Псковский государственный университет

На правах рукописи

Яников Михаил Владимирович

УДК 539.216:535.3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОПАЛОВ

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор В. Г. Соловьев

Псков 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение					
Глава 1. Состояние физики фотонных и гибридных плазмонно-фотонных					
кристаллов17					
1.1. Основы теории фотонных кристаллов17					
1.2. Методы изготовления и структура трёхмерных фотонных					
кристаллов					
1.3. Состояние физики плазмонно-фотонных кристаллов					
1.4. Возбуждение и распространение электромагнитных волн вдоль					
границы раздела металл-диэлектрик. Поверхностные плазмон-					
поляритоны					
Выводы из главы 159					
Глава 2. Объекты и методы исследования					
2.1. Опалы как фотонные кристаллы61					
2.2. Методы изготовления нанокомпозиционных материалов на основе					
опаловых матриц73					
2.3. Структурная характеризация объектов исследования					
2.4. Получение нанокомпозиционных материалов типа Ag/опал, I/опал					
и металлодиэлектрических плазмонно-фотонных гетерокристаллов на					
основе опалов104					
Выводы из главы 2110					
Глава 3. Оптические свойства гетерогенных металлодиэлектрических					
кристаллов на основе опалов и наноструктур, полученных введением					
наночастиц в опаловую матрицу111					
3.1. Оптические свойства синтетических опалов и опалоподобных					
ПММА плёнок111					

	3.2.	Оптические	свойства на	анокомпозици	онного мате	ериала	І/опал
							118
	3.3.	Оптические	свойства	металлодиэл	ектрических	плаз	монно-
фотонных гетерокристаллов на основе опалов							122
	3.4.	Оптические	свойства	гибридной	металлодиз	электри	ческой
	структуры <i>Ag / опал</i>						
Закл	ючен	ие					141
Лите	ерату	ра					143

Введение

Возникший в последние два десятилетия повышенный интерес со стороны научного сообщества к исследованию физических свойств фотонных кристаллов (ФК), а также гибридных структур на их основе не случаен. Под ФК понимают особый класс оптических материалов, обладающих пространственной периодичностью показателя преломления (ПП) [1-3]. Следствием указанной особенности является возникновение запрещённых энергетических состояний для света с длиной волны, сопоставимой с периодом структуры, фотонными называемых запрещёнными зонами (ФЗЗ), что экспериментально проявляется в возникновении максимумов в спектрах отражения и коррелирующих с ними минимумов в спектрах пропускания.

Возможность гибкого варьирования положением и шириной ФЗЗ в используемого материала И геометрии зависимости ОТ структуры позволяет найти для ФК широкую область практического применения для изготовления устройств, управляющих потоками электромагнитного (ЭМ) излучения. В силу своей физической природы ФК могут рассматриваться как оптические фильтры, известны примеры успешного использования подобных структур для изготовления компактных оптических волноводов с малыми коэффициентами затухания ЭМ волн [4], сверхчувствительных оптических биосенсоров [5], лазеров [6], основанных на отрицательном преломлении сверхразрешающих линз [7] и суперпризм [8, 9]. Также проводятся исследования по изучению возможностей использования ФК альтернативы полупроводниковых электронных как компонентов, являющихся основой элементной базы вычислительных и запоминающих устройств. Таким образом, перспективы широты использования И актуальность проведения узконаправленных научных исследований, позволили выделить ФК в качестве отдельных объектов изучения и образовать новый раздел физики – фотонику [10].

Одна из приоритетных задач фотоники заключается в построении

оптических систем, обеспечивающих возникновение запрещённых состояний вне зависимости от направления падающего излучения. Указанному условию наиболее полно отвечают структуры с максимальной размерностью модуляции показателя преломления – трёхмерные ФК. В роли трёхмерных ФК могут выступать синтетические опалы, которые состоят из одинаковых по размеру субмикронных сфер, образующих гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку.

 $(\Phi \Theta C)$ Поскольку фотонно-энергетическая структура опала определяется особенностями строения кристалла, необходимым условием расширения функциональных возможностей образца по управлению потоками ЭМ излучения является её модификация. Диспергирование различных веществ в регулярной системе полостей опаловых матриц позволяет осуществлять модификацию ФЭС вследствие изменения функции распределения показателей преломления входящих в состав образца компонент. Величина наблюдаемого при ЭТОМ смещения энергетического положения ФЗЗ физически ограничена предельным значением показателя преломления (ПП) вещества-гостя.

Модификацию ФЭС образца возможно также осуществить путём гибридизации [11] собственных фотонных мод опала с волнами рассеяния на дефектах кристалла или возбуждёнными в наночастицах металлического наполнителя плазмонными резонансами.

Альтернативным вариантом построения гибридных систем является создание металлодиэлектрических плазмонно-фотонных гетерокристаллов (ПФГК), состоящих из различных комбинаций слоёв коллоидных ФК в контакте с тонкопленочными плазмонными кристаллами [12-13]. В этом случае функциональные возможности управления потоками ЭМ излучения значительно расширяются благодаря дополнительным эффектам переноса энергии вдоль границы металл-диэлектрик за счёт поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). Практическая реализация подобных структур возможна в случае, если морфология связного металлического

покрытия отвечает решётке исходного ФК.

Одним из основных методов исследования структуры и оптических свойств ФК на основе опалов является метод брэгговской спектроскопии, информативность которого по ряду причин существенно уменьшается при больших углах падения света на образец. Поэтому разработка экспериментальных методик исследования именно для указанного диапазона углов имеет особую актуальность.

Целью данной работы являлось установление закономерностей оптических явлений фотонных кристаллов и гибридных металлодиэлектрических структур на основе опалов.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проведение теоретического анализа на предмет определения необходимых условий построения композитных систем на основе ФК, обеспечивающих существенное изменение его исходной фотонноэнергетической структуры.

2. Получение новых нанокомпозиционных материалов, обладающих свойствами ФК путём введения наночастиц различной природы в исходную матрицу опала.

3. Экспериментальное изучение возможностей практической реализации гибридных плазмонно-фотонных систем.

4. Расширение арсенала методических средств, используемых для исследования структуры и оптических свойств ФК на основе опалов.

5. Экспериментальное исследование закономерностей распространения электромагнитного излучения в фотонных и гибридных металлодиэлектрических плазмонно-фотонных кристаллах на основе опалов.

6. Развитие модельных представлений о распространении света в гибридных оптических системах на основе ФК.

Достоверность и обоснованность полученных результатов И обеспечивались выводов комплексным характером исследования, экспериментальных корректностью использованных методик И воспроизводимостью результатов измерений, применением современных методов математической обработки экспериментальных данных на ЭВМ, сопоставлением с литературными данными по проблеме исследования, опорой на современные физические представления, соответствием экспериментальных результатов модельным представлениям.

Научная новизна результатов исследования заключается в следующем.

В работе на основе опаловой матрицы посредством адсорбции йода из паров получен новый нанокомпозиционный материал I / опал и проведено исследование его оптических свойств. Осуществлён синтез нанокомпозита типа Ag / опал с использованием метода электротермодиффузии.

Автором диссертации экспериментально показана возможность использования для определения оптических свойств фотоннокристаллических структур наряду с методом брэгговской спектроскопии метода спектральной эллипсометрии.

В результате проведенных в работе экспериментальных исследований физических явлений установлен ряд новых закономерностей:

– корреляция спектральных зависимостей эллипсометрического параметра $\psi(\lambda)$ и спектров брэгговского отражения $R(\lambda)$ фотонных кристаллов на основе опалов, а также сдвиг максимумов в спектрах обоих типов в «синюю» область при увеличении угла падения света;

 на примере образцов Ag / опал для нанокомпозиционных материалов, полученных путём заполнения веществом исходной матрицы, установлена возможность существенной модификации ФЭС опала,

проявлением которой является асимметрия профиля резонансных полос в спектрах отражения $R(\lambda)$;

– полученная ассиметричная форма профиля резонансных полос в спектрах отражения нанокомпозита Ag / опал может быть объяснена резонансом Фано, возникающим при взаимодействии фотонных мод с рассеянным на металлических наночастицах широкополосным излучением.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Спектральная эллипсометрия позволяет определять положения запрещенных зон в фотонных кристаллах на основе опалов, дополняя при больших углах падения света стандартные методы брэгговской спектроскопии, что подтверждается результатами экспериментальных исследований системы наночастиц йода в опаловой матрице.

2. Существует возможность создания гибридных плазмоннофотонных гетероструктур, морфология металлических покрытий в которых обладает пространственной периодичностью исходного фотонного кристалла.

3. Нанесение связных металлических покрытий на поверхность опала вызывает перестройку фотонно-энергетической структуры образца, что может быть вызвано гибридизацией электромагнитных мод поверхностных плазмон-поляритонов с собственными модами фотонного кристалла.

4. Введение серебра в матрицу опала методом электротермодиффузии модифицирует фотонно-энергетическую структуру полученного гибридного металлодиэлектрического образца, что может быть интерпретировано как проявление резонанса Фано.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что автором получен обширный экспериментальный материал для теоретического обобщения физических свойств фотонных и гибридных металлодиэлектрических плазмонно-фотонных кристаллов на основе

опалов. Установленная возможность изменения энергетической структуры ФК путём введения металлических наночастиц методом электротермодиффузии может объясняться механизмом резонансного взаимодействия дискретных фотонных возмущений с широкополосным рассеянным излучением, рассмотренным в приближении модели резонанса Фано.

Практическая значимость работы. В диссертации показано, что наружная поверхность тонких плёнок и многослойных систем (толщиной 100 ΗМ), покрывающих образец опала, сохраняет ДО форму И пространственную периодичность, характерную для границы раздела между опаловыми глобулами и нанесенным на них слоем вещества. Этот имеет практическое результат значение для развития технологии многослойных металлодиэлектрических приготовления структур, В частности, гибридных коллоидных плазмонно-фотонных кристаллов, позволяющих существенно расширить функциональные возможности фотонных кристаллов за счет дополнительного переноса энергии поверхностными плазмон-поляритонами вдоль границы раздела металлдиэлектрик.

Установлено, что метод спектральной эллипсометрии позволяет определять положения ФЗЗ в опале при больших углах падения света на образец, что существенно дополняет возможности метода брэгговской спектроскопии по исследованию оптических свойств ФК на основе опалов в указанном диапазоне углов.

Развитые в работе методические подходы и предложенные автором оригинальные комплексные учебные лабораторные работы могут быть также использованы в практике преподавания современных университетских курсов физики при изучении оптических свойств фотонных кристаллов и основ наноплазмоники.

Апробация результатов исследования.

Основные положения и результаты работы докладывались на международных научно-практических конференциях: «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2006, 2013 гг.), «Герценовские чтения» (Санкт-Петербург, 2006 г.), на IX международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2007 г.), на I и II международной научной школе-семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных» (Великий Новгород, 2007, 2008 гг.), на IV Всероссийской научной конференции молодых учёных и сотрудников 2007 г.), международной научной конференции (Краснодар, на «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007» (Екатеринбург, 2007 г.), на XX Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2007 г.), на конференции (школе-семинаре) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика. СПб» (Санкт-Петербург, 2009 г.), на I международной конференции «Образование в сфере нанотехнологий: Современные проблемы и перспективы» (Москва, 2010 г.), на XI учебно-методической конференции «Современный международной физический практикум» (Минск, 2010 г.), на XII Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011)» (Санкт-Петербург, 2011 г.), на международной школе по сканирующей зондовой микроскопии (Ольборг, Дания, 2013 г.), на XX Всероссийской научноконференции «Учебный физический практической эксперимент: Актуальные проблемы. Современные решения» (Глазов, 2015 г.), на Х международной научно-практической конференции «Окружающая среда. Технологии. Ресурсы» (Резекне, Латвия, 2015 г.), на XIII Международной конференции «Физика в системе современного образования (ФССО-15)» (Санкт-Петербург, 2015 г.). Результаты диссертационного исследования неоднократно докладывались на семинарах кафедры физики ПсковГУ, РГПУ им. А.И. Герцена, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Основное содержание и результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Лукин А.Е., Соловьев В.Г., Яников М.В. Установка для экспериментального исследования спектров отражения и пропускания фотонных кристаллов // "Физика в школе и вузе": Международный сборник научных статей. – Вып. 4. – СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2006. – С. 113-116.

2. Лукин А.Е., Яников М.В., Соловьев В.Г. Экспериментальная установка для изучения спектров отражения и пропускания фотонных кристаллов на основе плёнок опалов // Труды Псковского политехнического института. Естествознание и математика. Гуманитарные науки. – № 10.1. – Псков: ППИ, 2006. – С.20-23.

3. Балабинская А.С., Вейсман В.Л., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Применение массивных образцов и плёнок опалов в технологии создания наноструктур с фотонно-кристаллическими свойствами // "Нанотехнологии-производству – 2006": Труды Международной научно-практической конференции. – М.: "Янус-К", 2006. – С. 82-85.

4. Лукин А.Е., Яников М.В. Исследование спектров отражения и пропускания массивных образцов и пленок опалов // "Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)": Сборник материалов и программа Первой международной научной школы-семинара. – Великий Новгород, 2007. – С. 162-164.

5. Вейсман В.Л., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Спектры отражения и пропускания массивных образцов и пленок опалов // «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: Труды IX Международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2007. – С. 217.

6. Ванин А.И., Вейсман В.Л., Гращенков С.И., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова C.B., Соловьёв В.Г., Трифонов C.B.. Филиппов Д.А., Яников M.B. Экспериментальное исследование физических свойств регулярных матричных композитов с наноструктурированными неорганическими веществами // Труды IV Всероссийской научной конференции молодых учёных и сотрудников. -Т. 2. – Секции "Физика и астрономия", "Математика, механика и информатика". – Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – С.21-23.

7. Соловьев В.Г., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Гращенков С.И., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Трифонов С.В., Яников М.В., Балабинская А.С., Бондаренко И.К., Ганго С.Е., Иванова Е.Н., Лукин А.Е. Изучение физических свойств нанокомпозиционных материалов на основе регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов // Вестник Псковского государственного педагогического университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2007. – Выпуск 2. – С. 119-127.

8. Балабинская А.С., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьев В.Г., Яников М.В. Оптические спектры массивных образцов и пленок опалов // Материалы международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. – С. 126-127.

9. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Марков В.Н., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Ткаль В.А., Яников М.В. Получение и обработка СТМ – изображений нанокомпозитов на основе опалов // "Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии)": Сборник материалов и программа Второй международной научной школы-семинара. – Великий Новгород, 2008. – С. 53-54.

10. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Марков В.Н., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Ткаль В.А., Яников М.В. Исследование

нанокомпозитов на основе опалов с помощью комплекса нанотехнологического оборудования «Умка» // Нанотехника. – 2008. – № 4 (16). – С. 9-11.

11. Tkal' V.A., Voronin N.A., Solov'ev V.G., Alekseeva N.O., Pan'kova S.V., Yanikov M.V. Wavelet processing of nanocomposite images obtained by scanning tunnel and electron microscopes // Inorganic Materials. – 2010. – Vol. 46. – No. 14. – P. 119-121.

12. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Исследование фотонно-кристаллических структур и нанокомпозитов на основе опалов в лабораторном практикуме по экспериментальной физике вуза // Современный физический практикум: Материалы XI международной учебно-методической конференции. – Минск: Изд. центр БГУ, 2010. – С. 124-125.

 Дашина А.Ю., Иванова М.С., Соловьёв В.Г., Ханин С.Д., Яников М.В. Элементы физики низкоразмерных систем в подготовке педагогических кадров // Физическое образование в вузах. – 2009. – Т. 15. – № 4. – С. 30-38.

14. Вейсман В.Л, Михайлов А.Г., Соловьёв В.Г., Трифонов С.В., Яников М.В. Электропроводность диэлектрических опаловых матриц // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы XII Международной конференции. – Т. 1. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С. 54-57.

15. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Годунова И.В., Панькова С.В., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование фотоннокристаллических наноструктур на основе диэлектрических матриц опалов методами брэгговского отражения и атомно-силовой микроскопии в вузовской физической лаборатории // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы XII Международной конференции. – Т. 2. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С. 350-353. 16. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование поверхностных свойств металлодиэлектрических наноструктур на основе опалов // Нанотехника. – 2012. – № 3 (31). – С. 23-26.

17. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование поверхности опалов, покрытых тонкой пленкой алюминия // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2012. – Выпуск 1. – С. 176-181.

18. Соловьёв В.Г., Яников М.В., Романов С.Г. Изучение оптических свойств фотонных кристаллов и основ наноплазмоники в университетском курсе физики // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2013. – Выпуск 2. – С. 205-213.

19. Alexeeva N., Cema G., Lukin A., Pan'kova S., Romanov S., Solovyev V., Veisman V., Yanikov M. Experimental Investigation of Self-Assemled Opal Structures by Atomic Force Microscopy, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry // Journal of Self-Assembly and Molecular Electronics. – 2013. – Vol. 1. – P. 209-222.

20. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьев В.Г., Цема Г.С. Получение и экспериментальное исследование оптических свойств наноструктурированного йода в пористой матрице опала // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2013. – Выпуск 3. – С. 165-169.

21. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование морфологии наноразмерных металлических покрытий на поверхности опалов // Нанотехника. – 2013. – № 4 (36). – С. 77.

22. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Лукин А.Е., Романов С.Г., Соловьев В.Г., Гербредер В.И., Огурцов А.С.

Экспериментальное исследование физических свойств наночастиц серебра, введенных методом электротермодиффузии в пористую матрицу опала // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2014. – Выпуск 5. – С. 196-201.

23. Яников М.В., Вейсман В.Л., Романов С.Г., Соловьёв В.Г. Экспериментальное изучение резонанса Фано в университетском курсе физики // Проблемы учебного физического эксперимента: Сборник научных трудов. – Выпуск 25. – М.: ИСМО РАО, 2015. – С. 96-98.

24. Veisman V.L., Romanov S.G., Solovyev V.G., Yanikov M.V. Optical properties of nanostructured silver, embedded by electro-thermodiffusion in opal photonic crystal // Environment. Technology. Resources: Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference. – Rezekne, Latvia, 2015. – Vol. 1. – P. 230-231.

