхность генерирует ТГц импульс в 4,5 раза больше по амплитуде электрического поля по сравнению с импульсом генерируемым на объемном материале, таким образом, эффективность терагерцового излучения с пористого слоя в 20 раз выше, чем с объёмного материала.

Сильная азимутальная зависимость для пористого GaAs показывает, что в пористом слое ТГц импульс генерируется в основном за счет эффекта оптического выпрямления (OR). Для того чтобы отделить вклад OR- и EFIOR-эффектов, требуется дополнительно оценить вклады каждого из эффектов. Для расчета этих зависимостей была применена процедура описанная в [194]. Полученные результаты показаны на Рисунке 6.5.

GaAs имеет кристаллическую структуру цинковой обманки и его тензор восприимчивости второго порядка имеет только шесть ненулевых элементов, которые все равны. Благодаря, высокой симметрии тензора восприимчивости второго порядка, численно полученные азимутальные зависимости для OR-эффекта имели шесть пиков. Из рис. 6.5с ясно видно только четыре из них, в то время как пики, расположенные на  $60^\circ$  и  $300^\circ$  слишком малы, чтобы их можно было заметить. Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 6.5, помогло определить доминирующий механизм генерации терагерцового излучения. Как видно из рисунков, экспериментальная зависимость, показанная на рис. 6.5а, имеет симметрию OR-эффекта. Таким образом, можно сделать вывод, что этот эффект является доминирующим в процессе генерации импульса терагерцового излучения из пористого слоя. На рисунке 6.6 показаны результаты подгонки экспериментальных кривых с теорией, которая включает вклады нескольких различных физических механизмов. Было установлено, что вклад обоих нелинейных оптических эффектов и по крайней мере одного азимутально-независимого эффекта (к примеру, фото-Дембер) следует принимать во внимание при описании терагерцового излучения.

По результатам численного моделирования, описанного выше, относительный вклад OR- и EFIOR-эффектов слабо зависит от длины волны фемтосекундного лазерного импульса. Существование сильного и глубоко проникающего в пористый слой электрического поля необходимо, чтобы объяснить, что экспериментальный факт. Такое поле может возникнуть на интерфейсе между сильно легированным объемным GaAs n-типа проводимости и пористым слоем, где большинство свободных носителей оказываются захваченными на поверхностных состояниях. С другой стороны, это не может объяснить все усиление ТГц излучения из пористого GaAs, потому что наибольшее количество ТГц излучения генерируется за счет электрического поля независимого от OR-эффекта. Скорее всего, это повышение можно объяснить изменениями в комплексной диэлектри-

ческой проницаемости протравленного слоя. Пористый слой имеет меньшую проводимость и меньший показатель преломления, при этом ТГц излучение, генерируемого внутри образца поглощается слабее и более эффективно выводится из образца.

### 6.2.2 Заключение

Было обнаружено, что анодное электрохимическое травление GaAs, создание пористого слоя, значительно повышает интенсивность эмиссии терагерцового излучения под действием коротких импульсов света. Обнаружено изменение вкладов действующих эффектов на эмиссию излучения из пористого образца по сравнению с объемным GaAs(311)B, а также усиление (в 20 раз) интенсивности эмиссии терагерцового излучения по сравнению с объемным арсенидом галлия.

### 6.3 Выводы

1. Исследована эмиссия терагерцового излучения из нанопористых матриц GaP под действием фемтосекундных импульсов света. Обнаружено гигантское усиление (на 3–4 порядка) интенсивности эмиссии терагерцового излучения по сравнению с объемным фосфидом галлия.
2. Исследована эмиссия терагерцового излучения из нанопористых матриц GaAs с поверхностью (311)B в которых поры распространяются вдоль эквивалентных направлений  $[\bar{3}11]$ ,  $[3\bar{1}1]$ ,  $[31\bar{1}]$  и  $[311]$  под действием фемтосекундных импульсов света. Обнаружено изменение вкладов действующих эффектов на эмиссию излучения из пористого образца по сравнению с объемным GaAs(311)B, а также усиление (в 20 раз) интенсивности эмиссии терагерцового излучения по сравнению с объемным арсенидом галлия.

## Заключение

Основные результаты работы, состоят в следующем:

1. Предложены новые методики получения пористых кристаллов из полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  на основе модельных представлений о процессах электрохимического порообразования, отличных от модели порообразования «current-burst». Выявлены причины разрушения нанопористых слоев в процессе травления, которые заключаются в возникновении сильных механических напряжений из-за наличия продуктов травления внутри каналов пор.
2. Продемонстрирована возможность создания нано- и микропористых матриц на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  и Si с различными структурными и размерными параметрами для их применения в качестве матрицы для синтеза сред из проводов, работающих в различных частотных диапазонах.
3. Проведена оптимизация параметров синтеза оксида алюминия методом анодирования (анодированный оксид алюминия, АОА) для использования его в качестве основы для создания сред из нанопроводов (экспериментально найдены параметры заполнения и отжига мембран АОА, определены оптимальные геометрические параметры АОА для его дальнейшего заполнения металлами).
4. Предложены режимы электрохимического заполнения различными металлами (Cu, Au) нанопористых и микропористых матриц  $A^{III}B^V$  и Si, а также АОА. Выявлены и объяснены факторы, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов, которые заключаются в высоком удельном сопротивлении осаждённого материала (металла) при электрохимическом методе синтеза сред из нанопроводов.
5. Показано, что гиперболический метаматериал на основе АОА, который заполнен золотом, и нанопористые матрицы на основе соединений  $A^{III}B^V$  могут служить в качестве ультратонких поляризаторов в оптическом и ближнем ИК диапазонах длин волн.
6. Экспериментально и теоретически изучена диэлектрическая проницаемость среды из проводов на основе макропористой матрицы Si, запол-

ненной Si. Показано, что среда Si-Si проявляет свойства метаматериала.

7. Экспериментально изучена эмиссия терагерцового излучения, возникающего под действием коротких фемтосекундных импульсов света из нанопористых полупроводниковых матриц на основе GaP. Установлено многократное увеличение эмиссии по сравнению с объёмным фосфидом галлия.

## Список литературы

1. *Caloz C., Itoh T.* Electromagnetic Metamaterials Transmission Line Theory and Microwave Applications. — Berlin: Wiley-Interscience, 2005.
2. *Engheta N., Ziolkowski R.* Electromagnetic Metamaterials: Physics and Engineering Explorations. — IEEE Press, Piscataway, NJ, 2006.
3. *Eleftheriades G. V., Balmain K. G.* Negative Refraction Metamaterials: Fundamental Principles and Applications. — Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
4. *Capolino F.* Metamaterials Handbook. Vol. 1: *Theory and Phenomena of Metamaterials*,. — CRC Press, Boca Raton, CA, 2009.
5. *Cai W., Shalaev V.* Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications. — Springer, 2010.
6. Transmission of images with subwavelength resolution to distances of several wavelengths in the microwave range / P. A. Belov, Y. Zhao, S. Tse et al. // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 193108.
7. *Silveirinha M. G., Belov P. A., Simovski C. R.* Ultimate limit of resolution of subwavelength imaging devices formed by metallic rods // *Optics Letters*. — 2008. — Vol. 33. — Pp. 1726–1728.
8. Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality / G. A. Wurtz, R. Pollard, W. Hendren et al. // *Nature Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 6. — Pp. 107–111.
9. *Capolino F.* Metamaterials Handbook. Vol. 2: *Applications of Metamaterials*,. — CRC Press, Boca Raton, CA, 2009.
10. Imaging the near-field / S. Anantha Ramakrishna, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, W. J. Stewart // *J. Mod. Optics*. — 2003. — Vol. 50. — Pp. 1419–1430.
11. *Pendry J.B., Ramakrishna S. Anantha.* Refining the perfect lens // *Physica B*. — 2009. — Vol. 338. — P. 329.

