

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Шишкина Ивана Ивановича** «Синтез и исследование фотонных структур и метаматериалов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Одним из важнейших направлений развития оптики и даже всей физики является поиск путей управления светом в том числе и на микро и на наномасштабах. Так как фотоны не обладают зарядом, для управления их потоком требуются подходы, существенно отличающиеся от случая электронов в проводнике. Одной из возможностей управления потоком света является концепция фотонных кристаллов, предложенная В.П. Быковым в 1972 г. и С. Джоном и Э. Яблоновичем в 1987 г. Фотоны в среде с периодически модулированной диэлектрической проницаемостью ведут себя аналогично электронам в периодическом потенциале кристаллической решетки. При этом период модуляции проницаемости соизмерим с длиной волны излучения, и характер наблюдаемых явлений во многом определяется явлением дифракции. Важным свойством таких сред является возможность существования в них запрещенной зоны — области частот, в пределах которой запрещено распространение электромагнитных волн.

Другим подходом к управлению светом на наномасштабах является использование метаматериалов - искусственных композитных материалов, свойства которого существенно отличаются от свойств образующих его компонентов. Метаматериалы обретают свои свойства благодаря характеру взаимного расположения образующих их элементов (метатомов), размерами существенно меньше длины волны. Одной из важных особенностей метаматериалов является возможность создания

искусственной намагниченности в оптическом и телекоммуникационном диапазоне, что является недостижимым при непосредственном применении материалов, существующих в природе.

Задача изготовления структур, пригодных для манипуляций светом на микро- и наномасштабах (фотонные кристаллы или метаматериалы), является крайне важной для практических приложений. Однако данная задача сопряжена с рядом технологических трудностей, особенно когда речь заходит о необходимости создания трехмерных структур. Методы интерференционной литографии или самосборки обладают существенным рядом ограничений на возможные дизайны объектов, в то время как традиционные методы планарных технологий не обеспечивают достаточную производительность при создании полностью трехмерных структур и требуют многократного повторения одинаковых технологических процессов, что существенно удорожает изготовление структуры и уменьшает вероятность получения успешного результата. Разработанный в 1990ых годах метод трехмерной лазерной литографии (известный в зарубежной литературе как «direct laser writing»), основанный на нелинейном эффекте двухфотонного поглощения, позволяет преодолеть большинство ограничений существующих методов: он позволяет создавать структуры практически произвольной формы за минимально возможное количество технологических процессов, при этом метод обеспечивает субмикронное пространственное разрешение.

С другой стороны, для практического использования новых микро- и наноструктур чрезвычайно важна разработка методов описания и исследования свойств уже синтезированных материалов как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения.

Если синтезом и исследованием фотонных кристаллов базовых геометрий в России занимаются достаточно давно и успешно, то синтезом фотонных кристаллов произвольных геометрий и тем более трехмерных

метаматериалов в России практически не занимаются, так как эти задачи являются очень сложными как с физической, так и технологической точки зрения. Однако если Россия хочет быть наравне с другими развитыми странами, то изучение и внедрения технологий синтеза произвольных микро- и наноструктур и исследование их оптических свойств должны быть в числе приоритетных направлений. Именно это обстоятельство делает диссертация И.И. Шишкина весьма актуальной.

Если говорить более конкретно, то **актуальность** диссертационной работы И.И. Шишкина определяется двумя факторами. Во-первых, необходимостью освоения в России основных перспективных технологических методик и среди них, в первую очередь, трехмерной лазерной литографии. Во-вторых — необходимостью освоения новых методов исследования оптических свойств микро- и наноструктурированных образцов, которые обладают уникальными физическими свойствами. Типичными образцами такого рода являются

1. Фотонные кристаллы сложных геометрий, изготовленные методом трехмерной лазерной литографии.
2. Пленки синтетических опалов  $\alpha\text{-SiO}_2$
3. Планарные метаматериалы, образованные разомкнутыми кольцевыми резонаторами, с нанесенными на них квантовыми точками.

В связи с этим актуальность темы диссертации И.И. Шишкина, которая посвящена именно этим направлениям, не вызывает сомнений.

Диссертация И.И.Шишкина состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений.

Во введении кратко описаны исследуемые объекты — фотонные кристаллы и метаматериалы, а так же проблематика изготовления таких структур, решать которую призван метод трехмерной лазерной литографии; обоснована актуальность тематики, описана структура

диссертации, приведены основные положения, являющиеся результатом диссертационной работы.