25. Остроумова Ю.С., Соловьев В.Г., Ханин С.Д., Яников М.В. Формирование опыта освоения содержания перспективных направлений научно-технического развития на основе фундаментальных знаний в обучении физике: Учебное пособие. – Псков: ПсковГУ, 2015. – 96 с.

26. Вейсман В.Л., Лобарёв Д.С., Пучков Н.И., Романов С.Г., Соловьев В.Г., Яников М.В. Наблюдение резонанса Фано в наносистеме Ag / опал // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2015. – Выпуск 6. – С. 106-113.

27. Остроумова Ю.С., Соловьев В.Г., Ханин С.Д., Яников М.В. Формирование опыта применения фундаментальных знаний для освоения содержания перспективных направлений научно-технического развития // Материалы XIII Международной конференции «Физика в системе современного образования (ФССО-15)». – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2015. – Т. 1. – С. 153-156.

Личный вклад автора состоит в выполнении основной экспериментальной части работы по созданию и усовершенствованию

установки для изучения спектров отражения и пропускания с угловым разрешением фотонных кристаллов на основе опалов и исследованию их оптических свойств, математической обработке результатов экспериментов и разработке модельных представлений механизмов явлений распространения электромагнитного излучения в исследованных фотонно-кристаллических структурах. Все основные результаты и выводы диссертации, отраженные в публикациях, принадлежат автору.

Глава 1. Состояние физики фотонных и гибридных плазмоннофотонных кристаллов

1.1. Основы теории фотонных кристаллов

Успешное создание одной из первых теорий распространения ЭМ волн в структурах с периодически изменяющимся показателем преломления (ПП) было завершено ещё в начале 20 века и принадлежит лорду Релею, который рассмотрел процесс прохождения света через многослойную плёнку в рамках модели интерференции волн.

Основоположниками современной теории ФК принято считать В.П. Быкова, Э. Яблоновича и С. Джона. В своей теоретической работе 1972 года Быков показал, что спонтанное излучение одиночного атома, помещённого в среду с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, может быть локализовано с вероятностью, близкой к единице, так что вероятность распространения излучения близка к нулю [14].

Спустя 15 лет Яблоновичем для объяснения этого процесса было предложено использовать понятие «фотонной энергетической зоны» по аналогии с электронными запрещёнными зонами в полупроводниковых материалах [15]. В частности, было предсказано полное подавление электронно-дырочной рекомбинации, в случае если частота оптического перехода попадает в ФЗЗ образца. Джон рассмотрел данный вопрос с точки зрения локализации света, рассеянного в неоднородной среде [16].

Теоретическое описание распространения ЭМ волн в ФК в общем случае может быть проведено на основе уравнений Максвелла, которые в СИ имеют вид:

$$\begin{bmatrix} \vec{\nabla} \times \vec{H} \end{bmatrix} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, (1.1.1)$$
$$\begin{bmatrix} \vec{\nabla} \times \vec{E} \end{bmatrix} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.1.2)$$
$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) = 0, \quad (1.1.3)$$

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{D}) = \rho \,. \tag{1.1.4}$$

Следуя монографии [1], будем полагать, что справедливы следующие допущения:

- электромагнитное поле является достаточно слабым (имеет место линейный режим);
- рассматриваемая макроскопическая среда изотропна, так что векторы напряжённости и индукции электрического поля связаны скалярной диэлектрической проницаемостью: $\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r})$;
- в рассматриваемом частотном диапазоне отсутствует существенная зависимость диэлектрической проницаемости от частоты;
- ФК состоит из диэлектриков с малыми диэлектрическими потерями (мнимая часть диэлектрической проницаемости равна нулю);

Тогда уравнения (1.1.1) - (1.1.4) принимают вид:

$$\begin{split} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r},t) &] - \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t} = 0, \quad (1.1.5) \\ & \left[\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r},t) \right] + \mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r},t)}{\partial t} = 0, \quad (1.1.6) \\ & (\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r},t)) = 0, \quad (1.1.7) \\ & (\vec{\nabla} \cdot \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r},t)) = 0. \quad (1.1.8) \end{split}$$

Используя метод разложения по плоским волнам при гармонической временной зависимости напряженностей электрического и магнитного полей

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp(i\omega t), \qquad (1.1.9)$$
$$\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}(\vec{r}) \exp(i\omega t), \qquad (1.1.10)$$

из (1.1.5) - (1.1.8) получим:

$$\begin{bmatrix} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \end{bmatrix} - i\omega\varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) = 0, \quad (1.1.11)$$
$$\begin{bmatrix} \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) \end{bmatrix} + i\omega\mu_0 \vec{H}(\vec{r}) = 0, \quad (1.1.12)$$
$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r})) = 0, \quad (1.1.13)$$
$$(\vec{\nabla} \cdot \varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})) = 0. \quad (1.1.14)$$

Разделив обе части уравнения (1.1.11) на $\varepsilon(\vec{r})$ и применив к полученному равенству операцию ротора, будем иметь:

$$\left[\vec{\nabla} \times \left\{\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \left[\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r})\right]\right\}\right] - i\omega\varepsilon_0 \left[\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r})\right] = 0, \qquad (1.1.15)$$

или после подстановки $\left[\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) \right] = -i\omega\mu_0 \vec{H}(\vec{r})$ из (1.1.12) с учётом того, что скорость света в вакууме $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$:

$$\left[\vec{\nabla} \times \left\{\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \left[\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r})\right]\right\}\right] = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{H}(\vec{r}).$$
(1.1.16)

Вследствие пространственной периодичности модуляции диэлектрической проницаемости среды в кристалле собственные электромагнитные состояния в нём оказываются подобными блоховским волнам, а само уравнение (1.1.16), являющееся основным в теории ФК, может рассматриваться как аналог уравнения Шрёдингера в квантовой механике (см. табл. 1.1.1, заимствованную из монографии [1]).

Рассматриваемая электродинамическая задача, как и в квантовомеханическом случае, с математической точки зрения сводится к отысканию собственных функций и собственных значений соответствующего оператора:

$$\hat{\theta} = \left[\vec{\nabla} \times \left\{\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \left[\vec{\nabla} \times\right]\right\}\right], \quad (1.1.17)$$

то есть нахождению закона дисперсии $\omega(k)$ и формы $\vec{H}(\vec{r})$ блоховских электромагнитных мод в ФК. Уравнение (1.1.16) принято записывать

именно для магнитного поля ЭМ волны, поскольку для электрического поля оператор, аналогичный (1.1.17), перестаёт быть эрмитовым.

Следует также отметить свойство «масштабируемости», присущее уравнению (1.1.16): при изменении пространственного масштаба задачи, например, в *s* раз: $\vec{r}' \rightarrow s\vec{r}$, решением для новой конфигурации $\mathcal{E}'(\vec{r}) = \mathcal{E}(\vec{r}/s)$ будет мода более «растянутым» профилем С $\vec{H}'(\vec{r}') = \vec{H}(\vec{r}'/s)$ и частотой $\omega' = \omega/s$, однако структура спектра и характер собственных состояний останутся прежними. Аналогично можно показать, что в случае уменьшения диэлектрической проницаемости во всех точках ФК в s^2 раз ($\varepsilon'(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r})/s^2$) профили гармонических ЭМ мод новой системы не изменятся, но все частоты возрастут в *s* раз $(\omega \rightarrow \omega' = s\omega).$ Поэтому абсолютное значение $\mathcal{E}(\vec{r})$ не является существенным для формирования зонной структуры (в отличие от вариации диэлектрической проницаемости, что будет показано ниже), однако оказывает влияние на положение ФЗЗ. Таким образом, теория предсказывает, что при изменении периодичности кристалла и величины диэлектрической проницаемости среды можно осуществлять изменение положения запрещённой зоны в интересующую частотную область.

Рассмотрим теперь более подробно механизм образования энергетической зонной структуры ФК, используя для этого простейшую одномерную модель, представляющую собой многослойную структуру с периодом $a=a_1+a_2$, где a_1 и a_2 – толщины образующих структуру параллельных слоёв с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 соответственно. При совпадении направления распространения ЭМ волны с направлением модуляции диэлектрической проницаемости закон дисперсии для подобных систем имеет вид [17]:

$$\cos(k_1a_1)\cos(k_2a_2) - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}}\sin(k_1a_1)\sin(k_2a_2) = \cos(ka), \quad (1.1.18)$$

Табл. 1.1.1. Сопоставление квантовомеханического подхода к рассмотрению движения электрона в кристалле с электродинамическим описанием распространения электромагнитных волн в ФК [1].

	Квантовая механика	Электродинамика
Основная функция	Скалярная волновая функция $\psi(ec{r},t)$	Вектор напряжённости магнитного поля $\vec{H}(\vec{r},t)$
Основное уравнение	$\hat{H}\psi = E\psi$	$\hat{\theta}\vec{H} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{H}$
Эрмитов оператор	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$	$\hat{\theta} = \vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \right]$
Трансляционная симметрия	$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a})$	$\mathcal{E}(\vec{r}) = \mathcal{E}(\vec{r} + \vec{a})$
Теорема Блоха	$\psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = u_{\vec{k}n}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$	$\vec{H}_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \vec{u}_{\vec{k}n}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$

где $k_i = \sqrt{\varepsilon_i} \frac{\omega}{c}$, k – волновой вектор. Уравнение (1.1.18) указывает на аналогию одномерной модели ФК с электронной моделью Кронига-Пенни.

Поскольку $|\cos(ka)| \le 1$, в спектре собственных электромагнитных состояний возникают запрещённые зоны, то есть значения *k*, для которых

$$\cos(k_1a_1)\cos(k_2a_2) - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}}\sin(k_1a_1)\sin(k_2a_2) \mid > 1.$$

Графическая интерпретация процесса образования энергетических щелей приведена на рис.1.1.1. При значении $k = \pi/a$, соответствующем границе первой зоны Бриллюэна (ЗБ), в интервале частот $\omega_{-} < \omega < \omega_{+}$ не существует блоховских фотонных состояний с вещественным волновым вектором при любых $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \neq 0$. Очевидно также, что при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ соотношение (1.1.18) вырождается в тождество.

Одномерные фотонные кристаллы были стартовыми в развитии модельных представлений. Однако возможность их практического применения существенно ограничивается в силу относительно узкого диапазона направлений падающего излучения. Одной из приоритетных фотоники являлась возможность создания кристаллов, задач обеспечивающих всенаправленную фотонную щель (ФЩ), что было возможно только при использовании периодических структур больших размерностей. Таким образом получили своё развитие исследования в области двумерных (2D) и трёхмерных (3D) ФК (рис. 1.1.2). Наиболее полную с позиций всенаправленности ФЗЗ удаётся получить именно в 3D ФК, однако, и в этом случае абсолютная ФЩ, не зависящая от поляризации ЭМ волн и направления излучения, возможна только для безграничного бездефектного кристалла.

Теоретические расчёты показали [18], что в общем случае для каждой ФК структуры существуют граничные условия её существования. Возможность образования ФЗЗ, а также её ширина определяются



Рис. 1.1.1. Закон дисперсии электромагнитных волн в ФК. В правой части графика показаны для заданного направления в кристалле соотношения между частотой ω и величинами Rek (сплошная кривая) и Imk (пунктирная кривая в ФЗЗ, определяемой диапазоном частот $\omega_{-} < \omega < \omega_{+}$). В левой части зачернена ФЩ в точке L зоны Бриллюэна.



Рис. 1.1.2. Схемы 1D (а), 2D (б) и 3D (в) ФК.

контрастом показателя преломления (ПП) диэлектриков, ИХ 1.1.3. 1.1.4 [18]). относительным объёмным содержанием (рис. размерностью и типом кристаллической решётки. Причём различным симметриям соответствует своя минимальная пороговая величина диэлектрического контраста. Для простейшей одномерной модели она может быть бесконечно мала, в остальных случаях имеет некое пороговое значение.

Конструирование реальных ФК потребовало изготовления решёток, качество которых максимально приближалось к ИХ идеальной математической модели, так что концентрация дефектов не должна 2-5%. В противном случае существовала вероятность превышать образования разрешённых энергетических состояний В фотонной энергетической вследствие значительного зоне изменения длины волнового вектора обратной решётки в различных направлениях ЗБ. Поэтому в целях частичного компенсирования «неидеальности» решётки для уверенного получения ФЗЗ использовались материалы с повышенным контрастом диэлектрической проницаемости относительно расчётного.

В момент опубликования В. Быковым его основополагающей статьи промышленность не обладала должным уровнем технологической культуры (например, для проверки своей идеи автор предлагал работающие области использовать размерные структуры, В ультракоротких радиоволн). Время начала активного производства ФК оптического диапазона приходится на 90-е годы XX века.

Рассмотрим теперь во втором параграфе основные методы изготовления ФК, ограничившись описанием получения трёхмерных решёток как наиболее интересных с точки зрения формирования ФЩ.



Рис. 1.1.3. Зависимость относительной ширины ФЩ $\Delta\omega/\omega_0$ от объёмной доли твердого диэлектрика в структуре. Зачернённые точки на графике соответствуют случаю нахождения диэлектрических сфер в воздухе, не заштрихованные — воздушных сфер в диэлектрике. Расчёт сделан для контраста ПП, равного 3,6 [18].



Рис. 1.1.4. Зависимость относительной ширины $\Phi \coprod \Delta \omega / \omega_0$ от контраста ПП. Зачернённые точки на графике соответствуют случаю нахождения диэлектрических сфер в воздухе с долей заполнения, равной 34%; не заштрихованные – воздушных сфер в диэлектрике при доле заполнения 81% [18].

1.2. Методы изготовления и структура трёхмерных фотонных кристаллов

Практическая реализация ФК доказана самой природой. Так, особая игра цветов окраски раковин моллюсков, некоторых видов бабочек, морских мышей и медуз, объясняется пространственно-периодическим строением структуры их поверхностных покровов [19]. Созданы оригинальные натурные модели, позволяющие продемонстрировать [20] фотонно-кристаллические свойства объектов. Так. В работе трёхмерный ФК изготавливается из заготовки оргстекла в форме параллелепипеда путём просверливания отверстий по трем направлениям под углами 35° к вертикали и 120° друг к другу (рис. 1.2.1 и 1.2.2 [20]). Период решётки такого кристалла а равен 1,22 сантиметра, что соответствует Ф33 для ЭМ волн с длиной порядка 3 см. Однако, куда более сложным и важным вопросом современной фотоники является развитие технологий промышленного производства ФК с заданными параметрами.

Анализ литературы [21-31] позволяет утверждать о достижении существенного прогресса в получении 3D ФК с начала 90-х годов 20 века, вызванного развитием науки в области материаловедения, открывшим, в частности, возможность использования органических соединений, а также расширением арсенала используемых методов и возможностей оборудования производственного цикла. Каждый из существующих методов имеет свои отличительные особенности, преимущества и недостатки, определяемые, главным образом:

- материалами, используемыми для изготовления базовой решётки;
- степенью «идеальности» решётки;
- получаемым контрастом ПП;
- диапазоном «рабочих» длин волн и направлений облучения;



Рис. 1.2.1. Общий вид модели 3М ФК из оргстекла. Хорошо видна структура воздушных каналов, созданных механическим сверлильным станком [20].



Рис. 1.2.2. Схема изготовления модели ЗМ ФК, предложенная Э. Яблоновичем (так называемый «яблоновит») и практически реализованная в работе [20].

- а проекция решётки на плоскость, перпендикулярную (111);
- б пространственно-угловое направление отверстий;
- в элементарная тетраэдрическая ячейка.

- ограничениями геометрических размеров кристалла;
- трудоёмкостью изготовления;
- стоимостью производственного цикла.

Рассматриваемые технологии принципиально отличаются способом создания периодически расположенных воздушных каналов и полостей в образце. Эти каналы и полости могут получаться путём химического, механического, термического воздействия на основообразующий материал структуры с возникновением трёхмерной решётки ФК, либо указанная решётка формируется в процессе сборки (самосборки). Проведём сравнительную характеристику наиболее распространённых методов.

Метод трёхмерной лазерной литографии

Образование трёхмерной решётки происходит путём прожигания каналов в сплошном полимерном образце одновременно в нескольких 1.2.3 [21]). направлениях высокоинтенсивным излучением (рис. Рассматриваемый метод обеспечивает возможность приготовления ФК в один приём, а также выбор типа изготовляемой решётки за счёт изменения направлений падающего излучения [21]. Контраст ПП получаемых образцов ФК составляет ~ 1,6; ФЗЗ находится в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, при этом всенаправленная фотонная шель не обеспечивается. К преимуществу метода следует отнести его высокую производительность при относительно низкой стоимости производственного цикла. Основные недостатки метода заключаются в сверхточной необходимости юстировки оборудования, а также ограничении размера элементарной ячейки комбинацией свойств полимера и падающего излучения.

<u>Травление фокусированным ионным пучком через маску</u>

В отличие от технологии трёхмерной лазерной литографии, для изготовления 3D ФК в качестве заготовок используется кремниевые и германиевые пластины. В работе [22] приводятся данные о возможности

создания данным способом ФК с ГЦК типом решётки, всенаправленной ФЩ в дальней ИК-области спектра и контрастом ПП ~ 3,6 (рис. 1.2.4. [22]). При относительно низкой стоимости метод обеспечивает возможность изготовления ФК в один приём. К его недостаткам можно отнести необходимость тщательной юстировки оборудования, а также ограничение минимального периода структуры возможностью фокусировки ионного пятна.

<u>Сварка 2D ФК с последующей микросборкой слоёв</u>

Технология изготовления трёхмерного ФК включает в себя два этапа. На первом этапе происходит конструирование слоёв в виде сетки путём сращивания полос из монокристаллического полупроводника GaAs или InP при температуре около 700 °C. Полученные таким образом двумерные решётки с периодом 400-700 нм после процесса травления накладываются друг на друга со сдвигом в половину периода (рис 1.2.5 [23]), образуя трёхмерный ФК с контрастом ПП ~ 3,6 и всенаправленной ФЩ для ЭМ волн ближнего ИК диапазона [23]. Для обеспечения полной ФЗЗ 3a достаточно использования восьми таких слоёв. счёт гибкого варьирования размера ячейки и толщины слоя указанный метод даёт возможность изготовления трёхмерной структуры с заданным периодом решётки. Основными недостатками являются: высокая метода необходимость трудоёмкость стоимость, точной юстировки И оборудования.