12. *Silveirinha M. G., Alu A., Engheta N.* Parallel-Plate Metamaterials for Cloaking Structures // *Phys. Rev. E.* — 2007. — Vol. 75. — P. 036603.
13. *Salandrino M., Engheta N.* Subdiffraction optical microscopy using metamaterial crystals: Theory and simulations // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 07510.
14. *Jacob Z., Alexeyev L. V., Narimanov E.* Optical hyperlens: far-field imaging beyond the diffraction limit // *Opt. Express.* — 2006. — Vol. 14. — Pp. 8247–8256.
15. Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects / Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong et al. // *Science.* — 2007. — Vol. 315. — P. 1686.
16. *Landau L. D., Lifshits E. M.* Electrodynamics of continuous media. — 2d edition. — Pergamon: New York, 1984.
17. *Brekhovskikh L. M.* Waves in Layered Media. — New York Academic Press, 1980.
18. Strong spatial dispersion in wire media in the very long wavelength limit / P.A. Belov, R. Marques, M.G. Silveirinha et al. // *Phys Rev. B.* — 2003. — Vol. 70. — P. 113103.
19. *Simovski C.R., Belov P.A.* Low-frequency spatial dispersion in wire media // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 70. — P. 046616.
20. *Silveirinha M.G.* Nonlocal homogenization model for a periodic epsilon-negative rods // *Phys. Rev. E.* — 2006. — Vol. 73. — P. 046612.
21. *Kawata S., Ono A., Verma Prabhat.* Subwavelength colour imaging with a metallic nanolens // *Nature Photonics.* — 2008. — Vol. 2. — Pp. 438–442.
22. *Belov P.A., Simovski C.R., Ikonen P.* Canalization of subwavelength images by electromagnetic crystals // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71. — P. 193105.
23. *Belov P.A., Hao Y., Sudhakaran S.* Subwavelength microwave imaging using an array of parallel conducting wires as a lens // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 033108.

24. Magnification of Subwavelength Field Distributions at Microwave Frequencies Using a Wire Medium Slab Operating in the Canalization Regime / P. Ikonen, C. Simovski, S. Tretyakov et al. // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91. — P. 104102.
25. *Silveirinha M.G., Belov P.A., Simovski C.R.* Subwavelength imaging at infrared frequencies using an array of metallic nanorods // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 03508.
26. Guiding, Focusing, and Sensing on the Subwavelength Scale Using Metallic Wire Arrays / G. Shvets, S. Trendafilov, J. B. Pendry, A. Sarychev // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 053903.
27. *Liu Y., Bartal G., Zhang X.* All-angle negative refraction and imaging in a bulk medium made of metallic nanowires in the visible region // *Opt. Express*. — 2008. — Vol. 16. — P. 15439.
28. Super-resolution imaging using a three-dimensional metamaterials nanolens / B. D. F. Casse, W. T. Lu, Y. J. Huang et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96. — P. 023114.
29. *Brown J.* Artificial dielectrics having refractive indices less than unity // *Proc. IEE*. — 1953. — Vol. 100, no. 62R. — Pp. 51–62.
30. *Brown J., Jackson W.* The properties of artificial dielectrics at centimetre wavelengths // *Proc. IEE*. — 1955. — Vol. 102B. — Pp. 11–21.
31. *Brown J.* Artificial Dielectrics // *Progress in Dielectrics*. — 1960. — Vol. 2. — P. 195.
32. *Carne A., Brown J.* Theory of reflections from the rodded-type artificial dielectric // *Proc. IEE*. — 1958. — Vol. 105C. — Pp. 105–115.
33. *Rotman W.* Plasma Simulation by Artificial Dielectrics and Parallel-Plate Media, // *IRE Trans. on Antennas and Propagation*. — 1962. — Vol. 10. — Pp. 82–95.
34. *Seeley J. S., Brown J.* The use of dispersive artificial dielectrics in a beam scanning prism // *Proc. IEE*. — 1958. — Vol. 105C. — Pp. 93–102.

35. King R. J., Thiel D. V., Park K. S. The Synthesis of Surface Reactance Using an Artificial Dielectric // *IEEE Trans. on Antennas and Propagation*. — 1983. — May. — Vol. AP-31. — Pp. 471–476.
36. Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures / J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, I. Youngs // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 76. — P. 4773.
37. Belov P. A., Tretyakov S. A., Viitanen A. J. Dispersion and Reflection Properties of Artificial Media Formed by Regular Lattices of Ideally Conducting Wires // *Journal of Electrom. Waves and Applic.* — 2002. — Vol. 16. — Pp. 1153–1170.
38. Maslovski S. I., Tretyakov S. A., Belov P. A. Wire media with negative effective permittivity: a quasi-static model // *Microwave and Optical Technology Letters*. — 2002. — Vol. 35. — Pp. 47–51.
39. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity / D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84. — P. 4184.
40. Shelby R., Smith D. R., Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction // *Science*. — 2001. — Vol. 292. — P. 77.
41. Low Frequency Plasmons in Thin Wire Structures / J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins, W.J. Stewart // *J. Phys. Condensed Matter*. — 1998. — Vol. 10. — P. 4785.
42. Tretyakov S. Analytical modelling in applied electromagnetics. — Artech House, Dordrecht-Boston-London, 2003.
43. Smith D.R., Schurig D. Electromagnetic Wave Propagation in Media with Indefinite Permittivity and Permeability Tensors // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90. — P. 077405.
44. Narimanov E. E., Shalaev V. Beyond diffraction // *Nature*. — 2007. — Vol. 447. — Pp. 266–267.
45. Engineering photonic density of states using metamaterials / Z. Jacob, J.-Y. Kim, G. V. Naik et al. // *Appl. Phys. B*. — 2010. — Vol. 100. — Pp. 215–218.

46. *Felsen L., Marcuvitz N.* Radiation and scattering of waves. — 3d Ed. edition. — Wiley-Interscience, 2003.
47. BW media—media with negative parameters, capable of supporting backward waves / I. V. Lindell, S. A. Tretyakov, K. I. Nikoskinen, S. Ilvonen // *Microw. Opt. Techn. Lett.* — 2001. — Vol. 31. — Pp. 129–133.
48. *Shvets G.* Photonic Approach to Making a Surface Wave Accelerator, CP647, Advanced Accelerator Concept: Tenth Workshop / Ed. by E. Clayton, P. Muggli. — American Institute of Physics, 2002. — Pp. 371–382.
49. *Maslovski S.I., Silveirinha M.G.* Nonlocal permittivity from a quasistatic model for a class of wire media // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 245101.
50. Kinetic-inductance-limited reset time of superconducting nanowire photon counters, / A. J. Kerman, E. A. Dauler, W. E. Keicher et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 88. — P. 111116.
51. *Cardwell D. A.* Handbook of superconducting materials. — CRC Press, London, 2003. — P. 157.
52. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing / A. V. Kabashin, P. Evans, W. Hendren S. Pastkovsky et al. // *Nature Materials.* — 2009. — Vol. 8. — P. 867.
53. *Silveirinha M. G., Fernandes C. A., Costa J. R.* Electromagnetic characterization of textures surfaces formed by metallic pins // *IEEE Trans. Antennas Propag.* — 2008. — Vol. 56. — Pp. 405–415.
54. *Silveirinha M. G., Fernandes C. A., Costa J. R.* Additional boundary condition for a wire medium connected to a metallic surface, // *New J. Phys.* — 2008. — Vol. 10. — P. 053011.
55. *Silveirinha M.* Additional boundary condition for the wire medium // *IEEE Trans. Antennas Propag.* — 2006. — Vol. 54. — Pp. 1766–1766.
56. Experimental Verification of the Suppression of Spatial Dispersion in Artificial Plasma / O. Luukkonen, P. Alitalo, F. Costa et al. // *Applied Physics Letters.* — 2010. — Vol. 96. — P. 081501.