Первая глава носит обзорный характер. Автор описывает возможности метода трехмерной лазерной литографии и демонстрирует примеры объектов, изготовленных данным методом. Далее в обзорной главе описывается явление многоволновой брэгговской дифракции (МБД) в ФК, и приводятся ссылки на работы, в которых данное явление изучалось. Третья часть обзора посвящена описанию свойств метаматериалов на основе разомкнутых кольцевых резонаторов, существующих в таких резонаторах колебаний, а так же взаимодействиям в системе метаматериал-квантовые точки (ММ-КТ) и возможностям компенсации потерь в ММ. В конце главы по результатам анализа литературных данных формулируется цель и задачи исследования.

Во второй главе подробно описан метод трехмерной лазерной литографии, предпосылки его возникновения и физические принципы, на которых данный метод основан. Рассмотрены процессы, протекающие в фоточувствительном материале при полимеризации, а так же показан ее пороговый характер при использовании двухфотонного поглощения. Описана методика определения оптимальных рабочих параметров системы 3D-ЛЛ в координатах «средняя мощность лазера – скорость сканирования». В конце главы продемонстрированы результаты тестового изготовления структур.

Третья глава посвящена изложению результатов работы на установке трехмерной лазерной литографии. Был изготовлен ряд фотонно-кристаллических структур, а именно, кристаллы «поленницы», инвертированного яблоновита и инвертированного яблоновита со сверхструктурой. Кристаллы инвертированного яблоновита изготавливались с помощью «растрового» и «векторного» методов сканирования. Показано, что в кристаллах прямого яблоновита и

«поленницы» полная запрещенная фотонная зона появляется при контрасте диэлектрической проницаемости  $\epsilon=4.8$  и  $\epsilon=4.6$  соответственно, данные значения являются существенно меньшими по сравнению с инвертированными опалами ( $\epsilon=8.7$ ). Для всех исследованных кристаллов наблюдается общая тенденция, а именно увеличение относительной ширины запрещенной зоны с ростом контраста диэлектрической проницаемости. При этом для каждого заданного значения контраста  $\epsilon$  существует оптимальный фактор заполнения, при котором относительная ширина запрещенной зоны будет максимальной.

В четвертой главе экспериментально исследуется явление многоволновой брэгговской дифракции (МБД) в ФК на основе синтетических опалов. Брэгговская дифракция света в среде с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости — один из ключевых механизмов образования фотонных запрещенных зон в энергетическом спектре собственных мод. Получение полного набора данных, описывающих явление МБД в опалоподобных ФК, является затруднительным из-за полного внутреннего отражения, затрудняющего сбор света, рассеянного на системе неростовых плоскостей (-111). Оригинальная конструкция держателя позволила получить полный набор экспериментальных данных, включающих в себя спектры дифракции от систем плоскостей (111) и (-111) и спектры пропускания, описывающих явление МБД. Во всем диапазоне углов сохраняется дублетная структура, т.е. наблюдается эффект антипересечения дисперсионных кривых.

В пятой главе представлены результаты исследования оптических свойств системы планарный метаматериал-квантовые точки (ММ-КТ). П-образные мета-атомы, образующие метаматериал, характеризуются целым рядом резонансов со сложным распределением токов и зарядов. В исследованной структуре ММ-КТ параметры системы были подобраны таким образом, чтобы обеспечить спектральное перекрытие двух основных

резонансов с линией люминесценции КТ в исследуемом диапазоне. В этой главе представлен целый ряд результатов, связанных с описанием фотолюминесценции квантовых точек, расположенных вблизи ММ.

Как видно из этого краткого описания работы, она является достаточно разнородной и в ней присутствуют результаты как из самых разных областей синтеза микро- и наноструктур, так и самых разных методов их характеристики. Если рассматривать диссертацию с чисто квалификационной точки зрения, то это, несомненно, большой плюс диссертанту, так как он освоил целый ряд важных современных подходов. Наиболее замечательным результатом с моей точки зрения является первый успешный перенос в Россию технологии "direct laser writing", которая позволяет изготавливать практически произвольные трехмерных наноструктуры с боковым разрешением порядка 100 нм. Интересным представляется также и подход к исследованию многоволновой Брэгговской дифракции в области полного внутреннего отражения с помощью полусфер. И, наконец, автор освоил технологии работы с планарными метаматериалами и квантовыми точками. Хотя это было сделано и не в России, но можно надеяться, что скоро он будет проводить аналогичные эксперименты и здесь. Весьма важно, что, будучи в основном экспериментатором, автор проводит и достаточно сложные компьютерные моделирования экспериментальных систем.

С другой стороны, разнородность ("мозаичность") направлений исследований не позволила достичь во всех них достаточной глубины и законченности. В частности, интерпретации экспериментальных результатов Главы 5 не является убедительной. Это связано, с моей точки зрения, как с недостаточным планированием эксперимента (отсутствуют измерения с разными поляризациями возбуждающего света, измерения спектров отраженного сигнала фотолюминесценции, измерения при

разных интенсивностях накачки и т.д.), так и с недостаточным теоретическим моделированием эксперимента.