<u>Микросборка</u>

Имеет принципиальное сходство с предыдущим методом. Однако элементарные слои представляют собой двумерные решётки с периодом 1,5-2 мкм, полученные в результате воздействия на полупроводниковые пластины (например, InP) высокоэнергетического ЭМ импульса. С целью образования трёхмерной периодической структуры слои в процессе микросборки последовательно накладываются друг на друга при взаимно перпендикулярной ориентации щелей (рис. 1.2.6 [24]).



Рис. 1.2.3. Схема направления лучей, применяемая при создании ГЦК структуры (а). Общий вид 3М ФК с ГЦК решёткой, полученный при помощи метода многолучевой голографии (б) [21].



Рис. 1.2.4. Увеличенное изображение участка яблоновита, полученного методом травления ионным пучком через маску [22].



Рис. 1.2.5. Схема расположения полос монокристаллического проводника (а). Имеет в научной литературе собственное название, переводимое на русский язык как «поленница». На изображении (б) хорошо различимы две 2D решётки, сдвинутые при наложении на половину периода друг относительно друга [23].



Рис. 1.2.6. Общий вид 3D ФК, полученного методом микросборки (a). На изображении (б) хорошо видны отверстия, при помощи которых осуществляется взаимная координация слоёв [24].

Особенностью технологии является использование способа автоматического выравнивания слоёв путём совмещения специальных «посадочных» отверстий, внутрь которых помещаются микросферы с диаметром, равным двойной толщине пластины. Тем самым достигается высокое структурное качество 3D решётки. Контраст ПП для такого трёхмерного ФК ~ 3,1. Показано существование ФЗЗ в диапазоне длин волн 3-4,5 мкм, выраженной при наличии уже четырёх слоёв [24].

<u>Двухфотонная полимеризация движущимся лазерным лучом</u>

Воздействие лазерного луча светочувствительных на ряд органических материалов вызывает ИХ полимеризацию В области облучения. Таким образом, трёхмерная решётка ФК «выращивается» по заданному шаблону (рис 1.2.7 [25]). Возможен выбор топологии решётки, а также создание дефектов на стадии её роста. Достигнутое технологическое разрешение позволяет конструировать ФК с фотонной щелью в видимой и ближней ИК области спектра [25]. Метод характеризуется невысокой стоимостью, однако также требователен к юстировке оборудования.

Анализ вышеперечисленных методов показывает, что к настоящему времени технологическая задача «заводского» производства ФК структур ближнего ИК и видимого диапазона с различной топологией элементарных ячеек принципиально решена, однако необходимость использования специализированного оборудования дорогостоящего высокая И производственного длительность цикла существенно ограничивают проведения широкомасштабных экспериментальных возможности исследований в фотонике. С другой стороны, технологически более доступной является идея использования для формирования трёхмерных решёток ФК комбинации монодисперсных частиц, например, глобул аморфного кремнезёма (опала). В зависимости от способа упорядочения этих частиц, разделяют метод самоорганизации и метод Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ).

Первый способ предполагает «естественное» формирование 3D решётки путём объёмного осаждения сфер, взвешенных в коллоидном растворе. Во втором случае [26, 27] образуемая структура кристалла последовательным выстраивается наслаиванием упорядоченных монослоёв глобул и вследствие отсутствия трансляционной симметриии представляет собой квазипериодическую трёхмерную решётку (рис. 1.2.8, [27]). Типичный размер частиц ~ 0,1-1 мкм обусловливает (a) возникновение ФЗЗ в видимой и ближней ИК области спектра. Причём для ЛБ - кристаллов ФЩ будет всенаправленной, в отличие от кристаллов, выращенных методом самоорганизации. Контраст ПП в обоих случаях будет равен $\sim 1,5$.

Стоит отметить, что оба метода выгодно отличаются возможностью гибкого варьирования технологическими параметрами роста кристаллов с целью получения ФК структуры с заданными свойствами. Их основными недостатками являются: наличие случайных дефектов кристаллической решётки (рис. 1.2.8, (б) [27]), а также сложность обеспечения необходимой координации слоев (только в случае ЛБ-метода).



Рис. 1.2.7. Трёхмерная структура органического образца, полученная методом двухфотонной полимеризации [25].



Рис. 1.2.8. 3D ФК, выращенный по методу Лэнгмюра-Блоджетт и состоящий из пяти монослоёв опаловых глобул (а). На изображении (б) хорошо видны дефекты двумерной решётки монослоя [27].

1.3. Состояние физики плазмонно-фотонных кристаллов

В первом параграфе текущей главы было показано, что ФЭС образца определяется диэлектрическим контрастом материалов, их относительным объёмным содержанием, симметрией кристаллической решётки, а также топологией элементарной ячейки ФК. Рассмотренные выше методы изготовления подобных кристаллов позволяют создавать необходимые структуры. В то же время существующий предел диэлектрического контраста для входящих в состав образца компонент накладывает принципиальные ограничения на практическую возможность изменения оптических свойств ФК. Одним из вариантов существенного расширения вариативности этих свойств является идея создания так называемых «гибридных структур», примером реализации которых могут служить металло-диэлектрические плазмонно-фотонные кристаллы.

Изначально внедрение металла в каркас матрицы ФК производилось в целях увеличения контраста ПП и, как следствие, получения возможности открытия всенаправленной ФЩ в кристалле. Однако полученный в результате нанокомпозиционный материал имел фотонно-энергетическую структуру, принципиально не отличающуюся от исходной матрицы (изменялись только положение и ширина энергетической щели). В дальнейшем была доказана возможность радикальной перестройки ФЭС образца за счёт гибридизации возбуждённых внешним излучением волновых мод в металле с модами пассивного ФК.

Природа данных возбуждений может существенно зависеть от характера структурного расположения металла в системе. Так, в случае нанесения на образец профилированной металлической плёнки падающее внешнее излучение может вызывать на её поверхности образование бегущих ЭМ волн, называемых поверхностными плазмон-поляритонами (ППП) (механизм образования указанных квазичастиц будет подробно рассмотрен в четвёртом параграфе первой главы диссертации). Так как

решётке неоднородностей, обусловленных профилированием, в металле происходит формирование спектра собственных мод, отвечающих симметрии решётки, в результате чего образуется так называемый двумерный плазмонный кристалл (ПК). Одновременно падающим светом независимо возбуждаются собственные волновые моды в ФК. В общем случае ФЭС кристаллов обоих типов не совпадают из-за различных законов дисперсии. При объединении ПК и ФК с условием соблюдения равенства периода их решёток на границе раздела кристаллов может произойти гибридизация мод обеих структур, причём полученная результирующая ФЭС гетерообразца не будет являться суперпозицией энергетических спектров отдельных компонент [32].

Другим примером ЭМ возбуждений в плазмонике являются локализованные плазмонные резонансы (ЛПР), представляющие колебания электронного газа в металлических наночастицах, вызванные падающим внешним излучением. Возникновение ЛПР возможно как в случае введения дискретных металлических включений в объём ФК [33], так и для плёнок, образованных монослоем металло-диэлектрических сфер [34].

Существенная перестройка ФЭС гибридных плазмонно-фотонных гетерокристаллов (ПФГК) может быть также результатом проявления резонанса Фано [35-39], возникающего вследствие так называемой деструктивной интерференции двух колебательных процессов, например, фотонных и плазмонных возмущений (хотя в общем случае природа таких процессов может быть отличной). Механизм появления этого резонанса можно наглядно продемонстрировать с помощью описанных ниже модельных представлений, основанных на простой механической аналогии [40].

Рассмотрим вынужденные колебания хорошо известной в классической механике колебательной системы с двумя степенями свободы, состоящей из двух маятников с массами *m*, связанных пружиной с малой жесткостью *k* [41 - 43]. Предположим, что на первый маятник
действует внешняя сила, меняющаяся с течением времени по гармоническому закону: $F = F_0 \exp(i\omega t)$ (рис. 1.3.1 [40]). Тогда уравнения движения рассматриваемой системы можно записать в виде:

$$\begin{cases} \ddot{x}_{1} + 2\beta_{1}\dot{x}_{1} + \omega_{1}^{2}x_{1} - hx_{2} = a_{0}\exp(i\omega t) \\ \ddot{x}_{2} + 2\beta_{2}\dot{x}_{2} + \omega_{2}^{2}x_{2} - hx_{1} = 0, \end{cases}$$
(1.3.1)

где ω_1 , ω_2 – частоты собственных колебаний осцилляторов, $h = (k/m) << \omega_i^2$ (*i*=1, 2) – параметр их слабой связи, $a_0 = F_0/m$, β_1 , β_2 – коэффициенты затухания.

После завершения переходных процессов в механической системе устанавливаются колебания с частотой вынуждающей силы, поэтому решение системы дифференциальных уравнений (1.3.1) будем искать в виде:

$$\begin{cases} x_1 = c_1 \exp(i\omega t) \\ x_2 = c_2 \exp(i\omega t). \end{cases}$$
(1.3.2)

Подставляя (1.3.2) в (1.3.1), получим следующие выражения для комплексных амплитуд:

$$\begin{cases} c_{1} = \frac{a_{0}(\omega^{2} - \omega_{2}^{2} - 2i\beta_{2}\omega)}{(\omega_{1}^{2} - \omega^{2} + 2i\beta_{1}\omega)(\omega^{2} - \omega_{2}^{2} - 2i\beta_{2}\omega) + h^{2}} \\ c_{2} = \frac{-a_{0}h}{(\omega_{1}^{2} - \omega^{2} + 2i\beta_{1}\omega)(\omega^{2} - \omega_{2}^{2} - 2i\beta_{2}\omega) + h^{2}}. \end{cases}$$
(1.3.3)

Проанализируем полученные соотношения. Следуя [40], рассмотрим сначала простейший случай, когда $\beta_2 = 0$. Согласно (1.3.3) в этом приближении модуль амплитуды колебаний второго осциллятора можно представить так:

$$|c_2| = \frac{a_0 h}{\sqrt{[(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega^2 - \omega_2^2) + h^2]^2 + 4\beta_1^2 \omega^2 (\omega^2 - \omega_2^2)^2}} \cdot (1.3.4)$$

Находя стандартными методами математического анализа минимум подкоренного выражения в знаменателе этой дроби и предполагая, что коэффициент затухания первого осциллятора пренебрежимо мал ($\beta_1 \ll \omega$), получим следующие приближенные формулы для нахождения двух резонансных частот второго осциллятора:

$$\omega^{2} = \frac{(\omega_{1}^{2} + \omega_{2}^{2}) \pm \sqrt{(\omega_{2}^{2} - \omega_{1}^{2})^{2} + 4h^{2}}}{2}.$$
 (1.3.5)

Из формул (1.3.5) видно, что при слабой связи между осцилляторами $(h \approx 0)$ резонанс наблюдается вблизи собственных частот ω_1 и ω_2 . По мере роста величины h рассматриваемая система, как и следует из законов механики [41], будет «отзываться» на две другие частоты. При этом одна из них лежит ниже более низкой, а другая – выше более высокой из двух собственных частот ω_1 и ω_2 , что подтверждает и численный расчет (рис. 1.3.2).

С другой стороны, как видно из рис. 1.3.3, при h=const увеличение коэффициента затухания β_1 (остающегося при этом достаточно малым) влечет за собой очевидное уменьшение резонансных амплитуд и уширение резонансных кривых, не приводя к заметному сдвигу резонансных частот.

Однако наиболее интересным с физической точки зрения в рассматриваемой задаче оказывается поведение функции $c_1(\omega)$. Как следует из соотношений (1.3.3), вблизи резонансной частоты $\omega \approx \omega_2$ амплитуда колебаний первого осциллятора достигает нулевого значения. При этом резонансная кривая становится асимметричной (рис. 1.3.4 [40]).

Тот факт, что на собственной частоте второго (связанного) осциллятора амплитуда колебаний первого (возбуждаемого) осциллятора обращается в ноль, является результатом интерференции колебаний, приходящих от внешней силы и от второго связанного осциллятора. Действительно, с ростом частоты ω вынуждающей силы при переходе



Рис. 1.3.1. Модель для исследования механической аналогии резонанса Фано [40].



Рис. 1.3.2. Амплитудные резонансные характеристики второго осциллятора. Расчет проведен при $\omega_1 = 1$, $\omega_2 = 1.2$, $\beta_1 = 0.01$, $\beta_2 = 0$, $a_0 = 0.1$; параметр связи *h* для кривых 1, 2 и 3 принимает значения 0.05, 0.1 и 0.2 соответственно.



Рис. 1.3.3. Амплитудные резонансные характеристики второго осциллятора при $\omega_1 = 1$, $\omega_2 = 1.2$, $\beta_1 = 0.01$ (кривая 1), $\beta_1 = 0.02$ (кривая 2), $\beta_2 = 0$, $a_0 = 0.1$, h = 0.1.



Рис. 1.3.4. Амплитудная резонансная характеристика первого осциллятора вблизи резонансной частоты *ω* ≈ *ω*₂ [40].

через резонансную частоту $\omega \approx \omega_1$ сдвиг фаз между этой силой и смещением x_1 , как известно, изменяется от 0 до π .

Когда же величина ω приближается ко второй резонансной частоте $\omega \approx \omega_2$, второй маятник начинает совершать сильные вынужденные колебания. При этом он действует на первый с силой, которая по амплитуде почти равна, а по фазе почти противоположна внешней силе. Таким образом, реакция второго осциллятора практически компенсирует действие внешней силы на первый осциллятор, что и приводит к появлению характерного минимума и асимметрии кривой $c_1(\omega)$ вблизи резонансной частоты $\omega \approx \omega_2$ – типичных признаков, свойственных резонансу Фано.

Согласно теории Фано асимметричный резонансный профиль в общем случае описывается формулой:

$$c(\omega) = \frac{(\omega+q)^2}{(\omega^2+1)},$$
 (1.3.6)

где ω – приведенная (безразмерная) частота (или энергия), q – феноменологический параметр асимметрии формы линии. Легко видеть, что функция (1.3.6) достигает максимального значения $c_{\text{max}} = q^2 + 1$ при $\omega = \frac{1}{q}$. Поэтому в теоретических расчетах часто используют нормированную функцию

$$c_{_{HOPM}}(\omega) = \frac{(\omega+q)^2}{(\omega^2+1)(q^2+1)},$$
 (1.3.7)

максимальное значение которой равно единице. Графики функции (1.3.7) при различных значениях параметра асимметрии q представлены на рисунках 1.3.5 и 1.3.6. Заметим, что при $|q| \rightarrow \infty$ форма линии становится симметричной (кривая 4, рис. 1.3.5), а смена знака q порождает новый профиль, зеркально симметричный исходной кривой относительно вертикальной прямой $\omega = 0$ (рис. 1.3.6).

Универсальный подход, развитый Фано, оказался весьма плодотворным, особенно результата интерференции для описания волновых процессов, возникающих при взаимодействии дискретных состояний и континуума. Этот метод был успешно использован для объяснения экспериментальных данных не только В фотонике и плазмонике, но и в других областях физики конденсированного состояния комбинационном рассеянии света (при на поляритонах [44]. взаимодействии электронов с фотонами [45] и фононами [46]), а также в оптике, атомной и ядерной физике, квантовой механике, физике элементарных частиц и др.

Создание гибридных систем, в которых реализуется комбинация проводящих структур и фотонных кристаллов, является перспективным с точки зрения практической разработки оптических объектов, в которых свет способен распространяется по заранее заданным траекториям [13]. Важным шагом в этом направлении может служить создание новых металлодиэлектрических нанокомпозиционных материалов на основе опалов, в том числе – полученного в настоящей работе нанокомпозита Ag / *опал*, оптические свойства которого объяснены нами с помощью теории Фано в главе 3. Принципиальное значение также имеют вопросы возбуждения и распространения ЭМ волн вдоль границы раздела металлдиэлектрик, рассмотренные в следующем параграфе текущей главы.



Рис. 1.3.5. Нормированные резонансные профили, построенные по формуле Фано (1.3.7) при $q_1 = 0, q_2 = 0.5, q_3 = 1, q_4 \rightarrow \infty$.



Рис. 1.3.6. Резонансные профили, построенные по формуле Фано (1.3.7) при $q = \pm 2$.

1.4. Возбуждение и распространение электромагнитных волн вдоль границы раздела металл-диэлектрик. Поверхностные плазмонполяритоны

Используя принятые допущения о наличии в металле электронного газа, можно считать, что реакция свободных электронов в металле на воздействующее на него ЭМ излучение состоит в возникновении коллективных колебаний, кванты которых называются плазмонами. Образование плазмонов следует из решения уравнения движения электронов [47, 48], которое имеет следующий вид:

$$m\ddot{\vec{r}} + m\gamma\dot{\vec{r}} = -e\vec{E}(t), \quad (1.4.1)$$

где *m* –эффективная масса, -*e* – заряд электрона, $\vec{E}(t) = \vec{E_0} e^{-i\omega t}$ – гармонический временной закон изменения напряжённости внешнего электрического поля, γ – частота воздействующих на электроны диссипативных сил, возникающих в результате электронных соударений ($\gamma = \frac{1}{\tau}$, где τ – время релаксации свободного электронного газа; $\tau \sim 10^{-14}c$ при T= 300 K).