57. Effects of spatial dispersion on reflection from mushroom-type artificial impedance surfaces, / O. Luukkonen, M. G. Silveirinha, A. B. Yakovlev et al. // *IEEE Trans. Microw. Theory and Techniques*. — 2009. — Vol. 57, no. 11. — Pp. 2692–2699.
58. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82, no. 3. — Pp. 909–965.
59. Ulin Vladimir P., Konnikov Samuil G. Electrochemical pore formation mechanism in III-V crystals - (Part I) // *Semiconductors*. — 2007. — Jul. — Vol. 41, no. 7. — Pp. 832–844.
60. Macroporous Semiconductors / Helmut Foell, Malte Leisner, Ala Cojocar, Jürgen Carstensen // *Materials*. — 2010. — Vol. 3, no. 5. — Pp. 3006–3076.
61. Eftekhari Ali. Nanostructured Materials in Electrochemistry / Ed. by . — WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. — Pp. 1–116.
62. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects / A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth et al. // *Thin Solid Films*. — 2001. — Vol. 398-399, no. 0. — Pp. 513 – 522.
63. Dou R., Derby B. The strength of gold nanowire forests // *Scripta Materialia*. — 2008. — Vol. 59, no. 2. — Pp. 151 – 154.
64. Li Feng, Wiley John B. Preparation of free-standing metal wire arrays by in situ assembly // *J. Mater. Chem*. — 2008. — Vol. 18. — Pp. 3977–3980.
65. Moon Jeong-Mi, Wei Alexander. Uniform Gold Nanorod Arrays from Polyethylenimine-Coated Alumina Templates // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2005. — Vol. 109, no. 49. — Pp. 23336–23341.
66. Ordered Mosaic Nanocomposites in Anodic Porous Alumina / H. Masuda, A. Abe, M. Nakao et al. // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15, no. 2. — Pp. 161–164.
67. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pre-textured Al / H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao et al. // *Journal of the electrochemical society*. — 2001. — Vol. 148, no. 4. — Pp. B152–B156.

68. Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment / K.M. Alam, A.P. Singh, S.C. Bodepudi, S. Pramanik // *Surface Science*. — 2011. — Vol. 605, no. 3-4. — Pp. 441 – 449.
69. Aluminum Oxide / L. Keith Hudson, Chanakya Misra, Anthony J. Perrotta et al. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
70. Pores in III-V semiconductors / H Foell, S Langa, J Carstensen et al. // *Advanced Materials*. — 2003. — Feb 5. — Vol. 15, no. 3. — P. 183.
71. *Sailor M.J.* Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications. — Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2010.
72. *Sa'ar Amir.* Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry // *Journal of Nanophotonics*. — 2009. — MAR 12. — Vol. 3. — P. 032501.
73. *Ng Clement K. Y., Ngan Alfonso H. W.* Precise Control of Nanohoneycomb Ordering over Anodic Aluminum Oxide of Square Centimeter Areas // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Vol. 23, no. 23. — Pp. 5264–5268.
74. *Martin Charles R.* Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // *Science*. — 1994. — Vol. 266, no. 5193. — Pp. 1961–1966.
75. *Lehmann V.* The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1993. — Vol. 140, no. 10. — Pp. 2836–2843.
76. *Levinshtein M., Rumyantsev S., Shur M.* Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol. 1 / Ed. by Yu. A. Goldbery. — World Scientific, London, 1996.
77. *Aspnes D. E., Studna A. A.* Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Jan. — Vol. 27. — Pp. 985–1009.
78. *Spohr Reimar.* Ion tracks and microtechnology: principles and applications / Ed. by Reimar Spohr. — Vieweg, Braunschweig, 1990.

79. Growth and properties of gold and nickel nanorods in thin film alumina / P Evans, W R Hendren, R Atkinson et al. // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17, no. 23. — P. 5746.
80. Zaraska Leszek, Sulka Grzegorz D., Jaskula Marian. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 205, no. 7. — Pp. 2432 – 2437.
81. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates / G Riveros, S Green, A Cortes et al. // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17, no. 2. — P. 561.
82. Design, fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires / Jie Yao, Yuan Wang, Kun-Tong Tsai et al. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2011. — Vol. 369, no. 1950. — Pp. 3434–3446.
83. Ion track membranes providing heat pipe surfaces with capillary structures / G.N. Akapiey, S.N. Dmitriev, B. Erler et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2003. — Vol. 208, no. 0. — Pp. 133 – 136.
84. Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template / M Darques, J De la Torre Medina, L Piraux et al. // *Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 21, no. 14. — P. 145208.
85. Self-Organized Magnetic Nanowire Arrays Based on Alumina and Titania Templates / V.M. Prida, K.R. Pirota, D. Navas et al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 7, no. 1. — Pp. 272–285.
86. Ferromagnetic Nanowire Metamaterials: Theory and Applications / L.-P. Carignan, A. Yelon, D. Menard, C. Caloz // *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*. — 2011. — oct. — Vol. 59, no. 10. — Pp. 2568 –2586.
87. Granitzer Petra, Rumpf Klemens. Porous Silicon – A Versatile Host Material // *Materials*. — 2010. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 943–998.

88. Field electron emitter for air ionization in a supersonic flow / SV Bobashev, YP Golovachev, OP Korovin et al. // *Technical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 28, no. 4. — Pp. 327–329.
89. Liedberg B., Nylander C., Lundström I. Surface-plasmon resonance for gas-detection and biosensing // *Sensors and Actuators B*. — 1983. — Vol. 4. — Pp. 299–304.
90. Anker J. N., et al. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Mater.* — 2008. — Vol. 7. — Pp. 442–453.
91. Guided plasmonic modes in nanorod assemblies: strong electromagnetic coupling regime / G. A. Wurtz, W. Dickson, D. O'Connor et al. // *Optics Express*. — 2008. — Vol. 16. — Pp. 7460–7465.
92. Poddubny A.N., Belov P.A., Kivshar Y.S. Spontaneous radiation of a finite-size dipole emitter in hyperbolic media // *Phys. Rev. A*. — 2011. — Vol. 84. — P. 023807.
93. Bulk photonic materials with hyperbolic dispersion / M.A. Noginov, A. Barnakov A. Yu, G. Zhu et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 151105.
94. Nonlocal effects in effective-medium response of nanolayered metamaterials / J. Elser, V. A. Podolskiy, I. Salakhutdinov, I. Avrutsky // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 90. — P. 191109.
95. Raether H. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. — Springer: Berlin, 1988.
96. Schasfoort R. B. M., Tudos A. J. Handbook of Surface Plasmon Resonances. — The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2008.
97. Gold nanorods with finely tunable longitudinal surface plasmon resonance as SERS substrates / S.L. Smitha, K.G. Gopchandran, T.R. Ravindran, V.S. Prasad // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22. — P. 265705.
98. Gu G. H., Suh J. S. Silver nanorods used to promote SERS as a quantitative analytical tool // *J. Raman Spectrosc.* — 2010. — Vol. 41. — Pp. 624–631.

99. Reflectance and SERS from an ordered array of gold nanorods / B. G. McMillan, L. E. A. Berlouis, F. R. Cruickshank, P. F. Brevet // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Vol. 53. — Pp. 1157–1162.
100. *Stuart H.R., Hall D.G.* Enhanced Dipole-Dipole Interaction between Elementary Radiators Near a Surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80. — P. 5663.
101. Surface-enhanced Raman scattering from molecules in tunnel junctions / J. C. Tsang, J. R. Kirtley, T. N. Theis, S. S. Jha // *Phys. Rev. B*. — 1982. — Vol. 25. — Pp. 5070–5075.
102. *Garcia-Vidal F. J., Pendry J. B.* Collective theory for Surface-enhanced Raman scattering // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — Pp. 1163–1166.
103. Surface-enhanced fluorescence from metal sculptured thin films with application to biosensing in water / I. Abdulhalim, A. Karabchevsky, C. Patzig et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 063106.
104. *Pendry J. B.* Negative refraction makes perfect lens, // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — Pp. 396–3969.
105. Subdiffraction-limited optical imaging with a silver superlens / N. Fang, H. Lee, C. Sun et al. // *Science*. — 2005. — Vol. 308. — Pp. 534–537.
106. *Westphal V., Hell S.W.* Nanscale resolution in a focal plane of an optical microscope // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 143903.
107. Experimental demonstration of multiwire endoscopes capable of manipulating near-fields with subwavelength resolution / P. A. Belov, G. Palikaras, A. Rahman et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 97. — P. 191905.
108. *Morgado T. A., Silveirinha M. G.* Transport of an arbitrary near-field component with an array of tilted wires, // *New J. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — P. 083023.
109. Magnification of subwavelength field distributions using a tapered array of metallic wires with planar interfaces and an embedded dielectric phase compensator / Y. Zhao, G. Palikaras, P. A. Belov et al. // *New Journal of Physics*. — 2010. — Vol. 12, no. 10. — P. 103045.