В частности, в главе 5 автор много внимания уделяет "магнитной моде" и даже выносит связанные с ней результаты на защиту.

"5. В структуре метаматериал (разомкнутые кольцевые резонаторы) - квантовые точки (CdSeTe/ZnS) существует конкуренция между **магнитной** и электрической модами, которые осуществляют взаимодействие резонаторов и излучателей через ближнее поле.

6. В исследованной структуре метаматериал - квантовые точки б'ольшее значение усиления люминесценции квантовых точек обеспечивает **магнитная мода** резонаторов. Обнаруженный эффект меняет традиционные представления о магнитных мультипольных модах разомкнутых кольцевых резонаторов, которые ранее считались «темными» слабоизлучающими модами на фоне «светлых» сильноизлучающих электрических мод."

Однако применение термина "магнитная мода" к такому несимметричному мета-атому, который рассматривается в данной работе (П - образный разомкнутый резонатор) является некорректным, так как в такого рода системах разделение на магнитные и электрические моды невозможно. Автор это знает, когда говорит:

"Резонанс, возбуждаемый в у-поляризации характеризуется суперпозицией электрического диполя, квадруполь и более слабого магнитного момента [125], что приводит к более узкой спектральной линии резонанса в сравнении с электрической модой."

Фактически, в системе видны два резонанса, каждый из которые одновременно имеет заметные электрические дипольные моменты, электрические квадрупольные моменты и, возможно, малые магнитные дипольные моменты и т.д.. Скорее всего эти резонансы являются проявлением сразу нескольких мод и, таким образом, эти резонансы не

имеют принципиальных различий или, по меньшей мере, автор не показал эти различия вычислением соответствующих мультипольных моментов или соответствующими поляризационными измерениями.

Тем не менее, автор из непонятных соображений называет один из резонансов "магнитной модой", приписывает ему особую важность и выносит связанные с ним результаты в положения, выносимые на защиту.

Обнаруженный же эффект сильного взаимодействия между "магнитными модами" и квантовыми точками просто связан с тем, что полоса излучения квантовых точек подобрана хорошо совпадающей с полосой поглощения "магнитной моды" мета-атомов (см Рис. 5.5). Для других квантовых точек или других мета-атомов сильным было бы взаимодействие с "электрическими" модами. Возможно, на сильное проявление "магнитной моды" в фотолюминесценции влияет и поляризация излучения КТ, связанная с поляризацией возбуждающего излучения.

Автор провел измерения как интенсивности фотолюминесценции, так и времени жизни, возбуждённого состояния квантовых точек в зависимости от поляризации излучения. После этого он связывает факт большей интенсивности у-поляризованного излучения с меньшим временем жизни квантовых точек соответствующий поляризации. Однако, он не объясняет почему такой же зависимости нет для квантовых точек с другой поляризацией: там бы эффект получился противоположным измеренному. Объяснению этому заключается в том, что автор не учитывает того, что основной вклад в уменьшение времени жизни связан с нерадиационным каналом распада (поглощением в металле), которое доминирует в обоих случаях, а также с излучением "вверх". Автор также предполагает, что квантовые точки находятся в режиме насыщения. Однако это тоже не доказано, и вполне вероятно, что увеличение фотолюминесценции в у-канале связано именно с пространственным



распределением возбуждающего лазерного поля на частоте 532 нм и с его поляризацией. Я не нашел в диссертации информации о поляризации возбуждающего лазерного поля на Рис.5.6, а это критично в данном случае, так как поляризация излучения квантовых точек и результаты измерений могут быть связаны со структурой падающего поля.

Построенная модель фотолюминесценции (см. рис. 5.8) более или менее подходит для у-канала, но плохо согласуется с х-каналом. Это, по-видимому, опять связано с пренебрежением пространственным распределением поля накачки и пренебрежением другими факторами (недостаточно сильной для насыщения накачкой). Последнее, впрочем, скорее относится к группе теоретиков, с которой работал диссертант.

В целом интерпретация результатов главы 5 мне кажется не убедительной.

В диссертации имеются и недостатки другого рода. В частности, автор диссертации неудачно, с моей точки зрения, формулирует положения, выносимые на защиту.

*"1. Технология трехмерной лазерной литографии позволяет синтезировать кристаллическую и стеклообразную структуру инвертированного яблонювита для инфракрасного и видимого спектрального диапазона."*

То, что трехмерная лазерная литография позволяет синтезировать практически произвольные 3-х мерные структуры с разрешением порядка 100 нм было известно и до работ автора. Я бы этот пункт сформулировал как

*"Впервые в России отлажена технология изготовления трехмерных наноструктур с боковым разрешением порядка 100 нм и ее эффективность была продемонстрирована путем синтеза инвертированного яблонювита для инфракрасного и видимого спектрального диапазона "*

"5. В структуре метаматериал (разомкнутые кольцевые резонаторы) - квантовые точки (CdSeTe/ZnS) существует конкуренция между магнитной и электрической модами, которые осуществляют взаимодействие резонаторов и излучателей через ближнее поле.