Решение уравнения (1.4.1) будем искать в виде:

$$\vec{r} = (\vec{r}' + i\vec{r}'')e^{-i\omega t},$$
 (1.4.2)

где комплексная амплитуда $(\vec{r}' + i\vec{r}'')$ учитывает фазовый сдвиг между функциями $\vec{E}(t)$ и $\vec{r}(t)$. Подставив (1.4.2) в (1.4.1) и приравняв действительные и мнимые части, получим:

$$\begin{cases} m\omega^{2}\vec{r}' - m\omega\gamma\vec{r}'' = e\vec{E_{0}} \\ m\omega^{2}\vec{r}'' + m\omega\gamma\vec{r}' = 0 \end{cases}$$

Решая указанную систему уравнений относительно \vec{r}' и \vec{r}'' , получим:

$$\vec{r}' = \frac{e\overline{E_0}}{m(\omega^2 + \gamma^2)}, \vec{r}'' = -\frac{\gamma e\overline{E_0}}{m\omega(\omega^2 + \gamma^2)};$$
тогда
 $\vec{r} = \frac{e\overline{E_0}}{m(\omega^2 + \gamma^2)} \left(1 - i\frac{\gamma}{\omega}\right) e^{-i\omega t}$ (1.4.3)

Если считать, что вектор \vec{r} направлен от положительного иона кристаллической решетки металла к рассматриваемому электрону, то

дипольный момент единицы объема металла (вектор поляризации) будет $\vec{P} = -e\vec{r}n$, где n – концентрация электронного газа в «плазме».

С учетом (1.4.3) получим:

$$\vec{P}(t) = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + \gamma^2)} \left(1 - i\frac{\gamma}{\omega}\right) \vec{E_0} e^{-i\omega t} = \varepsilon_0 \chi \vec{E_0} e^{-i\omega t} \qquad (1.4.4)$$

Сопоставляя (1.4.4) с известным выражением для вектора поляризации: $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$, получим для диэлектрической восприимчивости газа свободных электронов χ :

$$\chi = -\frac{ne^2 \left(1 - i\frac{\gamma}{\omega}\right)}{m\varepsilon_0(\omega^2 + \gamma^2)} = \frac{-\omega_p^2 \left(1 - i\frac{\gamma}{\omega}\right)}{\omega^2 + \gamma^2} , \quad (1.4.5)$$

где

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{n}{m\varepsilon_0}} \qquad (1.4.6)$$

плазменная частота газа свободных электронов.

Как известно, диэлектрическая проницаемость связана с диэлектрической восприимчивостью соотношением: $\varepsilon = 1 + \chi$. Отсюда с учетом (1.4.6) получим следующие выражение для комплексной диэлектрической проницаемости (диэлектрической функции) свободного электронного газа в металлах:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon^{*} = 1 + \chi = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\gamma}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

Поскольку $\gamma = \frac{1}{\tau}$, то

$$\begin{cases} \varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' = \frac{\gamma}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} = \frac{\omega_p^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{cases}$$
(1.4.7)

В области высоких частот, где $\omega \tau \gg 1$ из (1.4.7) следует:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} . (1.4.8)$$

Рассеивание электронов при этом не учитывается.

Поскольку волновое число $k = \frac{2\pi}{\frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon}}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}$, то с учётом (1.4.8)

выражение для k^2 можно записать как:

$$k^{2} = \frac{\omega^{2}}{c^{2}}\varepsilon' = \frac{\omega^{2}}{c^{2}}\left(1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}}\right) = \frac{\omega^{2}}{c^{2}} - \frac{\omega_{p}^{2}}{c^{2}}.$$

Тогда закон дисперсии примет вид:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2 \quad (1.4.9)$$

Учитывая, что волновое число *k* вещественное, приходим к выводу о том, что распространение ЭМ волн в металле возможно лишь при условии $\omega > \omega_p$.

В длинноволновом пределе, когда $k = \frac{2\pi}{\lambda} \to 0$ ($\lambda \to \infty$), все электроны колеблются в фазе с плазменной частотой ω_p , определяемой формулой (1.4.6), которую можно получить также из простых физических соображений.

Предположим, что в металлической пластинке площадью *S* электронное облако сместилось вверх на малое расстояние *x*. Это приводит к возникновению электрического поля $|\vec{E}| = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{q}{s\varepsilon_0} = \frac{nexS}{s\varepsilon_0} = \frac{nex}{\varepsilon_0}$, в результате чего на каждый электрон начнёт действовать сила $\vec{F} = -e\vec{E}$, под действием которой электрон начнёт совершать гармонические колебания, описываемые уравнением $m\ddot{x} = -\frac{nex}{\varepsilon_0} \cdot e$, или $\ddot{x} + \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \cdot x = 0$. Тогда циклическая частота этих гармонических колебаний (плазменная частота свободного электронного газа) определяется следующим образом: $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}$, следовательно, $\omega_p = e \sqrt{\frac{n}{m\varepsilon_0}}$, что совпадает с (1.4.6). В рассматриваемом случае говорят, что в металле возбуждается объемный плазмон.

Исследуем теперь возможность распространения поверхностных ЭМ волн вдоль плоской границы раздела, совпадающей с плоскостью ХОУ двух сред – идеального металла (среда 1, z < 0) и идеального диэлектрика (среда 2, z > 0). Для этого необходимо решить уравнения Гельмгольца, которые при отсутствии внешних зарядов ($\rho = 0$) и токов ($\vec{j} = 0$) для

 $(\mu = 1)$ неферромагнитных материалов имеют для векторов напряжённости электрического и магнитного полей следующий вид:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}) + k_0^2 \mathcal{E} \vec{E}(\vec{r}) = 0 \qquad (1.4.10)$$
$$\vec{\nabla}^2 \vec{H}(\vec{r}) + k_0^2 \mathcal{E} \vec{H}(\vec{r}) = 0, \qquad (1.4.11)$$

где $k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновое число для распространяющейся в вакууме ЭМ волны.

Будем считать, что поверхностная ЭМ волна распространяется в положительном направлении оси ОХ, так что решения уравнений (1.4.10) и (1.4.11) будем искать в виде:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{-i\beta x}(1.4.12)$$
$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}(x, y, z) = \vec{H}(z)e^{-i\beta x}, (1.4.13)$$

 $\beta = k_x$ – компонента волнового вектора где направлении В распространения (В может быть как вещественной, так и комплексной величиной).

Подставляя (1.4.12) и (1.4.13) соответственно в (1.4.10) и (1.4.11), с учетом выражения для оператора Лапласа в декартовых координатах для рассматриваемого одномерного случая будем иметь:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \mathcal{E} - \beta^2) \vec{E}(z) = 0 \ (1.4.14)$$

и аналогично

$$\frac{\partial^2 \vec{H}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \mathcal{E} - \beta^2) \vec{H}(z) = 0 \ (1.4.15)$$

С другой стороны (1.4.12) и (1.4.13), а также независимость \vec{E} и \vec{H} от координаты у позволяет записать систему координатных уравнений Максвелла в виде:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega \mathcal{E}_0 \mathcal{E} E_x & (1.4.16) \quad \frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega \mu_0 H_x & (1.4.19) \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega \mu_0 H_x & (1.4.19) \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega \mathcal{E}_0 \mathcal{E} E_y & (1.4.17) & \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega \mu_0 H_y & (1.4.20) \\ i\beta H_y = -i\omega \mathcal{E}_0 \mathcal{E} E_z & (1.4.18) & i\beta E_y = i\omega \mu_0 H_z & (1.4.21) \end{cases}$$

$$i\beta H_y = -i\omega \mathcal{E}_0 \mathcal{E} E_z \qquad (1.4.18) \quad i\beta E_y = i\omega \mu_0 H_z \qquad (1.4.21)$$

Система уравнений (1.4.16) – (1.4.21) допускает лишь два типа решений с различной поляризацией распространяющихся ЭМ волн [48]:

I) р – поляризация, или TM (transverse magnetic) – поляризация, для которой вектор напряжённости электрического поля \vec{E} лежит в плоскости падения ЭМ волны, а вектор \vec{H} перпендикулярен к ней. Тогда ненулевыми являются лишь проекции H_y , E_x и E_z ($E_x \neq 0, E_z \neq 0, H_y \neq 0$).

II) s – поляризация, или TE (transverse electric) – поляризация света, для которой вектор напряжённости электрического поля \vec{H} лежит в плоскости падения ЭМ волны, а вектор \vec{E} перпендикулярен к ней. Тогда ненулевыми являются лишь проекции E_y , H_x и H_z ($E_y \neq 0$, $H_z \neq 0$, $H_x \neq 0$).

Упрощая соответствующим образом систему уравнений (1.4.16) -(1.4.21) и решая её совместно с уравнениями (1.4.14) и (1.4.15), проанализируем последовательно эти 2 случая (при написании уравнений (1.4.14) и (1.4.15) учтем, что в первом случае вектор $\vec{H}(z)$ имеет лишь компоненту H_y , а во втором случае это справедливо для вектора $\vec{E}(z)$).

I) <u>ТМ – поляризация</u>: $E_x \neq 0, E_z \neq 0, H_y \neq 0$.

Тогда уравнение (1.4.15) можно записать в виде:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \mathcal{E} - \beta^2) H_y = 0 \quad (1.4.22).$$

Поскольку затухание считается большим (β - велико), то

$$\beta^2 - k_0^2 \mathcal{E}_i = k_i^2 > 0, \qquad (1.4.23)$$

где k_i (i = 1,2) – это мнимая компонента волнового вектора, перпендикулярная границе раздела; обратная величина $\frac{1}{|k_i|}$ характеризует «длину затухания» величины ЭМ поля в направлении оси *z*; при этом $Rek_i > 0$. Тогда окончательно волновое уравнение (1.4.15) можно записать в виде:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} - k_i^2 H_y = 0. \quad (1.4.24)$$

Решим это дифференциальное уравнение для каждой из сред.

<u>Среда 1 (металл), *z* < 0.</u> Составим характеристическое уравнение для (1.4.24):

 $\gamma^2 - k_1^2 = 0 \implies \gamma = \pm k_1$; выберем знак «+», поскольку z < 0, и с ростом |z| (по мере удаления от границы раздела волна должна затухать). Таким образом, в решении должно присутствовать лишь слагаемое, содержащее e^{+k_1z} , и окончательно получим с учетом (1.4.24):

$$H_y = A_1 e^{k_1 z} e^{i\beta x}.$$
 (1.4.25)

С другой стороны, на основании уравнений (1.4.16) и (1.4.17) с учётом пространственных условий для р – поляризации будем иметь:

$$E_{x} = -i\frac{1}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon} \cdot \frac{\partial H_{y}}{\partial z}; E_{z} = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon} \cdot H_{y}$$

или с учётом (1.4.25):

$$E_{x} = -i \frac{k_{1}}{\omega \varepsilon_{0} \varepsilon_{1}} \mathbf{A}_{1} e^{k_{1} z} e^{i\beta x}; E_{z} = -\frac{\beta \mathbf{A}_{1}}{\omega \varepsilon_{0} \varepsilon_{1}} e^{k_{1} z} e^{i\beta x}.$$

- 2) <u>Среда 2 (диэлектрик), *z* > 0</u>. Аналогично:
 - $\gamma^2 k_2^2 = 0 \implies \gamma = \pm k_2;$ выберем знак «-», поскольку z > 0. Откуда: $H_{\gamma} = A_2 e^{-k_2 z} e^{i\beta x}.$ (1.4.26)

Но из (1.4.16) и (1.4.17) тогда следует:

$$E_x = i \frac{k_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} A_2 e^{-k_2 z} e^{i\beta x}, E_z = -\frac{\beta A_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{-k_2 z} e^{i\beta x}.$$

Окончательно для TM – поляризации имеем следующее решение: Среда 1 (z < 0), металл:

$$\begin{cases} H_{y} = A_{1}e^{k_{1}z}e^{i\beta x} & (1.4.27) \\ E_{x} = -i\frac{k_{1}}{\omega\mathcal{E}_{0}\mathcal{E}_{1}}A_{1}e^{k_{1}z}e^{i\beta x} & (1.4.28) \\ E_{z} = -\frac{\beta A_{1}}{\omega\mathcal{E}_{0}\mathcal{E}_{1}}e^{k_{1}z}e^{i\beta x} & (1.4.29) \end{cases}$$

<u>Среда 2 (*z* > 0), диэлектрик:</u>

$$\begin{cases} H_{y} = A_{2}e^{-k_{2}z}e^{i\beta x} & (1.4.30) \\ E_{x} = i\frac{k_{2}}{\omega\mathcal{E}_{0}\mathcal{E}_{2}}A_{2}e^{-k_{2}z}e^{i\beta x} & (1.4.31) \\ E_{z} = -\frac{\beta A_{2}}{\omega\mathcal{E}_{0}\mathcal{E}_{2}}e^{-k_{2}z}e^{i\beta x} & (1.4.32) \end{cases}$$

Учтем теперь граничные условия: при переходе из среды 1 в среду 2 должны сохранять непрерывность тангенциальные составляющие векторов \vec{H} и \vec{E} (а также нормальные составляющие векторов \vec{B} и \vec{D}). Поэтому при $z \to 0$ из (1.4.27) и (1.4.30) имеем: $A_1 = A_2$, а из (1.4.28) и (1.4.31) тогда следует ($E_x = E_{\tau}$):

$$-\frac{k_1}{\varepsilon_1} = \frac{k_2}{\varepsilon_2} \quad (1.4.33)$$

Таким образом, распространение поверхностных ЭМ волн вдоль границы раздела «металл - диэлектрик» возможно лишь в случае, когда действительные части диэлектрических проницаемостей этих сред имеют разные знаки.

Поскольку для диэлектрика $\mathcal{E}_2 > 0$, то для металла должно быть $\mathcal{E}_1 < 0$, что в свою очередь, возможно лишь на частотах, меньших плазменной частоты $\left(\mathcal{E}_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$. Физический смысл отрицательной диэлектрической проницаемости можно представить себе следующим образом. Как известно, $\vec{D} = \mathcal{E}_0 \mathcal{E} \vec{E} = \mathcal{E}_0 \vec{E} + \vec{P}$. Поэтому для того, чтобы величина \mathcal{E} оказалась отрицательной, создаваемая электрическим полем поляризация должна быть большой по абсолютной величине и, кроме того, сдвинутой по фазе на 180⁰ относительно поля \vec{E} . Такая ситуация как раз и может иметь место вблизи резонанса на частоте ω_p , когда индуцированная поляризация велика и антипараллельна возбуждающему электрическому полю.

II) ТЕ – поляризация:
$$E_y \neq 0, H_z \neq 0, H_x \neq 0$$
.
Тогда волновое уравнение (1.4.14) запишем в виде:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \mathcal{E} - \beta^2) E_y = 0 \ (1.4.34)$$

или с учётом выражения (1.4.23):

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - k_i^2 E_y = 0. \,(1.4.35)$$

Решая по аналогии со случаем ТМ-поляризации уравнение (1.4.35), а также на основании уравнений (1.4.19) и (1.4.21), получим окончательное решение для случая ТЕ-поляризации.

1) <u>Среда 1 (металл), *z* < 0</u>.

$$\begin{cases} E_{y} = A_{1}e^{i\beta x}e^{k_{1}z} & (1.4.36) \\ H_{x} = i\frac{A_{1}k_{1}}{\omega\mu_{0}}e^{i\beta x}e^{k_{1}z} & (1.4.37) \\ H_{z} = \frac{A_{1}\beta}{\omega\mu_{0}}e^{i\beta x}e^{k_{1}z} & (1.4.38) \end{cases}$$

2) <u>Среда 2 (диэлектрик), *z* > 0.</u>

$$\begin{cases} E_{y} = A_{2}e^{i\beta x}e^{-k_{2}z} & (1.4.39) \\ H_{x} = -i\frac{A_{2}k_{2}}{\omega\mu_{0}}e^{i\beta x}e^{-k_{2}z} & (1.4.40) \\ H_{z} = \frac{A_{2}\beta}{\omega\mu_{0}}e^{i\beta x}e^{-k_{2}z} & (1.4.41) \end{cases}$$

Из условия непрерывности тангенциальных составляющих ($E_{\tau} = E_{y}$) и ($H_{\tau} = H_{x}$) имеем (при $z \rightarrow 0$): $A_{1} = A_{2}$ и $A_{1}k_{1} = -A_{2}k_{2}$. Тогда:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \ (1.4.42)$$

Поскольку $Rek_1 > 0$ и $Rek_2 > 0$, то из уравнения (1.4.42) следует, что $A_1 = A_2 = 0.$

Таким образом, поверхностным плазмон - поляритонам (ППП, или в английском варианте – SPP = surface plasmon polariton), соответствуют поверхностные волны только с ТМ-поляризацией.

Поясним распределение полей ППП на границе раздела «металл диэлектрик» (рис. 1.4.1 [47]). Электрическое и магнитное поля осциллируют в направлении распространения ППП (вдоль оси X) и экспоненциально уменьшаются по мере удаления от границы раздела (по оси Z). Поток энергии в среде 2 (z>0) больше, чем в среде 1 (z<0), что дает результирующий поток энергии вправо при $\beta = k_x > 0$ (величина электрического поля в диэлектрике больше, чем в металле).

Получим теперь закон дисперсии для рассматриваемого ППП, распространяющегося вдоль границы раздела двух сред. Для этого вернемся к соотношениям (1.4.23) и (1.4.33):

$$\begin{cases} \beta^2 - k_0^2 \mathcal{E}_1 = k_1^2 \\ \beta^2 - k_0^2 \mathcal{E}_2 = k_2^2 \\ -\frac{k_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{k_2}{\mathcal{E}_2} \end{cases}$$

Решением данной системы уравнений будет выражение вида:

$$\beta^{2}(\mathcal{E}_{1}^{2}-\mathcal{E}_{2}^{2})=k_{0}^{2}\mathcal{E}_{1}\mathcal{E}_{2}(\mathcal{E}_{1}-\mathcal{E}_{2}).$$

Так как $\mathcal{E}_1 \neq \mathcal{E}_2$, $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 \neq 0$, то $\beta^2(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) = k_0^2 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2$, или с учётом того, что $k_0 = \frac{\omega}{c}$,

$$\beta = k_{\rm x} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} . \quad (1.4.43)$$

Отметим ещё раз, что в общем случае $\beta = k_x = k'_x + ik''_x$ - комплексная величина, причем k''_x характеризует затухание поля при распространении ППП вдоль границы раздела сред.