110. *Shvets G., Trendafilov S.* Plasmonic endoscope: guiding, magnifying, and focusing of infrared radiation on a nanoscale // *Proc. SPIE.* — 2007. — Vol. 6641. — P. 66410.
111. Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires / J. Yao, Zh. Liu, Yo. Liu et al. // *Science.* — 2008. — Vol. 321. — P. 930.
112. *Hu L., Lin Zhifang.* Imaging properties of uniaxially anisotropic negative refractive index materials // *Physics Letters A.* — 2003. — Vol. 313. — Pp. 316–324.
113. Sub-diffraction limited optical imaging with a silver superlens / N. Fang, H. lee, C. Sun, X. Zhang // *Science.* — 2005. — Vol. 308. — Pp. 534–537.
114. *Melville D. O. S., Blaikie R.* Super-resolution imaging through a planar silver layer // *Optics Express.* — 2005. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 2127–2132.
115. *Ono A., Kato J., Kawata S.* Subwavelength optical imaging through a metallic nanorod array // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 267407.
116. Plasmon-Mediated Radiative Energy Transfer across a Silver Nanowire Array via Resonant Transmission and Subwavelength Imaging / Zh.-K. Zhou, M. Li, Zh.-J. Yang et al. // *ACS Nano.* — 2010. — Vol. 4. — Pp. 5003–5010.
117. *Rahman A., Belov P. A., Hao Y.* Tailoring silver nanorod arrays for subwavelength imaging of arbitrary coherent sources // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — P. 113408.
118. *Wu X., Zhang J., Gong Q.* Metal-insulator-metal nanorod arrays for subwavelength imaging // *Optics Express.* — 2009. — Vol. 17. — Pp. 2818–2823.
119. Efficiency of subwavelength imaging with multisegment nanolens / P.M. Voroshilov, A. Rahman, Y.S. Kivshar, P.A. Belov // *J. Nanophotonics.* — 2011. — Vol. 5. — P. 053516.
120. Subwavelength optical imaging with an array of silver nanorods / A. Rahman, S.Yu. Kosulnikov, Y.Hao et al. // *J. Nanophotonics.* — 2011. — Vol. 5. — P. 051601.

121. Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio / J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch et al. // *Chemistry of materials*. — 2003. — Vol. 15. — Pp. 776–779.
122. Porous anodic alumina for the adsorption of volatile organic compounds / D. Mombello, N.L. Pira, L. Belforte et al. // *Sensors and actuators B: chemical*. — 2009. — Vol. 137(1). — Pp. 76–82.
123. Wang H., Hongzhan Y., Wang H. Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution // *Applied surface science*. — 2005. — Vol. 252(5). — Pp. 1662–1667.
124. Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials characterization*. — 2010. — Vol. 61. — Pp. 283–288.
125. Yang Y., Gao Q. Influence of sulfosalicylic acid in the electrolyte on the optical properties of porous anodic alumina membranes // *Physics letters A*. — 2004. — Vol. 333. — Pp. 328–333.
126. Nanoporous alumina membrane prepared by nanoindentation and anodic oxidation / M. Jaafar, D. Navas, M. Hernandez-Velez et al. // *Surface science*. — 2009. — Vol. 603. — Pp. 3155–3159.
127. Ideally ordered 10 nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum / C. Y. Peng, C. Y. Liu, N. W. Liu et al. // *Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures*. — 2005. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 559–562.
128. Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon / A. P. Robinson, G. Burnell, M. Hu, J. L. MacManus-Driscoll // *Applied physics letters*. — 2007. — Vol. 91, no. 14. — P. 143123.
129. High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays / N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, Y. L. Wang // *Applied physics letters*. — 2003. — Vol. 82, no. 8. — Pp. 1281–1283.

130. Zhijun S., Hong Koo K. Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films // *Applied physics letters*. — 2002. — Vol. 81, no. 18. — Pp. 3458–3460.
131. Krishnan R., Thompson C. V. Monodomain high-aspect-ratio 2D and 3D ordered porous alumina structures with independently controlled pore spacing and diameter // *Advanced materials*. — 2007. — Vol. 19, no. 7. — Pp. 988–992.
132. Fabrication of ordered anodic aluminum oxide using a solvent-induced array of block-copolymer micelles / B. Kim, S. Park, T. J. McCarthy, T. P. Russell // *Small*. — 2007. — Vol. 3, no. 11. — Pp. 1869–1872.
133. Highly ordered nanosphere imprinted nanochannel alumina (NINA) / S. Fournier-Bidoz, V. Kitaev, D. Routkevitch et al. // *Advanced materials*. — 2004. — Vol. 16, no. 23-24. — Pp. 2193–2196.
134. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. — 1995. — Vol. 268, no. 5216. — Pp. 1466–1468.
135. Kartopu G., Yalchin O. Electrodeposited nanowires and their applications // *Electrodeposited Nanowires and Their Applications* / Ed. by N. Lupu. — In-tech, Olajnica 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, 2010. — Pp. 113–140.
136. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology / C. Schenenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink et al. // *Journal of physical chemistry B*. — 1997. — Jul 10. — Vol. 101, no. 28. — Pp. 5497–5505.
137. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition / A. J. Yin, J. Li, W. Jian et al. // *Applied physics letters*. — 2001. — Vol. 79, no. 7. — Pp. 1039–1041.
138. Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina / R. M. Metzger, V. V. Konovalov, M. Sun et al. // *IEEE Transactions on magnetics*. — 2000. — Jan. — Vol. 36, no. 1, Part 1. — Pp. 30–35. — 10th Annual Magnetic Recording Conference on Magnetic Recording Media (TMRC '99), University of California, San Diego, California, Aug 09-11, 1999.

139. Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // *Nanoscale research letters*. — 2007. — Vol. 2. — Pp. 34–39.
140. Sharma G., Pishko M.V., Grimes C.A. Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer // *Journal of materials science*. — 2007. — Vol. 42. — Pp. 4738–4744.
141. Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina / A. Belov, S. Gavrilov, V. Shevyakov, E. Redichev // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2011. — Vol. 102. — Pp. 219–223.
142. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition / K. Nielsch, F. Muller, A.-P. Li, U. Gosele // *Advanced materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 8. — Pp. 582–586.
143. Nanoporous alumina template with in-situ barrier oxide removal, synthesized from a multilayer thin film precursor / M. M. Crouse, A. E. Miller, D. T. Crouse, A. A. Ikram // *Journal of the electrochemical society*. — 2005. — Vol. 152, no. 10. — Pp. D167–D172.
144. Foong T. R. B., Sellinger A., Hu X. Origin of the bottlenecks in preparing anodized aluminum oxide (AAO) templates on ITO glass // *ACS Nano*. — 2008. — Nov. — Vol. 2. — Pp. 2250–2256.
145. Electrodeposited L10 CoxPt1-x nanowires / J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Matefi-Tempfli et al. // *Journal of physics D: applied physics*. — 2005. — Vol. 38, no. 6. — P. 909.
146. Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L. Fabrication of nanowires and nanostructures: combining template synthesis with patterning methods // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2009. — Aug. — Vol. 96, no. 3. — Pp. 603–608.
147. Synthesis and growth mechanism of Ni nanotubes and nanowires / X. Li, Y. Wang, G. Song et al. // *Nanoscale research letters*. — 2009. — Vol. 4. — Pp. 1015–1020.

148. Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline Co nanowire arrays / X. Huang, L. Li, X. Luo, X. Zhu, G. Li // *Journal of physical chemistry C*. — 2008. — Vol. 112. — Pp. 1468–1472.
149. Copper nanowire arrays for infrared polarizer / Y.T. Pang, G.W. Meng, Y. Zhang et al. // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2003. — Vol. 76. — Pp. 533–536.
150. *Kartopu G., Habouti S., Es-Souni M.* Synthesis of palladium nanowire arrays with controlled diameter and length // *Materials chemistry and physics*. — 2008. — Vol. 107. — Pp. 226–230.
151. Toward curvilinear metamaterials based on silver-filled alumina templates / Y. A. Barnakov, N. Kiriy, P. Black et al. // *Optical materials express*. — 2011. — Vol. 1(6). — Pp. 1061–1064.
152. LPR sensor made by using ordered porous alumina / Y. Tomaru, T. Tani, Y. Hotta et al. // *Fujifilm research & development*. — 2008. — Vol. 53. — P. 1.
153. Terahertz technology and its applications / Ashish Y. Pawar, Deepak D. Sonawane, Kiran B. Erande, Deelip V. Derle // *Drug Invention Today*. — 2013. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 157 – 163. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0975761913000264>.
154. Handbook of Terahertz Technology for Imaging, Sensing and Communications / Ed. by D. Saeedkia. — Elsevier, 2013.
155. *Gallerano G. P., Biedron S.* Overview of Terahertz Radiation Sources // Proceedings of the 2004 FEL Conference, (Trieste, Italy), pp. 216–221. — 2004.
156. *Lewis R.A.* A review of terahertz sources // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 47. — P. 374001.
157. *Schmuttenmaer C.A.* Exploring Dynamics in the Far-Infrared with Terahertz Spectroscopy // *Chemical Reviews*. — 2004. — Vol. 104. — Pp. 1759–1780.
158. *Krotkus A.* Semiconductors for terahertz photonics applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 43. — P. 273001.

159. Zhang X.-C., Auston D. H. Optoelectronic measurement of semiconductor surfaces and interfaces with femtosecond optics // *J. Appl. Phys.* — 1992. — Vol. 71. — P. 326.
160. Terahertz generation by GaAs nanowires / V.N. Trukhin, A.S. Buyskikh, N.A. Kaliteevskaya et al. // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 103. — P. 072108.
161. Terahertz emission from vertically aligned InN nanorod arrays / H. Ahn, Y.-P. Ku, Y.-C. Wang et al. // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91. — P. 132108. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/13/10.1063/1.2789183>.
162. Enhanced Terahertz Emission From ZnSe Nano-Grain Surface / Shan He, Xiaoshu Chen, Xiaojun Wu et al. // *Journal of Lightwave Technology*. — 2008. — Vol. 26. — Pp. 1519–1523.
163. Geometry-dependent terahertz emission of silicon nanowires / Gyeong Bok Jung, Yong Jae Cho, Yoon Myung et al. // *Opt. Express*. — 2010. — Aug. — Vol. 18, no. 16. — Pp. 16353–16359. — URL: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-18-16-16353>.
164. Terahertz emission from black silicon / P. Hoyer, M. Theuer, R. Beigang, E.-B. Kley // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 091106. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/9/10.1063/1.2978096>.
165. Efficient terahertz emission from InAs nanowires / Denis V. Seletskiy, Michael P. Hasselbeck, Jeffrey G. Cederberg et al. // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Sep. — Vol. 84. — P. 115421.
166. Strong Terahertz Emission and Its Origin from Catalyst-Free InAs Nanowire Arrays / A. Arlauskas, J. Treu, K. Saller et al. // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14. — Pp. 1508–1514.
167. Fabrication and optical properties of porous InP structures / A.V. Atrashchenko, V.N. Katz, V.P. Ulin et al. // *Physica E*. — 2012. — Vol. 44. — Pp. 1324–1328.

168. *Lehmann V., Foell H.* Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon // *J. Electrochem. Soc.* — 1990. — Vol. 137. — Pp. 653–659.
169. *Lehmann V.* *Electrochemistry of Silicon.* — Wiley VCH, 2002.
170. How to make single small holes with large aspect ratios / Gerngrob M.-D. Foell, H. and, A. Cojocar, M. Leisner et al. // *Physica Status Solidi RRL.* — 2009. — Vol. 3. — Pp. 55–57.
171. Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon / J. Dai, J. Zhang, W. Zhang, D. Grischkowsky // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2004. — Vol. 21. — Pp. 1379–1386.
172. *Bruggeman D.A.G.* Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen // *Ann. Phys. (Leipzig).* — 1935. — Vol. 24. — Pp. 636–679.
173. *Tyo J.S.* A class of artificial materials isorefractive with free space // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation.* — 2003. — Vol. 51. — Pp. 1093–1099.
174. Wire metamaterials: Physics and Applications / C. R. Simovski, P. A. Belov, A. V. Atrashchenko, Yu. S. Kivshar // *Advanced Materials.* — 2012. — Vol. 24, no. 31. — Pp. 4229–4248.
175. Plasmonic resonance effects for tandem receiving-transmitting nano-antennas / P. Ginzburg, A. Nevet, N. Berkovitch et al. // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — Pp. 220–224.
176. Efficient coupling and field enhancement for the nano-scale: plasmonic needle / A. Normatov, P. Ginzburg, N. Berkovitch et al. // *Opt. Express.* — 2010. — Vol. 18. — Pp. 14079–14086.
177. Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina / R. Atkinson, W.R. Hendren, G.A. Wurtz et al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 235402.

178. Optical nonlocalities and additional waves in epsilon-near-zero metamaterials / R.J. Pollard, A. Murphy, W.R. Hendren et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 127405.
179. Stereometamaterials / N. Liu, H. Liu, S. Zhu, H. Giessen // *Nat. Photonics.* — 2009. — Vol. 3. — Pp. 157–162.
180. Zhao Y., Belkin M.A., Alu A. Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers // *Nat. Commun.* — 2012. — Vol. 3. — P. 870.
181. Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer / Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill et al. // *Science.* — 2009. — Vol. 325, no. 5947. — Pp. 1513–1515. — URL: <http://www.sciencemag.org/content/325/5947/1513.abstract>.
182. Analogue of the Quantum Hanle Effect and Polarization Conversion in Non-Hermitian Plasmonic Metamaterials / Pavel Ginzburg, Francisco J. Rodriguez-Fortuno, Alejandro Martinez, Anatoly V. Zayats // *Nano Letters.* — 2012. — Vol. 12, no. 12. — Pp. 6309–6314. — PMID: 23163587. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl3034174>.
183. Giant nonlinear optical activity in a plasmonic metamaterial / M. Ren, E. Plum, J. Xu, N.I. Zheludev // *Nature Communication.* — 2012. — Vol. 3. — P. 833.
184. Uniaxial epsilon-near-zero metamaterial for angular filtering and polarization control / L.V. Alekseyev, E.E. Narimanov, T. Tumkur et al. // *Applied Physics Letters.* — 2010. — Vol. 97, no. 13. — P. 131107. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/13/10.1063/1.3469925>.
185. Yeh P. Optics of anisotropic layered media: a new 4x4 matrix algebra // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 96. — Pp. 41–53.
186. Born M., Wolf E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. — Cambridge University, 2000.
187. Nanowire metamaterials with extreme optical anisotropy / J. Elser, R. Wangberg, V. Podolskiy, E. Narimanov // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89. — P. 261102.

188. *Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K.* Optical properties of porous-system-based nanocomposites // *PHYS-USP*. — 2007. — Vol. 50. — Pp. 595–612.
189. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* The Classical Theory of Fields, vol.2. — Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, 1975.
190. *Arlauskas A., Krotkus A.* THz excitation spectra of AIIIBV semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 27. — P. 115015.
191. GaAsBi Photoconductive Terahertz Detector Sensitivity at Long Excitation Wavelengths / *Andrius Arlauskas, Polina Svidovsky, Klemensas Bertulis et al.* // *Applied Physics Express*. — 2012. — Vol. 5, no. 2. — P. 022601.
192. *Reid M., Cravetchi I.V., Fedosejevs R.* Terahertz radiation and second-harmonic generation from InAs: Bulk vs. surface-electric-field induced contributions // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 035201.
193. Wire metamaterial based on semiconductor matrices / *A. Atrashchenko, A. Nashchekin, M. Mitrofanov et al.* // *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2014. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 325–327. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201409060>.
194. The role of optical rectification in the generation of terahertz radiation from GaBiAs / *K. Radhanpura, S. Hargreaves, R. A. Lewis, M. Henini* // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 94. — P. 251115.