6. В исследованной структуре метаматериал - квантовые точки большее значение усиления люминесценции квантовых точек обеспечивает магнитная мода резонаторов. Обнаруженный эффект меняет традиционные представления о магнитных мультипольных модах разомкнутых кольцевых резонаторов, которые ранее считались «темными» слабоизлучающими модами на фоне «светлых» сильноизлучающих электрических мод."

Здесь имеет место большая путаница из-за некорректно определенных "магнитных мод". Фактически о модах нигде в диссертации речь не идет, речь идет о резонансах в прохождении, которые с модами связаны сложным образом. Пункты 5 и 6 не следовало бы выносить на защиту либо из-за тривиальности (конкуренция между "магнитной" и "электрической" модами в сложных несимметричных мета-атомах существует всегда и для этого не надо писать диссертацию), либо из-за ошибочности (для мод мета-атомов нанометровых размеров при наличии электрических дипольных моментов вклад в излучение магнитные дипольные моменты всегда будет слабее, а обнаруженные эффекты не относятся к магнитным модам в общепринятом смысле, то есть модам в которых доминирует магнитный момент, а не электрический дипольный и/или электрический квадрупольный).

Более мелкие недостатки:

с.29 на рис. 1.14 обозначения кривых слева некорректно: длины волн при нулевом угле не совпадают с приведенными цифрами

с.34. "Термин метаматериалы возник при изучении искусственных сред, внутри которых взаимодействие электромагнитных волн с включениями носит существенно непотенциальный характер, что отличает эти среды от традиционных искусственных диэлектриков."

Непонятно, что автор имеет ввиду под "непотенциальностью".

с.57. Рис. 2.7. "Функция рассеяния точки иммерсионного объектива" - ???????- это бессмысленная фраза с точки зрения русского языка и общепринятой терминологии.

с.60. Рис. 2.8. "Диаметр (a) и длина (b) вокселя в зависимости от мощности лазерного излучения и времени экспозиции при постоянном времени экспозиции  $T_{exposure} = 40 \text{ мс}$ "

Как можно строить зависимость от времени экспозиции при постоянном времени экспозиции?

с.88. и весь раздел: "синтезирован инвертированный яблонит со сверхструктурой" - До тех пор, пока нет демонстрация каких-то эффектов - это просто аномалия синтеза.

с.112. В главе 4 на рис. 4.10 приводятся данные о положении максимумов спектров дифракции и минимумов в спектрах пропускания, характеризующие дисперсию зон (111) и (-111), однако на графиках не приводятся данные о ширине соответствующих пиков. В то же время, в тексте ведется речь о том, что МБД проявляет себя в виде дублетной

структуры спектров с шириной полосы примерно в 2 раза большей, чем ширина полос вне области МБД.

с.127. На рис. 5.6(a,b) приведены карты распределения интенсивности фотолюминесценции КТ для двух ориентаций поляризатора, отвечающих связи КТ с магнитной и электрической модой. В случае у - поляризации детектора ("связь с магнитной модой" (рис. 5.6(b)) в области, где КТ расположены над ММ, наблюдается неоднородность в пространственном распределении интенсивности люминесценции. В работе не приводятся объяснений, чем вызвана данная неоднородность. Кстати, в диссертации я так и не нашел пространственного размера, синтезированного метаматериала

Несмотря на наличие вышеуказанных недостатков, мне диссертация понравилась, так как из нее следует, что автор уже является экспериментатором высокого уровня и владеет целым арсеналом экспериментальных методов, которыми мало кто владеет в России.

Материалы и результаты диссертации опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах, неоднократно докладывались лично И.И.Шишкиным на представительных Международных и Национальных конференциях. Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает ее содержание.

В целом, диссертационная работа «Синтез и исследование фотонных структур и метаматериалов» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, и соответствует всем требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК Минобрнауки РФ. Ее автор, Иван Иванович Шишкин, несомненно, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности 01.04.07 – физика  
конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

доктор физ.-мат. наук,

главный научный сотрудник ФГБУН Физический институт им. П.Н.

Лебедева РАН



В. В. Климов

12 января 2015 г.

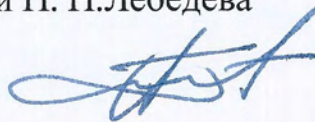
Подпись Климова В.В. заверяю:

/ Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Физический институт имени П. Н. Лебедева

РАН



Н.Г. Полухина