Исследуем функцию (1.4.43) и построим её график (рис. 1.4.2 [47]) для случая границы раздела идеального диэлектрика ($\mathcal{E}_2 = const$) и идеального металла ($\mathcal{E}_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} < 0$). В этом случае

$$k_{\rm x}^2 = \frac{\omega^2 \varepsilon_2}{c^2} \left[1 + \frac{\varepsilon_2 \omega^2}{\omega_p^2 - \omega^2 (1 + \varepsilon_2)} \right] \quad (1.4.44)$$

Из формулы (1.4.44) следует, что:

- 1) при $\omega \rightarrow 0 \ k_{\rm x} \rightarrow 0;$
- 2) при $\omega \to \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}} \ k_x \to \infty;$
- 3) допустимые значения циклической частоты (когда ППП существует) лежат в пределах от 0 до, $\frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$, т.е. $\omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ (в частности, для

границы «металл – вакуум» или «металл – воздух» $\omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$). Интервал частот от $\frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ до ω_p является запрещенным (там k_x - чисто мнимая величина).

Отметим, что нижняя граница запрещенного интервала частот $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ отвечает так называемому поверхностному плазмону, для которого групповая скорость $v_{rp} = \frac{d\omega}{dk_x} \rightarrow 0$ (поскольку прямая $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ на графике является горизонтальной асимптотой для дисперсионной кривой поверхностного плазмон-поляритона). Таким образом, поверхностный плазмон можно рассматривать как предельный случай ППП, способных переносить энергию вдоль границы металл-диэлектрик. Методы возбуждения ППП рассмотрены ниже.

Методы возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов

Поверхностные плазменные волны – это нерадиационные волны, их нельзя возбудить прямым образом с помощью электромагнитных волн, распространяющихся в одной из сред.

Действительно, обратимся к рисунку 1.4.2, на котором графически представлены законы дисперсии световой волны (прямая линия) и поверхностного плазмон-поляритона (кривая, соответствующая формуле (1.4.44)). Эти графики пересекаются лишь в одной точке – начале координат. Для всех остальных значений частоты ω проекция волнового вектора фотона на границу раздела сред всегда меньше соответствующей компоненты k_x волнового вектора ППП.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что условия сохранения энергии ($h\omega$) и волнового вектора \vec{k} (т.е., по сути дела, импульса $\hbar \vec{k}$, где $\hbar = \frac{2\pi}{\lambda}$ – постоянная Планка) не могут выполняться одновременно.

Поэтому для возбуждения ППП приходится разрабатывать специальные экспериментальные методы. Рассмотрим некоторые из них.



Рис. 1.4.1. Схематическое изображение распределение полей ППП на границе раздела «металл - диэлектрик» [47].



Рис. 1.4.2. Законы дисперсии для фотонов, объемных плазмонов и поверхностных плазмон-поляритонов [47].

<u>1. Метод Отто</u>

Для возбуждения ППП на гладкой поверхности двух сред световые волны в диэлектрике (среде 2) должны иметь (при заданной частоте ω) столь же большую величину волнового вектора $k = \frac{\omega}{c}n$, как и волновой вектор ППП. Иными словами, фазовая скорость света должна быть меньше чем $\frac{c}{n_2} = \frac{c}{\sqrt{E_2}}$.

В 1968 г. Отто предложил метод создания таких «медленных фотонов», основанный на явлении нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), открыв путь для развития оптических исследований ППП. Основная идея метода Отто схематически изображена на рисунках 1.4.3 [48] и 1.4.4 [48].

Прежде чем войти в среду 2 с показателем преломления $n_2 = \sqrt{\mathcal{E}_2}$, падающая световая волна сначала попадает в призму (или полуцилиндр) из материала с показателем преломления $n_p = \sqrt{\mathcal{E}_p} > n_2$. Согласно закону Снеллиуса для преломления света на границе раздела «материал призмы (стекло) – среда 2 (воздух)» имеем: $n_p \sin \alpha_p = n_2 \sin \alpha_2$, или

$$k_p \sin \alpha_p = k_2 \sin \alpha_2. \quad (1.4.45)$$

Таким образом, $k_{p\tau} = k_{2\tau}$, то есть тангенциальная компонента волнового вектора сохраняется при переходе через границу раздела.

При $\alpha_2 \ge 90^{\circ}$ возникает полное внутреннее отражение, когда нормальная компонента k_{2n} вектора \vec{k}_2 становится чисто мнимой, и ЭМ волна быстро затухает в среде 2 в направлении оси Z. Однако, если расстояние *d* между призмой и поверхностью металла порядка длины световой волны λ , ЭМ волна с тангенциальной компонентой волнового вектора $k_{\tau} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mathcal{E}_p} \sin \alpha_p$, превышающей величину $k_2 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mathcal{E}_2}$, может достичь поверхности металла и возбудить ППП на границе раздела сред 1 и 2 (экспериментально это проявляется в виде минимума в спектре отраженного призмой света).



Рис. 1.4.3. Дисперсия ППП для призменного ввода [48].



Рис. 1.4.4. Иллюстрация принципиальной схемы реализации метода Отто по возбуждению ППП на поверхности металла [48].

2. Метод Кречманна

В этом случае тонкая пленка металла (среда 1) наносится непосредственно на поверхность призмы (рис. 1.4.5 [48]). Фотоны проникают из среды с диэлектрической проницаемостью \mathcal{E}_p через тонкий слой металла и возбуждают ППП на границе раздела сред 1 и 2 ($\mathcal{E}_2 < \mathcal{E}_p$).

3. Использование периодического рельефа на границе двух сред

Рассогласование между тангенциальной составляющей волнового вектора падающей световой волны $k_{\tau} = k \sin \alpha$ и х - компонентой волнового вектора ППП $\beta = k_x$ может быть преодолено, если на металлическую поверхность нанести дифракционную решётку с неглубокими штрихами или отверстиями с периодом решётки *a*. Тогда при падении света под углом α на решетку закон сохранения импульса можно записать в виде [48]:

$$\beta = k_{\rm x} = k \sin \alpha + l \cdot g, \qquad (1.4.46)$$

где $g = \frac{2\pi}{a}$ – модуль вектора обратной решетки, *l*- целое число.

Заметим, что в соответствии с уравнением (1.4.46) возможен и обратный процесс: ППП, распространяющийся вдоль границы раздела с периодическим рельефом, способен испустить фотон и прекратить существование [11, 49].

Описанный выше случай возникает, в частности, при напылении металлической пленки на периодически расположенные опаловые глобулы (рис. 1.4.6). Таким образом, именно использование опалов в качестве ФК позволяет технологически достаточно просто реализовать ситуацию одновременной локализации в образце фотонных и плазмонных мод. Практическая возможность использования указанного металлодиэлектрического кристалла для модификации ФЭС исходного ФК будет подробно рассмотрена автором в третьей главе диссертации.

57



Рис. 1.4.5. Иллюстрация принципиальной схемы реализации метода Кречманна по возбуждению ППП в металлической плёнке, нанесённой непосредственно на поверхность призмы [48].



Рис. 1.4.6. Использование периодического рельефа на границе раздела сред для возбуждения ППП.

Выводы из главы 1

- Фотонные кристаллы (ФК) при распространении света с длиной волны, сопоставимой с периодом модуляции диэлектрической проницаемости, могут иметь запрещённые энергетические состояния, называемые фотонными запрещёнными зонами (ФЗЗ), что проявляется в возникновении максимумов в спектрах отражения и минимумов в спектрах пропускания.
- Энергетическая структура ФК определяется диэлектрическим контрастом материалов, их относительным объёмным содержанием, симметрией кристаллической решётки, а также топологией элементарной ячейки. Изменение данных параметров позволяет в определённых пределах варьировать положение и ширину ФЗЗ.
- Существующий предел диэлектрического контраста для входящих в состав образца компонент накладывает принципиальные ограничения на практическую возможность изменения оптических свойств ФК.
- 4. Создание гибридных металло-диэлектрических структур позволяет добиться значительного расширения оптических свойств ФК. Возможным способом создания подобных структур является введение металлических наночастиц в исходную матрицу опала или образование гибридного металло-диэлектрического плазмоннофотонного гетеро-кристалла (ПФГК).
- 5. Существенная перестройка ФЭС гибридных гибридных металлодиэлектрических кристаллов может быть результатом проявления резонанса Фано, возникающего вследствие деструктивной интерференции двух колебательных процессов, происходящих в пассивном ФК и металле.

6. Создание ПФГК позволяет значительно расширить функциональные возможности управления потоками ЭМ излучения благодаря дополнительным эффектам переноса энергии вдоль границы металлдиэлектрик за счёт поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). Практическая реализация ПФГК возможна путём нанесения тонких металлических покрытий на периодическую поверхность опаловой матрицы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Опалы как фотонные кристаллы

Природный опал (от санскритского «упала» - «драгоценный камень») – минерал с химической формулой $SiO_2 \cdot nH_2O$, представляющий водосодержащий коллоидальный гидроксид кремния глобулярного строения [50]. Находящаяся в опале вода является адсорбционной, её массовая доля может составлять до 30%. Процесс дегидратации происходит при термической обработке образца и не ведёт к его структурным изменениям. Окраска минерала определяется содержанием в нём естественных примесей, поэтому в природе возможно встретить белые, бурые, чёрные, жёлтые и другие цветовые оттенки [51].

При наличии структурных дефектов поверхность минерала выглядит замутнённой, что происходит вследствие многократного рассеяния света на дефектах кристалла – так называемого явления опалесценции [52]. Для структурно более совершенных благородных опалов характерно проявление эффекта иризации (иногда ее называют иридизацией или опализацией) – яркой игры цветов на поверхности кристалла (рис. 2.1.1), являющейся отражением его фотонно-кристаллических свойств. Поэтому благородные опалы с давних времён находят широкое применение в ювелирном деле и известны, прежде всего, как драгоценные камни.

Особенности кристаллического строения опалов

Детальные исследования строения природных опалов активно проводились, начиная с 60-х годов 20 века [50, 53]. В дальнейшем были разработаны и успешно освоены технологии производства синтетических опалов [54]. В нашей стране одним из крупнейших центров развития таких технологий становится лаборатория Института геологии и геофизики Сибирского отделения Академии наук СССР, г. Новосибирск [55].

На данный момент современные методы прямого визуального исследования (атомная силовая микроскопия (ACM), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная

микроскопия (ПЭМ)) позволяют получить детальное представление об особенностях строения опала. Его трёхмерная структура образована плотноупакованными глобулами кремнезёма SiO₂, формирующими гексагональные ростовые слои (111). Тип решётки, образованной наложением этих слоёв друг на друга вдоль ростовой оси [111], определяется последовательностью ИХ взаимного чередования. В трёхмерной плотноупакованной структуре, как правило, возможны три положения таких слоёв, обычно условно обозначаемые как А, В и С [56]. Последовательность АВСАВС... определяет ГЦК структуру, АВАВАВ... – (ГПУ) В гексагональную плотноупакованную решётку. случае чередования вида ...АВСАВСАСВАСВА... принято говорить об образовании так называемой двойниковой ГЦК решётки.

В случае естественного осаждения коллоидных моночастиц кремнезёма в гравитационном поле комбинация ростовых слоёв носит случайный характер, хотя термодинамически более выгодной всё-таки является ГЦК-структура [57, 58]. Поэтому для описания регулярности решётки обычно используют коэффициент корреляции упаковки p, носящий вероятностный характер [59]. Если первый слой глобул занимает положение A, а второй — положение B, то третий слой занимает положение C с вероятностью p, либо положение A с вероятностью 1-p. При условии: 0 упаковка называется нерегулярной; в случае <math>p = 1 она является идеальной ГЦК, а при p = 0 – идеальной ГПУ структурой.

Для идеальной ГЦК структуры каждая частица граничит с двенадцатью другими: шестью из собственного ростового слоя, тремя из «верхнего». В результате «нижнего» И тремя ИЗ возникают тетраэдрические (T) и октаэдрические (O) пустоты опала (рис. 2.1.2 [60]), 26% совокупности занимают объёма которые В структуры. Соответственно, 74% приходится на объём шаров [56].

62



Рис. 2.1.1. Фотография поверхности образца синтетического опала, полученного в лаборатории М.И. Самойловича (ЦНИТИ «Техномаш», г. Москва). Обращает на себя внимание яркая игра цветов (иризация).



Рис. 2.1.2. Тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) пустоты в структуре опала [60].

Т-пустота образована четырьмя стенками, являющимися треугольными сегментами сферических поверхностей и четырьмя окнами, имеющими форму треугольников, в которых стороны являются дугами окружностей (рис. 2.1.3 [60]). О-пустота ограничена шестью четырёхугольными сегментами сферических поверхностей и восемью треугольными окнами, аналогичными таковым в Т-пустотах (рис. 2.1.4 [60]). Радиус сферы, вписанной В октаэдрическую полость. $r_1 = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0.41R$; радиус сферы, вписанной в тетраэдрическую полость $r_2 = R(\sqrt{3/2} - 1) \approx 0,225R$, где R – радиус шара. Т- и О-пустоты через указанные окна соединяются каналами с длиной $l = R(2 - \sqrt{2}) \approx 0.59 R$. Радиус цилиндра, вписанного в канал, $r_3 = R(2/\sqrt{3}-1) \approx 0.155 R$.

Рассматривая структуру реального опала, следует отметить её фрактальный, «матрёшечный» характер. Так, первичные глобулы, обычно имеющие размеры порядка нескольких сотен нанометров, сами, в свою очередь, состоят из вторичных частиц размером в несколько десятков нанометров. Возможно существование также сфер третьего порядка диаметром до 20 нм.

На СЭМ-изображениях поверхность первичных сфер обычно кажется гладкой вследствие заполнения промежутков между вторичными глобулами гидрогелем кремнезёма, что не всегда позволяет визуально судить о наличии строения фрактального типа. Поэтому с целью явного выявления существования вторичных глобул образцы опала подвергаются предварительной кратковременной обработке раствором плавиковой кислоты, убирающей остатки геля. Изображения, полученные методами ПЭМ, дают возможность охарактеризовать пространственную структуру глобулы, выявляя друзы разных порядков.



Рис. 2.1.3. Тетраэдрические пустоты в структуре опала [60].



Рис. 2.1.4. Октаэдрические пустоты в структуре опала [60].

Основные методы изготовления образцов синтетических опалов

В настоящее время наиболее распространены два метода получения суспензий монодисперсных сферических наночастиц кремнезёма: из водного раствора силиката натрия, по аналогии с естественным природным механизмом [61], и при помощи гидролиза тетраэтоксилана (ТОЭС) в спирто-водно-аммиачной среде (так называемый метод Штобера) [54].

Второй метод позволяет получить более равномерно распределённые по размерам частицы SiO₂, и поэтому более выгоден для формирования монодисперсных матриц опалов. В этом случае реакция синтеза включает в себя следующие этапы: гидролиз ТЭОС, полимеризацию молекулярного кремнезёма, конденсацию полимерных кластеров и агрегацию первичных наночастиц SiO₂ в коллоидные частицы аморфного кремнезёма. Размер и полидисперсность частиц зависят от многих условий синтеза: концентрации компонентов (ТЭОС, C_2H_5OH , H_2O , NH_4OH), порядка их смешивания, температуры и времени протекания реакции и т.д. [62-66].

В сфер результате естественного процесса осаждения В гравитационном поле. называемого седиментацией, образуется упорядоченная структура опала, которая в идеале должна иметь ГЦК (реже – ГПУ) решётку. Однако на практике выращенные образцы могут иметь существенные структурные дефекты, вызванные нарушением размерной сфер В решётке (или однородности ИХ выпадением), а также возникновением двойников. Число дефектов решётки полученного кристалла составляет порядка 1 на 100 глобул [67]. Скорость осаждения частиц, их концентрация и температура являются ключевыми факторами, влияющими на дефектность решётки.

Кристаллизация объёмных опалов может происходить в течение Технологии нескольких месяцев. изготовления опаловых плёнок позволяют получать образцы толщиной от одного до нескольких десятков слоёв моносфер за несколько дней. Одной из наиболее сложных задач, возникающих процессе получения перенос В плёнок, является

монодисперсных частиц из суспензии на подложку с возможностью их последующей самоорганизации. К настоящему времени разработано множество технологических методов решения данной проблемы: кристаллизация при непрерывном возвратно-поступательном движении [68], на профилированной подложке [69], в плоской ячейке [70], на жидкой диэлектрической подложке [71], в движущемся мениске [72]. Последний способ является наиболее часто используемым на практике и позволяет сократить число дефектов на 1-2 порядка по сравнению с методом седиментации [73].

Существует также вариативность в выборе способов создания суспензий монодисперсных частиц, используемых для выращивания опалоподобных плёнок. Так, помимо сфер кремнезёма, полученных рассмотренным ранее методом Штобера, формирование плёнок возможно осуществлять на основе полимерных сфер (например, сфер из полистирола [70]), а также синтезированных из полиметилметакрилата (ПММА-сфер [74]). Выбор базового материала для создания образца во многом определяется экспериментальной целью и условиями дальнейшего использования. В плёнки, выращиваемые на основе сфер из полистирола, в процессе кристаллизации относительно легко добавлять органические молекулы красителя с образованием в результате молекулы ИЛИ нанокомпозиционного материала.

Помимо структурных дефектов, аналогичных для случая массивного образца, полученная в процессе кристаллизации моночастиц плёнка (рис. 2.1.5 [68]) может иметь макроскопические дефекты, к которым относятся неравномерность толщины плёнки и возникновение островков, разделённых трещинами – так называемых плёночных доменов (рис. 2.1.6 [68]).



Рис. 2.1.5. СЭМ изображение ПММА плёнки. Диаметр частиц 790 нм [68].



Рис. 2.1.6. СЭМ изображение ПММА плёнки. Отчётливо видны макроскопические дефекты в виде разрывов и образованные вследствие этого домены [68].

Ключевым условием получения качественных образцов, помимо соблюдение монодисперсности частиц. является равенства сил электростатического отталкивания и Ван-дер-ваальсовых сил притяжения в течение всего процесса кристаллизации. Это может достигаться за счёт pН изменения раствора, концентрации потенциалообразующего И индифферентного электролитов, угла наклона подложки, а также подбором множества других факторов, характеризующих конкретный метод синтеза.