## Список рисунков

- 1.1 Примеры сред из проводов для (a) радио [6], (b) ТГц [7], и (c) видимого диапазонов частот. Примеры (a,b) соответствуют средам из проводов, используемых для субволновой передачи изображения, в тоже время пример (c) массив свободно стоящих нанопроводов [8]. . . . . 15
- 1.2 Рисунок схематически показывающий простую среду из проводов. Заполняющая среда не изображена. . . . . 16
- 1.3 (a) Пример плазмонной среды из проводов (метаматериала) возбуждаемой нанометровым источником (вдоль оси), который состоит из большого числа точечных диполей формирующих символ «А». Расстояние от объектной плоскости до передней границы среды из проводов, необходимое для работы эффекта суперлинзы, должно быть меньше чем радиус нанопроводов. (b) распределение напряженности электромагнитного поля в многосегментном массиве плазмонных нанопроводов. Пунктирные вертикальные линии указывают точное местонахождение объектной плоскости и плоскость изображения. [21] . . . . . 17
- 1.4 (a) – изочастотный контур бесконечной среды в плоскости  $(x - z)$  (голубая гипербола), по сравнению с изочастотным контуром изотропного материала (красный круг). Вектор преломленной волны  $\mathbf{k}_t$  и вектор Пойнтинга  $\mathbf{S}_t$  определяются с помощью удовлетворения теоремы причинности и сохранения касательной компоненты волнового вектора. (b) Схематический рисунок отрицательного преломления ( $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_r, \mathbf{S}_t$  вектор Пойнтинга падающей, отраженной и прошедшей волны, соответственно) для поперечной магнитной (p-поляризованной) волны падающей из изотропного диэлектрического материала в бесконечную среду в полупространства где  $\varepsilon_{xx} > 0$  и  $\varepsilon_{zz} < 0$ . . . . . 21

- 1.5 Два возможных графических представления гиперболической изочастотной поверхности: две разделенные гиперболические поверхности или единый гиперболоид. . . . . 22
- 1.6 Изочастотные контуры для среды из проводов, которая изготовлена из массива серебряных нанопроводов для ИК-диапазона частот с параметрами:  $a = 150$  нм,  $r = 40$  нм,  $\lambda = 1180$  нм,  $\varepsilon_{Ag} = -65$  и  $\varepsilon_h = 1$ . Контурные были рассчитаны с использованием трех аналитических моделей. Толстые синие линии рассчитаны из уравнения (1.10). Тонкие красные линии рассчитаны без использования (1.5) и (1.6). Пунктирные линии соответствуют приближению идеального проводника (1.8). . . . . 22
- 1.7 Изображения различных напористых матриц, полученные Растровым Электронным Микроскопом (РЭМ), которые являются основой для создания сред из нанопроводов: (a)  $Al_2O_3$  [73]. (b)  $Si$  [60]. . . . . 28
- 1.8 Среда из проводов изготовленные с помощью напористых матриц. (a) Массив свободно стоящих нанопроводов [63]. (b) Напористая матрица  $Al_2O_3$  заполненная золотом [65]. . . . . 29
- 1.9 Массив свободно-стоящих нанопроводов, изученный в работе [52], в котором возбуждаются затухающие волны. В результате полного внутреннего отражения свет ведет себя как в слое среды из проводов с гиперболической дисперсией. Интенсивность показана красным цветом. Поток жидкости через массив нанопроводов показан стрелками. Схема Кречмана. . . . . 32
- 1.10 (a) Изочастотные контуры в изотропном материале (т.е. в свободном пространстве). Для  $|k_y| > \omega/c$  пространственные гармоники соответствуют затухающим волнам (заштрихованная область). (b) Изочастотные контуры в материале с экстремальной оптической анизотропией. Все пространственные гармоники – распространяющиеся волны. . . . . 36

- 1.11 Результаты ближнепольного сканирования плоскости источника (2 мм от верхней границы линзы) без (левая колонка) и с (правая колонка) линзой из среды из проводов на плоскости изображения (2 мм от нижней границы линзы) на частотах 890, 898 и 906 МГц, соответственно. . . . . 38
- 1.12 Численное моделирование субволнового изображения на частоте 5 ТГц ( $\lambda = 60$  мкм) из работы [7]. Рассчитанное распределение нормальных компонент электрического поля (абсолютные значения): на верхней границе (а) и на нижней границе (б). . . . . 39
- 1.13 (а) Изображение переданное с субволновым разрешением из среды из проводов на длине волны 1550 нм. «Линза» сформирована из нанопроводов, которые находятся в диэлектрической заполняющей среде, с большим соотношением длины провода к его диаметру. Этот объемный метаматериал детально передает субволновое изображение на большое расстояние (больше чем 6 длин волн  $\lambda$ ) (б) РЭМ изображение символов «NEU» вытравленных на слое золота толщиной 100 нм помощью сфокусированного ионного пучка. Буквы имеют размер 600 нм ( $0,4 \lambda$ ). (с) Изображение сделанное с помощью ближнепольной оптической сканирующей микроскопии (СБОМ) объекта-источника в ближнем поле на длине волны 1550 нм. (d) СБОМ изображение переданное с субволновым разрешением через массив нанопроводов. [28]. . . . . 40
- 1.14 Результаты эксперимента с расходящимся массивом латунных проводов, которые демонстрируют увеличения или уменьшение латеральных размеров поля из работы [107]. Показаны геометрия линзы и распределение ближнего поля источника и изображения. Частоты работы: для режима передачи – 150 МГц, для увеличения – 1047 МГц, для уменьшения поля – 455 МГц. . . . . 41

- 1.15 Переданное с помощью среды из металлических нанопроводов субволновое плазмонное изображение символа «λ» [115]. (a) Модель среды из металлических нанопроводов, которая сделана из гексагонально упакованного массива серебрянных нанопроводов диаметром 20 нм, длиной 50 нм и шагом 40 нм, соответственно. (b)–(g) Процесс распространения поля при прохождении изображения сквозь массив нанопроводов, полученное с помощью численного метода конечных разностей во временной области (FDTD). . . . . 44
- 1.16 РЭМ изображения (А) поверхности АОА выращенного на *Al* до удаления первой пленки АОА, и (Б) поверхности пленки АОА после двухстадийного анодирования (врезки: крупным планом поверхность пор и скол пористой пленки АОА). Анодирование проводилось в 0,3 М щавелевой кислоты, при 40 В и 15 С° (длительность процесса 24 часа) [135]. . . . . 51
- 1.17 Схематическое изображение двухстадийного процесса анодирования *Al*. Слева направо: плёнка АОА после первой стадии анодирования; удаление пористой плёнки; плёнка АОА после второй стадии анодирования [135]. . . . . 52
- 1.18 Изготовление металлических нанопроводов с использованием отделенной нанопористой пленки АОА. А - удаление подложки *Al* (алюминий может быть селективно удален с помощью водных растворов  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2 : HCl$  или  $SnCl_4$  при комнатной температуре). Б - удаление барьерного слоя с помощью ~5% раствора  $H_3PO_4$  при 35 С°. В - металлизация. Г - заполнение металлом [135]. . . . . 55
- 1.19 Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности *Al*. А - частичное уменьшение толщины барьерного слоя с помощью ~5% раствора  $H_3PO_4$  при 50 С°. Б - заполнение металлом (переменный ток) [135]. . . . . 56

- 1.20 Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности  $Al$  с дополнительным слоем металла. **А** - удаление дефектного барьерного слоя. **Б** - заполнение металлом [135]. . . . . 57
- 1.21 **а)** СЭМ фотография поверхности свободстоящего массива нанопроводов из золота полученного путем удаления нанопористой матрицы АОА, где поры были заполнены золотом [8]. **б)** СЭМ фотография скола нанопористой матрицы АОА заполненной золотом [65]. . . . . 58
- 1.22 СЭМ фотография мозаичатого нанокompозита состоящего из нанопроводов никеля и золота заключенных в матрице АОА (**а** - малое увеличение, **б** - большое увеличение). Светлые области - золото, серые - никель, темные - матрица АОА [66]. . . . . 59
- 2.1 РЭМ изображения скола пористого слоя GaP. Поры направлены вдоль направления  $[111]B$ . **(а)** Поверхность пористого слоя GaP. **(б)** Скол средней части пористого слоя. Метки соответствуют 100 нм. . . . . 69
- 2.2 Зависимость толщины слоя начала ветвления (мкм) от времени действия тока (мс) . . . . . 73
- 2.3 Изображение проекции сколов образцов (параметры представлены в Таблице 6) по направлению  $[110]$  наноструктурированного GaAs с поверхностью (100), поры распространяются в направлениях  $[111]$ . а) Образец 1. б) Образец 5. Начало деструктуризации пористого слоя после 5000 мс действия тока. с) Образец 7. Полное разрушение пористого слоя. d) Образец 8. Начало деструктуризации пористого слоя после 5000 мс действия тока. . . . . 74
- 2.4 РЭМ изображения скола нанокompозита GaP–Cu. Карта распределения элементов по РСМА (Cu, P, Ga, O) показана в правой части изображения. Относительная концентрация соответствует интенсивности проявления белого цвета. . . . . 77

- 2.5 РЭМ изображение поверхности нанопористой матрицы InP со сквозными порами глубиной примерно 30 мкм, где поры заполнены металлическим индием. Заполнение пор производилось при термическом отжиге нанопористой матрицы в вакууме с размещенным металлическим индием на одной из поверхностей. После отжига индий, по средствам капиллярных эффектов, прошел сквозь матрицу и вышел на обратной стороне. . 78
- 3.1 Среда из проводов на основе композита Si-Au. (a) Поверхность макropористой матрицы Si. (b) Схематический вид среды из проводов. (c) Поверхность среды из проводов. . . . . 81
- 3.2 Схема установки терагерцовой спектроскопии. . . . . 82
- 3.3 Временной график пропускания терагерцового излучения сквозь воздух (черная кривая) и через пустую пористую кремниевую матрицу расположенную по нормали к падающему лучу (сине-красная кривая). . . . . 83
- 3.4 Эффективный показатель преломления метаматериала для ТГц на основе среды из проводов. (a) Частотное распределение показателя преломления полученное из численного решения уравнения Френеля. Осцилляции на графиках соответствуют погрешности. (b) Угловая зависимость показателя преломления на частоте 1,4 ТГц определённая из интерференции и сравненная с результатами вычислений по формуле Френеля. . . . . 84
- 4.1 (a) Схематическая диаграмма на которой изображен слой метаматериала из металлических нанопроводов для контроля поляризации в режиме отражения и пропускания света. (b) Геометрия и определения для эллипсометрических параметров. (c) Реальная (красная кривая) и вещественная (синяя кривая) части эффективных диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  метаматериала. Метаматериал состоит из Au нанопроводов внутри матрицы из оксида алюминия. Длина нанопроводов – 350 нм, диаметр – 30 нм, шаг решетки – 60 нм. Спектральный диапазон наличия эллиптической и гиперболической дисперсий также показан на рисунке. . . . . 87

- 4.2 Графики зависимости параметров среды из золотых нанопроводов для изменения р-поляризации падающего света: (a, b) для отражения; (c, d) для прохождения. Красная кривая соответствует  $\Delta = \pi/2$ , голубая –  $\Delta = \pi$ , зелёная –  $|\xi| = 1$ . (a, c) угол падения  $\varphi = 60^\circ$ . (b, d) толщина среды из проводов  $\lambda/20$ . Материальные параметры:  $\varepsilon_{\parallel} = 4 + 0,1i$  и  $\text{Im}(\varepsilon_{\perp})=0,1$ . Чёрные кресты являются точками пересечения, которым соответствуют места преобразования линейной поляризации в циркулярную (пересечения красных и зелёных кривых) и поворот на  $90^\circ$  линейной поляризации (пересечения синих и зелёных кривых). (e, f) Трёхмерные графики  $\Psi$  и  $\Delta$  эллипсометрических параметров (в градусах) для отражённого света представлены как функция от толщины  $d/\lambda$  и  $\text{Re}(\varepsilon_{\perp})$ . Падающий свет р-поляризован, угол падения  $\varphi = 60^\circ$ . Спектральные диапазоны эллиптической и гиперболической дисперсий также отражены. . . . . 88
- 4.3 (a, c, e) Экспериментальные и (b, d, f) теоретические спектры (a, b) затухания и (c, d) отражения для р-поляризованного (сплошные линии) и s-поляризованного (прерывистые линии) света для различных углов падения. (e,f) Спектры эллипсометрических параметров  $\Delta$  (сплошные линии) и  $\Psi$  (прерывистые линии) для различных углов падения. Материальные параметры отображены на Рисунке 4.1с. Спектральные диапазоны для эллиптической и гиперболической дисперсий, так же отражены. . . . . 89
- 5.1 РЭМ изображение поверхности нанопористой матрицы InP, образец 1. В образце поры распространяются вдоль направления [100]. Размер пор хорошо виден из метки. . . . . 97
- 5.2 РЭМ изображение скола (по поверхности (110)) нанопористой матрицы InP, образец 2. В образце поры распространяются вдоль направлений близких к [111]. Размер пор хорошо виден из метки. . . . . 97
- 5.3 Нормализованный спектр поглощения для пористого Образца 1 с толщиной пористого слоя 30 мкм (непрерывная линия) от объемного InP толщиной 290 мкм. На врезке показан спектр пористого образца в районе 1,0 эВ, где хорошо наблюдалась интерференция Фабри-Перо. . . . . 99

- 5.4 Спектральная зависимость параметров Стокса при нормальном падении света на образец 1: степень линейной поляризации в осях  $(X, Y)$  –  $P_{lin}$  (прерывистая линия), степень линейной поляризации в осях повернутых на  $45^\circ$  по отношению к  $X$  и  $Y$  –  $P_{lin}^{45}$  (непрерывная линия), степень циркулярной поляризации –  $P_{circ}$  (линия из точек),  $P_{tot}^2$  – сумма квадратов параметров Стокса (линия точка–тире). . . . . 101
- 5.5 Спектральная зависимость параметров Стокса при падении света под углом  $45^\circ$  на образец 1: степень линейной поляризации в осях  $(X, Y)$  –  $P_{lin}$  (прерывистая линия), степень линейной поляризации в осях повернутых на  $45^\circ$  по отношению к  $X$  и  $Y$  –  $P_{lin}^{45}$  (непрерывная линия), степень циркулярной поляризации –  $P_{circ}$  (линия из точек),  $P_{tot}^2$  – сумма квадратов параметров Стокса (линия точка–тире). . . . . 101
- 5.6 Экспериментально измеренная (красная линия точка-тире) угловая зависимость степени линейной поляризации линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец 2. Вычисленная угловая (непрерывная линия) зависимость по формуле (5.1). Небольшое расхождение объясняется неэквивалентностью используемых поляризаторов. . . . . 103
- 5.7 Экспериментально измеренная (красная линия точка-тире) угловая зависимость степени линейной поляризации линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец 2. Непрерывная линия – поры заполнены  $\alpha$ -бромнафталином. Небольшое расхождение объясняется неэквивалентностью используемых поляризаторов. . . . . 103