В частности, Романовым С.Г. предложен оригинальный метод повышения качества образцов путём воздействия механических вибраций на раствор в процессе кристаллизации [75, 76]. Суть метода основывается на принципе улучшения процесса самоорганизации частиц при внесении фоновой хаотической компоненты к равнодействующей сил системы. В результате малые акустические возмущения, взаимодействуя с формируемой решёткой, резонансно передают информацию о её структуре ещё не присоединившимся частицам.

С целью количественной оценки поверхностной дефектности плёнки её СЭМ или АСМ-изображение подвергают графической цифровой обработке, используя Фурье преобразование [77]. Также существует СЭМ-данных алгоритм, позволяющий на основе производить статистический анализ изображений с возможностью определения центров расположения сфер и их усреднённых диаметров. Основу алгоритма составляет процедура распознавания объектов, границы которых обладают радиальной симметрией, помощью преобразования с исходного изображения, аналогичного преобразованию Хо (Hough) [78].

В случае, когда качество изображения недостаточно хорошо для успешного проведения анализа, используются дополнительные методы повышения его контрастности, позволяющие более точно определить центры расположения сфер. Примером такого метода является вейвлетобработка, представляющая последовательное применение ряда

70

графических фильтров в программных комплексах, аналогичных Image-Pro Plus и Matlab [79].

Таким образом, действительно с точки зрения структурных особенностей образцы опалов представляют собой трёхмерные ансамбли наночастиц, удовлетворяющие условию периодичности модуляции диэлектрической проницаемости среды, что позволяет рассматривать эти материалы как естественные аналоги промышленных ФК.

В нашей стране пионерские идеи применения синтетических опалов в качестве матриц для создания нанокомпозиционных материалов с заданными физическими свойствами [80], были впервые реализованы в лаборатории физики анизотропных материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе (г. Ленинград) под руководством профессора В.Н. Богомолова. Начиная с 1995 г., опалы начинают использоваться В роли 3D ФК [81]. Экспериментальные данные подтверждают возможность образования ФЗЗ в опалах при нормальном падении света на систему ростовых плоскостей (111),которая проявлялась В возникновении ярко выраженных максимумов в спектрах отражения (R) и коррелирующих с ними минимумов в спектрах пропускания (T) (рис. 2.1.7 [81]).



Рис. 2.1.7. Спектры отражения (R) и пропускания (T) синтетического опала с диаметром сфер 200 нм при нормальном падении света на поверхность образца [81].
2.2. Методы изготовления нанокомпозиционных материалов на основе опаловых матриц

ФЭС производной опала является многих его структурных особенностей: эффективного ПП, контраста ΠП «сферообразующее вещество – вещество пустот», типа решётки и наличия в ней дефектов. Поэтому с точки зрения варьирования возможностей управления потоками ЭМ излучения опал с идеальной ГЦК структурой, находящийся в воздухе, достаточно ограничен: его ФЗЗ строго определена, а ФЩ в разных направлениях обхода ЗБ относительно узки вследствие ограничения контраста ПП. Однако наличие в опале периодически расположенных пустот позволяет данному материалу стать идеальной основой для нанокомпозиционных производства всевозможных материалов c фотонно-кристаллическими свойствами. программируемыми Проводя модификацию сфер, управляя кристаллической структурой и дефектами решётки, мы также можем существенно влиять на изменение ФЭС образца.

Анализ всевозможных способов и методов модификаций позволяет по ряду схожих признаков выделить несколько ключевых направлений в создании нанокомпозитов на основе опалов:

- при помощи полного или частичного заполнения пустот опала веществом-«гостем» с сохранением изначальной структуры матрицы;
- посредством заполнения пустот опала выбранным веществом с последующим удалением исходной матрицы (создание так называемых инвертированных опалов);
- путём модификации сфер за счёт изменения их геометрии, однородности или присоединения дополнительных наночастиц;
- изменением симметрии решётки на стадии синтеза;
- образованием планарных дефектов при соприкосновении двух слоёв опалов, обладающих разными оптическими свойствами

(например, плёнок с разными диаметрами сфер или разным контрастом ПП);

 наслаиванием сплошных металлических и диэлектрических покрытий с созданием так называемых гибридных диэлектрических плазмонно-фотонных кристаллов.

Иногда создание нанокомпозиционного образца одновременно содержит элементы, характерные сразу для нескольких направлений, поэтому приведённое разделение отчасти является условным.

Отдельно хочется отметить, что в результате модификации опала помимо фотонно-кристаллических свойств качественно изменяются также электрические [60], магнитные [82], люминесцентные [83] и т.д. характеристики образца. Однако данный вопрос существенно выходит за рамки темы представляемой диссертации и поэтому в дальнейшем подробно рассматриваться не будет.

<u>Нанокомпозиты, полученные в процессе заполнения веществом</u> исходной матрицы опала

Пожалуй, простейшим способом получения нанокомпозиционного материала на основе опала является помещение последнего в жидкость, которая может вводиться в опаловую матрицу как из состояния раствора, так и из расплава. В случае смачивания опала жидкостью капиллярные силы в конечном итоге приведут к заполнению полостей. При этом произойдёт изменение ширины и энергетического положения ФЩ (рис. 2.2.1 [84]). ПП жидкости может быть как больше, так и меньше ПП сфер, в любом случае, сдвиг резонанса будет происходить в «красную» область спектра. Отдельно упомянуть случай стоит ЛИШЬ *є_{сфер} / є_{заполнитель}~1,00, когда ФЩ отсутствует.*

Использование в качестве наполнителей металлов, их солей и оксидов позволяет создавать устойчивые во времени нанокомпозиты. Список соединений веществ, успешно введённых в матрицу опала, очень общирен.

74



Рис. 2.2.1. Спектры пропускания массивного образца опала толщиной 0,6 мм при нормальном падении света в зависимости от коэффициента преломления заполнителя – водного раствора пропиленгликоля: n=1,333 (вода) (1); 1,345 (2); 1,370 (3); 1,390 (4); 1,400 (5); 1,410 (6); 1,433 (пропиленгликоль) (7); Диэлектрическая проницаемость для сфер $\varepsilon_{sf}=1,81$. ε_{sf} / $\varepsilon_{water}=1,023$. ε_{sf} / $\varepsilon_{pg}=0.89$. Для случая (2) ε_{sf} / $\varepsilon_{заполнитель}\sim1,00$ (ФЩ отсутствует) [84].

В качестве примера следует отметить пионерские работы по введению CdS [81] и Si [85], осуществлённые в лаборатории физики анизотропных материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН под руководством В.Н. Богомолова.

Коллективами сотрудников под руководством В.С. Горелика и Г.А. Емельченко созданы композиты опал-Au, опал-Ag, опал-Zr-карбон [86-88]. Наночастицы Со (или CoO_x), металлического Ni, Fe₂O₄ введены в опал авторами работы [82] (рис. 2.2.2).

С точки зрения изменения энергетического положения ФЩ, авторами [86-87, 89, 90], как и в случае с жидкостями, отмечается наличие смещения положения спектральных резонансов в длинноволновую область (рис. 2.2.3 [90]).

общего свойства. Однако помимо указанного полученные наносистемы могут обладать рядом уникальных характеристик, зависящих как материала-наполнителя, так технологии OT И изготовления нанокомпозита. Так, в работе [17] отмечается возможность создания сверхпрозрачных в видимой и ближней ультрафиолетовой областях материалов на основе сверхрешёток квантовых точек, образованных введёнными в опал соединениями. Для этого после заполнения матрицы опала веществом-«гостем», образец подвергают высокотемпературной (1200-1400 °C), обработке В результате которой происходит «схлопывание» глобул кремнезёма.

Технологии введения частиц В матрицу опала достаточно разнообразны. Широко используются химический синтез из газовой фазы, также метод атомного наслаивания, который основан на замене a покрывающих поверхность глобул гидроксильных групп на молекулы легкоразлагаемого соединения желаемого вещества за счёт компенсации заряда ненасыщенных химических связей, с последующим окислением осаждённого вещества. Преимущество метода атомного наслаивания заключается в возможности ограничения введённого в матрицу опала наполнителя одним монослоем за каждый цикл.



Рис. 2.2.2. ПЭМ-изображение нанокомпозитов: опал-Со (а), опал-Ni (б), опал-Fe₃O₄ (в), (г) [82].



Рис. 2.2.3. Спектры пропускания исходного опала (1), композита опалэрбий (2) и композита опал-эрбий, в котором поры полностью заполнены глицерином (3). Направленные вниз стрелки показывают положения брэгговских минимумов, соответствующих ФЗЗ. Указанные вверх стрелки указывают на линии поглощения ионов Er³⁺ [90].

Введение металлических частиц возможно из водных или спиртовых растворов солей (нитратов, хлоридов) с последующей высокотемпературной обработкой и восстановлением продуктов термического разложения солей металлов этанолом или изопропанолом, находящимся в сверхкритическом состоянии [82].

Инвертированные опалы

Известно, что в исходной опаловой матрице 74% объёмного заполнения вещества приходится на каркас и лишь 26% – на пустоты первого порядка. Относительно низкий процент содержания вещества-«гостя» в образце не позволяет существенным образом изменять эффективный ПП, что, в свою очередь ограничивает возможность изменения положения ФЩ. С другой стороны, контраст ПП компонент образованной структуры, правило, становится как ниже, чем y незаполненной матрицы, что приводит к уменьшению ширины ФЩ (на рис. 2.2.3. [90] отчётливо видна меньшая ширина ФЩ композита опалэрбий по сравнению с исходной матрицей опала).

Замещение пустот на каркасообразующее вещество с большей, чем у диоксида кремния диэлектрической пронициаемостью, а силикатных сфер – пустотами, позволяет одновременно увеличить как контраст ПП, так и возможность влияния вводимых в опал веществ на энергетическое положение ФЩ. Тем самым обеспечивается существенное расширение фотонно-кристаллических свойств образца.

Процесс создания образцов инвертированных опалов включает в себя два основных этапа: введения композита-наполнителя в исходную матрицу и последующего удаления сфер, как правило, путём химического растворения [91, 92]. В результате проведения указанных операций образуется периодическая система, представляющая собой геометрическую реплику исходной матрицы (рис. 2.2.4 [92]). Выбор вещества для образования каркаса определяется, исходя из потребностей в модификации ФЗЗ образца. В качестве примера, можно отметить успешный синтез инвертированных опалов на основе TiO₂, ZnO, SnS₂ Характерной особенностью фотонно-кристаллических свойств инвертированных опалов помимо уже упомянутого увеличения ширины ФЩ, является её сдвиг в коротковолновую область относительно положения, соответствующего исходной матрице (рис. 2.2.5 [92]).

Модификация сфер и кристаллической решётки опала

Влияние геометрических параметров решётки на оптические свойства опалов достаточно подробно описано в параграфах 2.1 и 2.2 второй главы диссертации. Нарушения идеальности ГЦК структуры приводит к существенным изменениям ФЭС образца. Причина таких нарушений может быть различной: выпадение глобул, разброс по диаметру сфер, появление двойникованных решёток, нарушение симметрии решётки вследствие механического напряжения и т.д. С позиции стремления создать максимально идеальную структуру указанные дефекты можно считать недостатками, однако экспериментатор, обладающий программируемого получает технологиями ИХ введения, широкие возможности для управления потоком ЭМ излучения. Автор был свидетелем сборки систем из опаловых глобул «вручную», когда сферы соединялись в зависимости от желания технолога. Однако подобный ФК «хирургический» способ создания на основе опалов может применяться в ограниченных масштабах.

Существенной модификации ФЭС образца можно добиться, заменив на стадии синтеза объёмную самоорганизацию сфер на плоскостную с последующим последовательным наслаиванием получившихся монослоёв по методу Лэнгмюра-Блоджетт (см. параграф 1.2 первой главы).

В работах [93, 94] рассмотрены температурные эффекты, оказывающие непосредственное влияние на решётку и глобулярную структуру сфер опала. Отмечается неизменность пористости сфер первого порядка до T ~ 500 K и плавное её уменьшение до T ~ 950 K [93].



Рис. 2.2.4. СЭМ изображение исходной опаловой матрицы, образованной сферами диоксида кремния диаметром $D = 255 \pm 10$ нм (ориентация поверхности (111)) (а), композита полимер ЭД-20-опал с ориентацией (100) (б) и инвертированного опала на основе полимера ЭД-20 (ориентация поверхности (111)) (в). Полимер ЭД-20 – олигомер на основе диглицидилового эфира и дифенилолпропана [92].



Рис. 2.2.5. Спектр дифракции вдоль направления (111) для структур на основе прямого (а) и инвертированного (б) опалов. 1 – спектр прямого исходного опала, заполненного полимером ЭД-20 (2) и этиловым спиртом (3). 4 – спектр инвертированного полимерного опала. 5 – спектр инвертированного этиловым спиртом [92].

Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к резкому увеличению плотности опалов вплоть ЛО плотности аморфного кремнезёма. Данный сопровождается процесс изменением кристаллической структуры матрицы (так называемый эффект спекания сфер) и приводит к окончательной потере её периодичности при Т ~ 1500 К. На рис. 2.2.6 [94] продемонстрирована деградация фотоннокристаллических свойств опала при длительном высокотемпературном отжиге.

Фотонно-кристаллические гетероструктуры на основе опалов

Идея данного метода заключается в последовательном нанесении друг на фотонно-кристаллических обладающих слоёв структур, друга существенным различием оптических свойств. Подход к реализации создания подобных слоистых систем может быть совершенно различным. Например, возможно построение гетерокристаллов на основе опалов с различным диаметром сфер (рис. 2.2.7 [60]), путём модификации сфер в одном из слоёв введением примесного компонента или инвертированием, а также за счёт заполнения части матрицы композитным веществом [95-97]. Гетерогенные ФК на основе опалов можно рассматривать как фотонные аналоги неоднородных электронных полупроводников и гетероструктур на их основе, широко используемых современной физикой и техникой. Необходимым условием успешного конструирования рассматриваемых систем является наличие ярко выраженных ФК свойств каждой из компонент. Например, для образца, созданного путём наслаивания плёнок опала с разным диаметром сфер, каждый слой должен быть образован плотной упаковкой, состоящей из ~ 10 рядов глобул [60]. В этом случае ФЭС для полученной гетерогенной структуры будут представлять собой суперпозицию ФЭС совокупности слоёв.

ФК свойства гетерогенных кристаллов имеют существенные различия для случаев отражённого и пропущенного излучения. Так, для

82



Рис. 2.2.6. Модификация спектра отражения опаловой матрицы в процессе отжига при температуре 1300 К. 1 – исходный образец до отжига, 2-4 – отжиг в течение 1, 2 и 3 часов соответственно [94].

двухкомпонентного ФК, составленного из сфер диаметром 300 нм и 240 нм, спектр пропускания демонстрирует вклад в ФЭС обеих компонент. Это проявляется в возникновении двух минимумов, характерных индивидуально для каждого из слоёв (рис. 2.2.8 [60]). Для спектра отражения можно наблюдать только один максимум, возникающий в результате взаимодействия ЭМ волны с приповерхностным слоем. Поэтому в зависимости от того, какой из слоёв будет облучаться первым, гетерогенный кристалл проявит анизотропные свойства своей ФЭС.

<u>Гибридные кристаллы на основе опалов с нанесёнными</u> металлическими тонкоплёночными покрытиями

Метод возбуждения ППП в металле, основанный на периодическом профилировании его поверхности, подробно описан в первой главе диссертационной работы. Таким образом, путём нанесения на образец опала связной металлической плёнки и при условии соответствия топологии её поверхности рельефу исходной матрицы, возможно образование гибридного металло-диэлектрического кристалла (рис. 2.3.9 [98]). Изменение ФЭС образца в данном случае будет вызвано гибридизацией мод возбуждённых ППП с собственными модами ФК. Последовательное пассивного наслаивание друг на друга металлических и ФК слоёв позволяет изменять условия гибридизации, давая тем самым возможность создания гетероструктур С программируемыми оптическими свойствами (рис. 2.2.10 [99]).



Рис. 2.2.7. Схематическое изображение трёхслойной опаловой фотонно-кристаллической гетероструктуры, построенной на основе сфер с разным диаметром [60].



Рис. 2.2.8. Спектры отражения «верхнего» и «нижнего» слоёв двухслойной фотонно - кристаллической опаловой гетероструктуры (диаметры сфер 300 нм и 240 нм соответственно) в сравнении с ее спектром пропускания (угол падения света $\theta = 10^{\circ}$) [60].



Рис. 2.2.9. СЭМ изображение поверхности гибридного металлодиэлектрического кристалла, полученного путём напыления 50 нм плёнки Au на матрицу опала [98].



Рис. 2.2.10. Сечение монослоя 625 нм SiO₂ сфер, покрытого 30 нм слоем Ag на поверхности. Монослой осаждён на покрытую металлом (30 нм слой Ag) стеклянную подложку [99].

2.3. Структурная характеризация объектов исследования

Объектами исследования в настоящей работе являлись массивные образцы на основе искусственных опаловых матриц, синтезированных в лаборатории профессора М.И. Самойловича (ЦНИТИ «Техномаш», г. Москва), а также опалоподобных ПММА плёнок, полученных старшим научным сотрудником ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН С.Г. Романовым в университете Эрланген-Нюрнберг (Германия).

Для изучения структуры исследованных в диссертационной работе образцов применялись методы сканирующей зондовой и электронной образцов микроскопии. Исследование С проводящей поверхностью проводилось В туннельном режиме при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) «Умка» (концерн «Наноиндустрия», г. Москва). Морфология поверхности диэлектрических образцов изучалась с помощью C3M «NanoEducator» (компания «НТ-МДТ», г. Зеленоград), работающего в режиме атомно-силового микроскопа (ACM). Электронномикроскопические изображения получены на сканирующих электронных микроскопах ZEISS FIB-SEM GEMINI (университет Эрланген - Нюрнберг, Германия) и VEGA // LMU Tescan (Центр инновационной микроскопии им. Г. Либертса, г. Даугавпилс, Латвия).

Рассматриваемые методы позволяют визуально определить средний диаметр сфер, а также тип симметрии кристаллической решётки опала, что в приближении модели идеального трёхмерного ФК даёт возможность выполнить теоретический расчёт его энергетических зон. Однако указанные методы позволяют выявить особенности строения только поверхности образца, в то же время в объёме ФК могут присутствовать структурные дефекты, что существенным образом скажется на ФЭС опала и будет проявляться в спектрах отражения и пропускания света. Поэтому именно данные спектроскопии, учитывающие интегральные процессы взаимодействия ЭМ волны с ФК, наиболее полно отражают его структурные особенности. Использование методов спектроскопии является обязательным также для анализа оптических свойств нанокомпозиционных материалов в зависимости от вещества наполнителя, размеров диспергируемых в опаловую матрицу наночастиц, их объёмной концентрации и связности.

Рассмотрим более подробно методы брэгговской спектроскопии и спектральной эллипсометрии, используемые автором в качестве основных для определения оптических свойств ФК структур.

<u>Особенности метода брэгговской спектроскопиии применительно</u> к изучению фотонных кристаллов

В классической теории для возникновения брэгговской дифракции на идеальной ГЦК решётке, построенной из атомов вещества, необходимо условие, при котором концы волновых векторов падающего и дифрагируемого излучения лежат на поверхности ЗБ. Соответственно, полную дифракционную картину образца можно получить сканированием направления волнового вектора по всей поверхности этой зоны.

Так как для идеальной кристаллической 3D решётки опала справедливо условие Лауэ:

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}, \tag{2.3.1}$$

где k и k' – векторы падающей и дифрагированной волны, g – вектор обратной решётки, перпендикулярный плоскости с индексами Миллера (*hkl*), то при заданном g концы векторов $|k|=|k'|=2\pi/\lambda$, удовлетворяющих условию (2.3.1), лежат на поверхности ЗБ [56]. В результате возникающая дифракция происходит в направлении зеркального отражения по отношению к вектору g. Применяя в данном случае уравнение Вульфа-Брэгга: $2acos\beta = k\lambda/n$ и закон Снеллиуса: $nsin\beta = sin\theta$, получим уравнение, описывающее поведение дифракционных максимумов первого порядка (k=1) при взаимодействии света с опалом:

$$\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 \sin^2\theta \qquad (2.3.2)$$

При этом введены следующие обозначения: θ – угол падения света, β – угол преломления света в опале, a = 0.816D – межплоскостное

расстояние для плоскостей (111) ГЦК структуры опала, *D* – диаметр сфер. Так как опал представляет собой двухкомпонентный диэлектрик, под *n*= $\sqrt{\varepsilon}$ случае будем понимать эффективный В данном показатель преломления системы «сферообразующее вещество – вещество полостей». определения эффективного значения Для З можно использовать приближение Максвелла-Гарнетта [100,101], применимое К кристаллической упаковке сфер в инородной среде:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = (1 - x)\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad , \tag{2.3.3}$$

где *є* - эффективная диэлектрическая проницаемость композита (двухкомпонентной среды),

*ε*₁ - диэлектрическая проницаемость первого компонента,

представленного в виде сферической частицы,

х - объемная доля второго компонента,

*Е*₂ - диэлектрическая постоянная второго компонента.

Часто для определения эффективного ПП пользуются упрощённой формулой [102,103]:

$$n^2 = x_1 n_1^2 + x_2 n_2^2$$
, (2.3.4)

где x_1 и $x_2 = 1 - x_1 -$ объемные концентрации вещества сфер и полостей, а n_1 и n_2 – соответственно их показатели преломления.

Приближение Максвелла-Гарнетта, справедливое только для структур с малым диэлектрическим контрастом, достаточно хорошо подходит для расчёта эффективного ПП пустой матрицы опала ($\varepsilon_{c\phi ep} = 1,81$). С другой стороны, использование формулы (2.3.2) позволяет на основе анализа зависимости $\lambda^2(sin^2\theta)$ также определять эффективный показатель преломления *n*, а также параметры решётки: межплоскостное расстояние *a* и диаметр сфер *D* [104-107].

Следует отметить, что, несмотря на схожесть геометрии кристаллической структуры, оптические свойства опалов по сравнению с атомными решётками имеют существенные различия. Возникающие в опалах ФЗЗ являются следствием закона пространственно-периодического изменения диэлектрической проницаемости среды, они существенно шире брэгговских резонансов атомных решёток и имеют свойство увеличиваться с возрастанием контраста ПП [108]. При этом описание процесса взаимодействия света с веществом выходит за рамки модели Вульфа-Брэгга.

Брэгговская дифракция как экспериментальный метод исследования даёт возможность проведения исследований, касающихся проявления фотонно-кристаллических свойств образца в зависимости от параметров падающего излучения (длины волны, поляризации, интенсивности), а также направления его распространения (угла падения на поверхность, особенностей симметрии решётки).

В качестве количественных характеристик, позволяющих сравнивать между собой спектры, могут выступать следующие величины:

- величина пропускания/отражения в минимуме/максимуме, *I_m*;
- относительная глубина/высота минимума/максимума, определяемая как *ДI* / *I*₀, где *I*₀ – интенсивность исходного излучения;
- относительная ширина полосы, определяемая как отношение полной ширины Δλ на полувысоте к центральной длине волны λ₀: Δλ /λ₀.

Применительно к реальным опалам, метод брэгговской спектроскопии имеет ряд следующих характерных особенностей, которые нужно учитывать при проведении анализа спектральных данных:

- 1) В общем случае при произвольном угле падения света на образец вклад в общий спектр вносит разное семейство плоскостей [109].
- Свет может претерпевать существенное рассеяние на дефектах решётки, что будет проявляется в возникновении заметного фона диффузно-рассеянного излучения [110].

- 3) В случае больших углов падения света на образец в результате полного внутреннего отражения свет «запирается» в кристалле. Как следствие, увеличением С угла падения возникают дифракционные потери, которые проявляются в уменьшении амплитуды брэгговских резонансов. Поэтому наиболее информативными считаются спектры, полученные при угле падения не более 40° относительно нормали к плоскости образца.
- 4) Для тонкоплёночных образцов дифракционные резонансы складываются с осцилляциями Фабри-Перо, возникающими вследствие интерференции света, отражённого от внешней и внутренней границ плёнки.

Таким образом, точный количественный анализ структурных и фотонно-кристаллических особенностей опалов методом брэгговской спектроскопии может быть затруднителен. Тем не менее, информации, содержащейся в общем виде спектров, часто бывает достаточно для проведения качественной сравнительной оценки интересующих свойств образцов.

<u>Методика измерения брэгговских спектров пропускания и</u> отражения ФК на основе опалов

Принципиальная схема получения спектров отражения $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ относительно проста. Свет от внешнего источника пропускания падает на образец, далее отражённый (пропущенный) сигнал регистрируется фотоприёмным устройством (рис. 2.3.1). Отношение интенсивностей отражённого (пропущенного) І и падающего І₀ пучков позволяет характеризовать процессы взаимодействия света с ФК. С точки зрения сканирования ЗБ опала по волновому вектору возможны два варианта построения оптических схем (рис. 2.3.2). В первом случае сканирование по λ происходит на этапе создания падающего пучка, когда, например, свет выходит из монохроматора. Во втором случае на опал падает белый свет и уже после его взаимодействия с образцом через



Рис. 2.3.1. Схема падения света на образец с одновременным образованием отражённого и пропущенного лучей.



Рис. 2.3.2. Принципиальные оптические схемы экспериментальных установок «первого» (а) и «второго» (б) типов для определения спектров отражения ($R(\lambda)$) и пропускания ($T(\lambda)$) образцов ФК на основе опалов.

диспергирующее устройство направляется на систему детекторов. Автором в разное время использовались установки, построенные с использованием схем обоих типов.

Установка, основанная на оптической схеме первого типа [111, 112], света (лампы накаливания), состояла ИЗ источника призменного монохроматора спектрофотометра СФ-4 и измерительной ячейки. По выходе из монохроматора свет фокусировался при помощи системы линз и падал на исследуемый образец. Отражённый или пропущенный образцом пучок света попадал на полупроводниковый вентильный фотоэлемент с 620 подключенный максимумом чувствительности \sim HM, к прибору, регистрирующему В качестве которого использовался микроамперметр Ф-195. Измерительная ячейка (рис. 2.3.3) состояла из поворотного столика для образца и независимого поворотного механизма, крепится фотоэлемент. Ячейка счёт на котором позволяла 3a горизонтальной и вертикальной регулировок исследовать различные точки образца. Шаг по длине волны при исследовании спектров составлял 2-10 нм (в зависимости от исследуемого диапазона), по углу поворота образца – 1 градус. Проверка градуировки монохроматора осуществлялась при помощи спектральных линий натрия и ртути.

Обладая определенными методическими достоинствами (позволяя, в частности, избежать нагрева исследуемого образца пучком белого света высокой интенсивности), рассмотренная экспериментальная установка имела и существенные недостатки, к числу которых в первую очередь можно отнести:

1) относительно узкий диапазон чувствительности фотоэлемента по длине волны (500-700 нм);

2) низкую чувствительность фотоэлемента;

3) большую трудоёмкость и значительные затраты времени при проведении экспериментальных измерений «по точкам».



Рис. 2.3.3. Практическая реализация измерительной ячейки для определения спектров отражения ($R(\lambda)$) и пропускания ($T(\lambda)$) образцов ФК на основе опалов.

C целью устранения указанных недостатков была проведена существенная модернизация оптической и измерительной составляющих установки [113]. Основу модернизированной системы составил диапазона модели S фирмы 3B Scientific, спектрометр ВИДИМОГО представляющий собой металлический кожух, внутри которого находятся дифракционная решётка и расположенная за ней ПЗС матрица. В некоторых экспериментах использовался также более совершенный спектрометр USB650 Red Tide (Ocean Optics, Inc.).

Белый свет, источником которого является волоконный осветитель **OB-12** Санкт-Петербургского (производство оптико-механического объединения), фокусировался системой линз на исследуемом участке образца. Отражённый или пропущенный образцом пучок света поступал на приёмник волновода спектрометра и далее через дифракционную решётку – на электронную матрицу. После аналого-цифрового преобразования сигнал обрабатывался специальной программой на компьютере, соединённым со спектрометром посредством USB интерфейса (в случае спектрометра USB650 Red Tide использовалась программа SpectraSuite Spectroscopy Operating Software). Благодаря особому устройству приёмника волновода и повышенной чувствительности матрицы удалось существенно улучшить отношение сигнал / шум по сравнению с первой установкой. Расширился экспериментальной также диапазон чувствительности детектора по длине волны (420-800 нм). Автоматизация измерений сократить трудоёмкость позволила процесса И время проведения эксперимента в несколько раз.

Проверка заводской калибровки спектрометра осуществлялась посредством сравнения брэгговских спектров отражения тестового образца с полученными ранее результатами. Как видно из рис. 2.3.4, наблюдается хорошее совпадение положений максимумов в спектрах отражения, измеренных на двух типах экспериментальных установок.



Рис. 2.3.4. Сравнение спектров отражения, полученных для одного и того же образца с использованием экспериментальной установки «первого» типа (а), а также «второго» типа на основе спектрометра фирмы 3В Scientific (б) и спектрометра USB650 Red Tide (в).

Для дополнительной проверки качества работы модернизированной экспериментальной установки было проведено сравнение полученных на ней оптических спектров сложных гибридных металло-диэлектрических плазмонно-фотонных кристаллов со спектрами этих же образцов, измеренных в университете Эрланген - Нюрнберг (Германия) с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 с охлаждаемым детектором. Совпадение результатов этих измерений также можно считать вполне удовлетворительным.

Исследовались спектральные зависимости с угловым разрешением для различных типов образцов: массивных синтетических опалов, ПММА плёнок и гибридных металло-диэлектрических плазмонно-фотонных структур в неполяризованном свете. В случае определения спектров пропускания $T(\lambda)$ образцов, приготовленных на стекле, калибровочный спектр определялся пропусканием света через чистый участок подложки. Свет посылался на поверхность образца, представляющую собой систему ростовых плоскостей (111), под углом θ . Площадь светового пятна падающего излучения во всех случаях составляла не более 2 мм².

Отдельно следует описать методику экспериментального получения спектров $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ в случае большой контрастности интенсивностей падающего и выходящего из образца излучения, что особенно характерно из-за большого металло-диэлектрических плёночных структур для поглощения света в пленке металла. На практике интенсивность выходящего сигнала может уменьшаться в сто и более раз, приближаясь к границе чувствительности используемого в экспериментальной установке детектора. Спектрометр позволяет усиливать сигнал за счёт увеличения времени фиксации ПЗС матрицы, однако при этом происходит искажение профилей регистрируемых спектров. Поэтому автором был выбран другой способ решения этой экспериментальной задачи.

Изначально напряжение, подаваемое на лампу осветителя, увеличивалось до тех пор, пока величины сигнала от поглощающего свет

98

образца не оказывалось достаточной для регистрации фотоприёмником. При этом интенсивность падающего излучения многократно возрастала, выходя за пределы рабочего диапазона спектрометра. Возможность фиксации падающего излучения обеспечивалась его ослаблением при помощи последовательно размещённых диафрагмы и нейтрального светофильтра с четырёхкратным ослаблением фирмы «Ноуа».

Проверка повторяемости профилей кривых В спектральных зависимостях $I(\lambda)$ для ослабленного/неослабленного сигналов осуществлялась относительным делением их интенсивностей *I*/*I*₀ для разных степеней открытия диафрагмы. Полученные в результате деления прямые линии, представленные на графике (рис. 2.3.5), позволяют судить о правомерности выбранного автором подхода для интервала длин волн 450 нм – 800 нм. Наблюдаемые шумы на относительно прямых участках могут быть вызваны нестабильностью работы штатного источника света, особенностями аппаратно-программного механизма преобразования сигнала в ПЗС матрице, а также её нагревом.

Использование метода спектральной эллипсометрии для исследования оптических свойств фотонных кристаллов

Метод спектральной эллипсометрии основан на анализе состояния поляризации отражённого от образца света. В общем случае он предназначен для исследования физико-химических свойств поверхности, её морфологии, для измерения толщин многослойных структур и характеризации оптических свойств тонких плёнок. Большим преимуществом указанного метода по сравнению, например, с методом дифракции на медленных и быстрых электронах является отсутствие разрушающего и возмущающего воздействия на образец [114].

Падающая на исследуемую поверхность плоскополяризованная электромагнитная волна после отражения становится в общем случае эллиптически поляризованной. Параметры эллипса поляризации, то есть

99



Рис. 2.3.5. Проверка повторяемости профилей кривых в спектральных зависимостях $I(\lambda)$ для ослабленного/неослабленного сигналов (под D5, D10 и т.д. понимаются разные степени открытия диафрагмы; D30 – полное открытие).

ориентация его осей и эксцентриситет, определяются оптическими свойствами отражающей структуры образца и углом падения света.

Отношение комплексных коэффициентов отражения для двух типов поляризации световой волны R_p/R_s : в плоскости падения (p) и перпендикулярно к ней (s) является характеристикой оптической анизотропии среды и связано с эллипсометрическими параметрами ψ и Δ соотношением [115]:

$$tg\psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \rho \quad (2.3.5).$$

На основании полученного значения *ρ* возможен также расчёт показателя преломления образца по формуле Френеля:

$$n_{eff} = Re\left\{ tg\varphi \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \varphi}{(\rho+1)^2}} \right\}, \quad (2.3.6)$$

где φ – угол падения излучения на образец.

При наличии в опале направленных дефектов кристаллического и точечного типов (например, нарушений идеальности строения решётки или сферической геометрии глобул), распространение света в образце носит анизотропный характер для s- и p-поляризованных мод. В этом случае метод спектральной эллипсометрии может рассматриваться как способ определения структурного совершенства образца [116].

Наличие поляризационной анизотропии установлено также для кристаллически совершенных образцов опалов [84, 117-120]. При этом для больших углов падения θ на ростовую плоскость (111) образца угловые дисперсии энергетических резонансов в *s*- и *p*- поляризованном свете для систем плоскостей (111), ($\overline{1}$ 11) и (002) могут иметь существенные различия [84]. Это вызывает сложности в интерпретации оптических спектров, полученных в неполяризованном свете, который несёт в себе информацию одновременно от *s*- и *p*- мод.

С другой стороны, в работах [117, 119-120] обнаружено значительное усиление поляризационной анизотропии в области дифракционных



Рис. 2.3.6. (а), (б), (в) – спектры пропускания при разных углах падения θ света на образец. Минимумы пропускания сопоставлены кристаллическим плоскостям. (г) – спектры отношения пропускания в *p*-поляризации к пропусканию в *s*-поляризации для θ =0°, 40°, 52° (кривые 1 (пунктир), 2 (сплошная линия), 3 (штрих-пунктир) соответственно). Стрелками показаны две полосы пика анизотропии кривой 2 [117].

резонансов, как в прошедшем, так и в отраженном свете (рис. 2.3.6 [117]), что однозначно указывает на её связь с фотонно-кристаллическими свойствами опалов и Ленгмюр-Блоджетт - систем. Таким образом, в качестве характеристик фотонно-кристаллических свойств опалов возможно использование меры поляризационной анизотропии, определяемой отношением интенсивностей *s*- и *p*- мод.

В качестве меры поляризационной анизотропии в работах [119, 120] использовались найденные из экспериментально полученных спектральных зависимостей $R_p(\lambda)$, $R_s(\lambda)$, $T_p(\lambda)$ и $T_s(\lambda)$ величины $\frac{R_p}{R_s}$ и

 $\frac{T_s}{T_p}$ или $\frac{R_s - R_p}{R_s + R_p}$ и $\frac{T_p - T_s}{T_p + T_s}$. Таким образом, в соответствии с формулой (2.3.5), её мерой в различных областях оптического спектра, по-видимому, может служить также спектральная зависимость эллипсометрического параметра $\Psi(\lambda)$.