- 6.1 Схематический рисунок геометрии эксперимента. Зеленый луч – фс лазер и коралловый конус – терагерцовый луч. S-поляризованное излучение перпендикулярно плоскости падения и р-поляризованное излучение поляризовано параллельно плоскости падения. Обе поляризации перпендикулярны направлению распространения ТГц луча. Ориентация образца показана в полярных координатах, где ось  $z$  перпендикулярна поверхности кристалла (111),  $\varphi$  – азимутальный угол,  $\vartheta$  – зенитный угол. . . . . 106
- 6.2 РЭМ изображения пористого GaP для исследования эмиссии терагерцового излучения. **(a)** Общий вид пористого слоя GaP. Поры в образце распространяются вдоль направления [111]В. **(b)** Скол приповерхностного слоя. Средняя толщина составляет 2,2 мкм. **(c)** Скол средней части пористого слоя. Все поры однонаправлены и распространяются вдоль [111]В. **(d)** Поверхность пористого слоя после ионного травления (приповерхностный слой удален). Форма и диаметр пор изменены из-за переосаждения материала во время ионно-лучевого травления. . . . . 107
- 6.3 **a)** ТГц спектр возбуждения из пористого GaP (нормированной на максимум при 2,406 эВ (515 нм)). Все точки были измерены при 50 мВт мощности возбуждения, затем нормированы на энергию фотонов. Сигнал при 1,15 - 1,25 эВ был сопоставимы с уровнем шума. **b)** Спектры терагерцового излучения (после Фурье преобразования). Голубые звезды и зеленые прямоугольники это ТГц спектры эмиссии из пористого GaP (р- и s-поляризации ТГц излучения, соответственно). Красные круги ТГц излучение (р-поляризации ТГц излучения) из объемного GaP (ориентация кристалла соответствует максимумам при эмиссии с поверхности (111)). S-поляризации от объемного GaP не был обнаружен. Пунктирная черная линия – уровень шума (на  $10^{-5}$ ). Спектры были получены на длине волны возбуждения 515 нм и мощностью 550 мВт. . . . . 108

- 6.4 **a)** РЭМ изображение скола по плоскости  $(1\bar{1}0)$  нанопористого слоя GaAs с поверхностью  $(311)A$ . На вставке показан общий вид пористого слоя. Поры распространяются в эквивалентных направлениях  $[111]A$ . **b)** Азимутальное распределение амплитуды эмиссии р- (сплошная линия) и s-поляризованного (прерывистая линия) терагерцового излучения для поверхности нанопористого GaAs  $(311)$  и азимутальная зависимость амплитуды эмиссии терагерцового излучения для объемного GaAs  $(311)$  (точки). Длина волны фемтосекундного лазера  $\lambda_{excitation}=800$  нм. . . . . 111
- 6.5 Азимутальное распределение терагерцовой эмиссии в цилиндрических координатах от исследованного образца. **a)** Для р-поляризованного ТГц излучения (мощность)  $\lambda_{excitation}=1030$  нм. **b)** Смоделированная терагерцовая мощность для эффекта EFIOR. **c)** Для эффекта OR. Для расчета этих зависимостей была применена процедура описанная в [194]. . . . . 112
- 6.6 Измеренные (точки) и численно смоделированные (линии) азимутальные зависимости для р-поляризованной терагерцовой амплитуды. **a)** и **b)**  $\lambda_{excitation}=1030$  нм. **c)** и **d)**  $\lambda_{excitation}=800$  нм. Непрерывная линия на **a)** и **c)** лучший результат подгонки экспериментальных результатов, прерывистые линии – распределение терагерцового поля от OR-эффекта. На рисунках **b)** и **d)** тоже самое для EFIOR-эффекта. Прерывные линия показывают угловую зависимость для OR-эффекта, точечная линия для EFIOR-эффекта, точка-тире – показывает азимутально-независимую компоненту. . . . . 113

## Список таблиц

1	Основные параметры нанопористых матриц $Al_2O_3$ , $A^{III}B^V$ , и <i>por-Si</i> изготовленных с помощью электрохимического травления. В таблице приведены только параметры, подходящие для создания сред из проводов. . . . .	28
3	Условия электроосаждения в нанопористых плёнках АОА. . . . .	59
5	Структурные параметры нанопористой матрицы GaP. . . . .	70
6	Параметры эксперимента и результаты измерения морфологии пористых слоев наноструктурированного GaAs (100) . . . . .	71
7	Структурные параметры нанокompозита GaP-Cu полученные с помощью РЭМ и РСМА. . . . .	76
8	Показатель преломления для света поляризованного перпендикулярно ( $n_{eff}^\perp$ ) и параллельно ( $n_{eff}^\parallel$ ) порам. . . . .	100

## Приложение А

### Исходный код программы для численного решения формулы Френеля

Листинг А.1 Функция вычисления показателя преломления

```

function Retrieve_Index

#####
5 % Finding complex index of refraction from the measurements of the
% transmission through a slab of material of thickness d
#####
clear all;
foldername = '';
10
% Load reference 'S0', data 'S1', and time 't' arrays:
filename010 = [foldername 'Quartz_pt_1.CSV'];
[t, S0, S1] = loadcsv3(filename010);

15 %number of points:
Np = length(t);
%figure; hold on
%plot(S0);plot(S1);
%return
20
% define frequencies:
f_max = 1/(t(2)-t(1));
f=[0:Np-1]*f_max/Np;

25 %find spectra (for positive frequencies)
S0_f = fftshift(fft(S0));
S0_half = S0_f(Np/2:Np);
f1 = f(Np/2:Np)-f(Np/2);
S1_f = fftshift(fft(S1));
30 S1_half = S1_f(Np/2:Np);

%if you want to save spectra and plot it uncomment following lines
%fid1 = fopen('spectra_free_space.dat', 'w+t');
%for jj=1:length(f1)
35 % fprintf(fid1, '%f %f\n', f1(jj), abs(S0_half(jj)));

```

```

%end
%figure; hold on;
%plot(t,S0, 'k');
%plot(t,S1_tg, 'r');
40
%Wavenumber
k0 = 2*pi*1.e11/3.e8;

%Thickness of the sample
45 d = 0.25e-3;

% finding index for the frequencies between 0.25-1.6THz.
% Corresponding
% indices in the arrays:
i1 = find(abs(f1 - 0.25) < (f1(2)-f1(1))/2 );
50 i2 = find(abs(f1 - 1.6) < (f1(2)-f1(1))/2 );

% Free space wavenumber at the first frequency of interest
k0 = 2*pi*f1(i1)*1.e12/3.e8;

55 %Large number
MMM = 1000;

% Find initial guess value by meshing plane of parameters Re(n),
% Im(n)
for jj=1:100
60   for kk = 1:90
       ren(jj) = 1. + jj/10;
       imn(kk) = -kk/500;
       fff(jj, kk) = f_to_minimize(S1_half(i1)/S0_half(i1)*exp(-i
           *d*k0), k0, d, [ren(jj), imn(kk)]);
       if (abs(fff(jj, kk)) < MMM)
65         n_guess = [ren(jj) imn(kk)];
           MMM =abs(fff(jj, kk));
       end
       end
end
70 % If you want to plot function that we are minising, uncomment
% following
% block of lines

```

```

%figure; hold on;
%surf(imn,ren,fff); shading interp;
75 %n_guess
    %pause

    % Frequency loop
    for (jj = i1:i2)
80     k0 = 2*pi*f1(jj)*1.e12/3.e8;
        if jj == i1
            n_found = find_n(S1_half(jj)/(S0_half(jj)*exp(1i*d*k0)),k0
                ,d,n_guess);
        else
            n_found = find_n(S1_half(jj)/(S0_half(jj)*exp(1i*d*k0)),k0
                ,d,[real(n(jj-i1)) imag(n(jj-i1))]);
85     end
        n(jj-i1+1) = n_found(1)+n_found(2)*1i
        %pause
    end
90
    %Plot real and imag n
    figure; hold on; plot(f1(i1:i2),real(n), 'k');
    figure; hold on; plot(f1(i1:i2),imag(n), 'r');

95 function n_found = find_n(T,k0,d,n_guess)
    [n_found,ferr] = fminsearch(@(n) f_to_minimize(T,k0,d,n),
        n_guess,optimset('TolX',1e-10));

    function f = f_to_minimize(T,k0,d,nc)
        n = nc(1) + 1i*nc(2) ;
100     f = abs(4. - T*((2.+ n + 1./n)*exp(1i*k0*d*n) + (2-n-1/n)*exp
        (-1i*k0*d*n)))^2;

```

## Листинг А.2 Функция загрузки данных с прибора

```

function [t,r,S] = loadcsv2(ifilename)
format long e
data = dlmread(ifilename,',' , 3,0);
5 t = data(:,1);
  r = data(:,2);
  S = data(:,3);

```