Следует отметить, что лишь в немногих современных публикациях [116, 121-122] оптические свойства ФК на основе опаловых матриц изучались методом эллипсометрии. В настоящей работе автор провёл сравнительное исследование связи параметра $\Psi(\lambda)$ с брэгговскими дифракционными резонансами для массивных и плёночных образцов Эллипсометрические измерения [123-124] синтетических опалов. проводились спектроэллипсометра «Эллипс-1891» с помощью (производство Института физики CO PAH. полупроводников Новосибирск). Результаты исследования представлены в главе 3 Γ. диссертации.

2.4. Получение нанокомпозиционных материалов типа Ag/опал, I/опал и металлодиэлектрических плазмонно-фотонных гетерокристаллов на основе опалов

Результаты модификации ФЭС опала путём введения как наночастиц диэлектриков, так и металлических наночастиц из водных или спиртовых растворов солей, рассмотренные В параграфе 2.2, не имели принципиальных различий: в обоих случаях происходило расширение энергетической щели, а также её частотный сдвиг в красную область спектра. В то же время в работе [39] описывается пример двухстадийного синтеза гибридных наноструктур Ag-AgI в нанопористом стекле (на первой стадии в порах силикатного стекла со средним диаметром 17 нм формировались нанокристаллы серебра путем фотолиза наночастиц нитрата серебра, на второй стадии проводилось йодирование этих нанокристаллов парами йода при комнатной температуре). Последующая дополнительная обработка образцов раствором AgNO₃ и частичный фотолиз под действием УФ облучения приводили к выделению наночастиц металлического серебра на поверхности нанокристаллов AgI И формированию гибридных наноструктур Ag-AgI. При этом наблюдались уменьшение амплитуды и деформация экситонной полосы поглощения AgI на фоне широкополосного (350-600 нм) плазмонного резонанса в наночастицах металлического серебра. Эти эффекты объяснены в работе [39] резонансом Фано при взаимодействии дискретных возбуждений (экситоны) с возбуждением континуума (плазмоны). Также было что стехиометрия, строение и взаимное расположение отмечено, полупроводниковых (AgI) и металлических (Ag) наночастиц в гибридных наноструктурах Ag-AgI существенно зависят от условий их синтеза. В связи с автором диссертации рассматривалась ЭТИМ возможность изготовления нанокомпозиционного материала Ag / onan в предположении, что изменение методов введения металлического наполнителя в исходную матрицу по сравнению с рассмотренными в литературе [82, 86-88]

позволит добиться радикальной перестройки ФЭС образца вследствие гибридизации мод пассивного ФК и металлических нановключений.

Введение серебра в поры опаловой матрицы осуществлялось методом электротермодиффузии с серебряного анода в течение 2 часов при напряженности электрического поля 1,7 кВ/см и постоянной температуре (664 ± 2) К; при этом сила тока через образец увеличилась с течением времени в 500 раз (от 2,6 мкА до 1,3 мА), выйдя на насыщение. Стоит отметить, что во всех известных автору работах введение металлов (золота [125-127], серебра [128], железа и никеля [129]) в опаловые матрицы под действием электрического поля ранее осуществлялось не в твердой фазе, а из растворов.

Для установления возможных различий природы влияния диспергированных наночастиц на изменение ФЭС исходной матрицы также был изготовлен новый нанокомпозиционный материал *I / опал*, при создании которого использовался матричный метод В. Н. Богомолова [81, 130-132]. Диспергирование йода в опаловой матрице проводилось посредством ее прогрева в течение 11 часов при температуре 607 К и парциальном давлении паров йода ~7 атм. Ранее на кафедре физики ПсковГУ были успешно осуществлены эксперименты по созданию нанокомпозитов путем введения наночастиц йода в регулярные пористые диэлектрические матрицы цеолитоподобных алюмофосфатов [133-135]. С другой стороны, формирование устойчивых ансамблей наночастиц йода в пористых опаловых матрицах и изучение физических свойств получаемых при этом нанокомпозитов *I / опал* представляет собой более сложную экспериментальную задачу, поскольку размеры полостей в матрицах опалов на 2 порядка превосходят соответствующие значения для пор цеолитов [136, 137]. Это облегчает выход летучего вещества – «гостя» (йода) из полостей опаловой матрицы – «хозяина», что приводит к быстрому разрушению нанокомпозиционного материала. Тем не менее, ФЭС обнаруженные автором устойчивые времени BO изменения

полученных образцов позволяют утверждать о возможности создания нанокомпозиционных структур подобного типа.

Для установления возможных отличий в механизме гибридизации ФЭС для случаев нанесения связного металлического покрытия на поверхность опала и заполнения металлом опаловой матрицы, были дополнительно изготовлены две группы металло-диэлектрических Первая представляла собой образцы структур. группа опалов. синтезированные в ЦНИТИ «Техномаш» (г. Москва), на поверхность которых наносились тонкие слои металлов (Au, Ag, Al). Пленки золота и серебра толщиной 30 нм на поверхности образцов были получены методом на установке ATC ORION SERIES магнетронного распыления SPUTTERING SYSTEM при следующих значениях рабочих параметров: давление аргона – порядка 0,1 Па, мощность – от 200 до 250 Вт. Тонкий слой алюминия наносился на поверхность опала методом резистивного термического испарения в вакууме (суммарное давление остаточных газов составляло около 0,07 Па). Напыление алюминия проводилось при температуре жидкого азота (77)К). Полученные В результате обладали хорошей адгезией к подложке металлические покрытия (синтетическому опалу). Толщина слоя алюминия на поверхности исследованного образца определялась методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и составила порядка 50 нм.

При этом был получен также ответ на важный в технологическом отношении вопрос: повторяет ли тонкая пленка металла, нанесенная на поверхность опаловой матрицы, рельеф этой поверхности, определяемый сферической формой опаловых глобул (рис. 2.4.1, *a*), или же металл, заполняя неровности и проникая в промежутки между глобулами, формирует плоскую наружную поверхность (рис. 2.4.1, *б*). Результаты наших экспериментальных исследований [138-140], проведенных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяют утверждать, что на практике реализуется первая из указанных возможностей (рис. 2.4.2).



Рис. 2.4.1. Возможные способы распределения металла на поверхности опала [138, 139].



Рис. 2.4.2. 3D ACM – изображения поверхностей образца исходного опала (*a*) и покрытого слоем алюминия образца «опал + Al» (*б*) [138, 139].

Как электронно-микроскопических показывают результаты измерений, ЭТОТ ВЫВОД оказывается справедливым не только ЛЛЯ металлических пленок толщиной в несколько десятков нанометров, покрывающих поверхность опала, но и для значительно более толстых напыленных диэлектрических слоев, толщина которых превышает радиус опаловых глобул. В этом убеждают результаты изучения второй группы исследованных в настоящей работе металло-диэлектрических структур, полученных В университете Эрланген Нюрнберг (Германия). Предварительно последовательном нанесении при на стеклянную подложку слоев металла (серебра), диэлектрика (диоксида кремния) и вновь металла (серебра) был получен контрольный образец Ag/SiO₂/Ag с плоскими поверхностями. Многослойная гибридная плазмонно-фотонная гетеро-структура опал/Аg/SiO₂/Аg была приготовлена в результате нанесения на стеклянную подложку монослоя ПММА сфер диаметром ~ 400 нм (рис. 2.4.3), на который затем последовательно напылялись следующие слои: Ад (толщиной ~ 30 нм), диоксида кремния (толщиной ~ 200 нм) и вновь серебра (~ 30 нм). СЭМ-изображение поперечного сечения этого образца, полученное после его обработки сфокусированным пучком ионов аргона на сканирующем электронном микроскопе ZEISS FIB-SEM GEMINI, представлено на рис. 2.4.4.

Таким образом, нанесение слоя металла или диэлектрика на поверхность опала при использованных нами условиях эксперимента сохраняет профилированную поверхность, характерную для структуры опала. Иными словами, наружная поверхность тонких плёнок И многослойных систем (толщиной до 100 нм), покрывающих образец опала, воспроизводит форму и пространственную периодичность, характерную для границы раздела между опаловыми глобулами и нанесенным на них слоем вещества, что отвечает условию возбуждения ППП на границе раздела двух сред, описанному в первой главе диссертации.


Рис. 2.4.3. Поверхность ФПГК опал/Ag/SiO₂/Ag, образованная монослоем ПММА сфер.



Рис. 2.4.4. СЭМ изображение (срез слоёв) ФПГК опал/Ag/SiO₂/Ag.

Выводы из главы 2

- Особенности глобулярного строения опалов отвечают условию периодической модуляции диэлектрической проницаемости среды. Таким образом, опал является естественным самоорганизующимся трёхмерным фотонным кристаллом (ФК).
- Плотная упаковка сфер опала представляет собой аналог трёхмерной дифракционной решётки, что открывает возможность использования метода брэгговской спектроскопии для исследования его оптических свойств.
- Наблюдаемое для опалов значительное усиление поляризационной анизотропии света в области дифракционных резонансов позволяет рассматривать спектральную эллипсометрию как метод определения фотонно-кристаллических свойств образцов.
- Путём диспергирования наночастиц йода в опаловую матрицу по методу Богомолова изготовлен новый нанокомпозиционный материал *I / опал*.
- 5. Использование для создания нанокомпозиционного материала Ag / onaл метода электродиффузии позволяет добиться высокой концентрации наночастиц серебра в исходной матрице, что отвечает необходимым условиям гибридизации фотонноэнергетической структуры (ФЭС) образца в результате резонанса Фано.
- 6. Наружная поверхность тонких плёнок и многослойных систем (толщиной до 100 нм), покрывающих образец опала, сохраняет форму и пространственную периодичность, характерную для границы раздела между опаловыми глобулами и нанесенным на них слоем вещества. Это отвечает условию возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) на границе раздела двух сред и может быть использовано для создания многослойных гибридных плазмонно-фотонных гетеро-структур.

Глава 3. Оптические свойства гетерогенных металлодиэлектрических кристаллов на основе опалов И наноструктур, полученных введением наночастиц В опаловую матрицу

3.1. Оптические свойства синтетических опалов и опалоподобных ПММА плёнок

В настоящем параграфе представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств массивных синтетических опалов и опалоподобных образцов ПММА плёнок методами брэгговской спектроскопии и спектральной эллипсометрии [111-113, 123-124, 138-154]. Указанные методы использовались также для определения оптических свойств [124] структуры I / опал, которая рассматривается в качестве примера матричного нанокомпозита на основе Особенности технологии изготовления неметаллических наночастиц. образцов, а также применения экспериментальных методик подробно описаны во второй главе диссертации.

Полученные методом брэгговской спектроскопии спектры отражения $R(\lambda)$ массивных образцов опалов (рис. 3.1.1), а также спектры отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ ПММА плёнок (рис. 3.1.2), демонстрируют наличие ярко выраженных дифракционных резонансов первого порядка. При этом для плёночных образцов наблюдается корреляция максимумов в отражения минимумов спектрах спектрах И В пропускания. Дисперсионный сдвиг брэгговских резонансов в «синюю» область спектра с увеличением угла падения света θ на образец показывает хорошее согласование с формулой (2.3.2): $\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 sin^2 \theta$ для образцов обоих типов (рис. 3.1.3) (зависимость $\lambda^2 = f(sin^2\theta)$ аппроксимировалась линейной функцией методом наименьших квадратов с коэффициентом корреляции r = 0.999).



Рис. 3.1.1. Нормированные спектры отражения R(λ) массивного образца синтетического опала при различных углах падения света на образец.



Рис. 3.1.2. Нормированные спектры отражения R(λ) (а) и пропускания T(λ) (б) ПММА плёнки опала при различных углах падения света на образец.

Это позволяет в приближении модели брэгговского кристалла на основании анализа зависимости $\lambda^2 = f(sin^2\theta)$ определять период *a*, диаметр сфер D = a/0,816 и эффективный показатель преломления *n* структуры.

Пусть графики прямых, представленные на рисунке 3.1.4, в общем виде описываются функцией y = A - Bx, где с учётом (2.3.2):

 $y = \lambda^2, x = sin^2\theta;$ $A = 4a^2n^2, B = 4a^2.$

Тогда период структуры $a = \sqrt{\frac{B}{4}} = \frac{\sqrt{B}}{2};$

эффективный показатель преломления $n = \frac{\sqrt{A}}{2a}$.

Вычисленные таким образом значения среднего диаметра сфер визуально сравнивались с данными ACM, полученными на тех же образцах (рис. 3.1.4) Сравнительная оценка экспериментальных данных говорит о достаточно хорошем согласовании результатов обоих методов.

эффективного ΠП Проверка полученных значений образца проводилась на основе анализа формулы (2.3.4): $n_{eff}^2 = f n_1^2 + (1 - f) n_2^2$, где f – объёмная доля заполнения пустот воздухом, равная 0,26; n₁ – показатель преломления воздуха; $n_2 = 1,489$ – показатель преломления ПММА сфер плёнки. Рассчитанное по формуле (2.3.4) значение $n_{eff} = 1,379$ достаточно хорошо согласуется с результатом $n_{eff} = 1,396$, полученным с использованием метода брэгговской спектроскопии (рис. 3.1.3). В случае вычисления n_{eff} для массивного образца, в формуле (2.3.4) следует принять экспериментально измеренное значение пористости f = 0,33 вследствие фрактального строения силикатных сфер (открыта часть пор второго порядка). Вычисленный с учётом данной поправки эффективный ПП массивного образца $n_{eff} = 1,356$, тогда как использование метода брэгговской спектроскопии даёт близкий результат $n_{eff} = 1,345$.



Рис. 3.1.3. Угловая дисперсия первого порядка системы (111) плоскостей для тонкоплёночного и массивного образцов опала.



Рис. 3.1.4. АСМ изображение поверхности массивного образца опала.

Таким образом, представленные в работе экспериментальные данные, полученные с использованием методов брэгговской спектроскопии, позволяют рассматривать опал как фотонный кристалл и определять основные характеристики его фотонно-энергетической структуры (ФЭС).

Рассмотрим теперь результаты исследования оптических свойств опалов методом спектральной эллипсометрии в отражённом свете. Ранее, в параграфе 2.3, было установлено, что анизотропия распространения света в опалах значительно усиливается в области дифракционных резонансов. Выражение (2.3.5): $tg\psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \rho$, где R_p/R_s – отношение комплексных коэффициентов отражения для двух типов поляризации ЭМ волны, указывало на возможность использования эллипсометрического параметра ψ в качестве меры определения анизотропных фотонно-кристаллических свойств опалов, однако экспериментальное подтверждение данного предположения в литературе отсутствовало.

Наблюдаемая на рисунке 3.1.5 корреляция максимумов в спектрах эллипсометрического параметра $\psi(\lambda)$ с максимумами брэгговских спектров отражения $R(\lambda)$ свидетельствует о возможности использования метода спектральной эллипсометрии, наряду c брэгговской методом спектроскопии, для определения положения фотонных энергетических зон в кристалле. Более того, абсолютная интенсивность брэгговских спектров для больших углов падения света может быть крайне низкой вследствие рассеяния света в образце. В то же время поляризационная анизотропия оптических свойств опалов для данного диапазона углов выражена максимально для ЭМ волн с *p*- и *s*- поляризациями, что позволяет использовать метод спектральной эллипсометрии для более точного определения ФЭС опала.



Рис. 3.1.5. Спектральная зависимость эллипсометрического параметра $\psi(\lambda)$ и нормированные спектры отражения $R(\lambda)$ массивного образца опала при различных углах падения света.

3.2. Оптические свойства нанокомпозиционного материала *I/опал*

Спектры отражения $R(\lambda)$ исходной матрицы опала и структуры I / опал представлены на рисунке 3.2.1. Для образцов обоих типов наблюдается дисперсионный сдвиг брэгговских максимумов в «синюю» область спектра при увеличении угла падения света θ . При этом, как показывает рисунок 3.2.2, угловая дисперсия брэгговского резонанса хорошо описывается формулой (2.3.2). Рассчитанное на основании дисперсионной зависимости $\lambda^2 = f(sin^2\theta)$ значение эффективного ПП нанокомпозита I / опал $n_{\rm K} \approx 1,36$, тогда как для исходного образца опала оно составляет $n_0 \approx 1,31$.

Сравнение спектров отражения рассматриваемых образцов, полученных при одинаковом угле падения света (рис. 3.2.1), позволяет сделать вывод о том, что введение наночастиц йода приводит к заметному сдвигу брэгговских максимумов в «красную» область спектра. Такое поведение энергетического положения ФЩ хорошо согласуется с приведенными в параграфе 2.2 данными для других нанокомпозитов, также образованных путём заполнения веществом полостей исходной эффективного матрицы, объясняется И увеличением показателя преломления образца.

Отметим также, что спектр отражения структуры I / опал имеет сложную форму: в нем дополнительно присутствует более слабая полоса, характерная для исходной матрицы. Это объясняется неравномерностью распределения вещества-«гостя» в опале, вследствие чего падающий свет частично попадает на области, не занятые йодом.

Как и в случае с незаполненным опалом, для нанокомпозита I / опал наблюдается корреляция максимумов в спектрах эллипсометрического параметра $\psi(\lambda)$ с максимумами брэгговских спектров отражения $R(\lambda)$ (рис. 3.2.3). На основании эллипсометрических данных с использованием

формулы (2.3.6):
$$n_{eff} = Re \left\{ tg \varphi \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \varphi}{(\rho+1)^2}} \right\}$$
 и программного

обеспечения спектроэллипсометра был произведён расчёт эффективного ПП рассматриваемых образцов $n(\lambda)$ для всего диапазона исследуемых углов φ (рис. 3.2.4). В длинноволновой области спектра, отвечающей выполнению условий брэгговской модели, полученный результат хорошо согласуется с величинами $n_{\rm K} = 1,36$ и $n_o = 1,31$, определёнными ранее при помощи метода брэгговской спектроскопии (пунктир на рис. 3.2.4).

Таким образом, на основании приведённых экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что введение йода в матрицу опала приводит к модификации ФЭС исходного образца за счёт смещения энергетического положения фотонных щелей в красную область спектра, однако указанная перестройка ФЭС не носит при этом качественного характера.



Рис. 3.2.1. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 2) и нанокомпозита I / onan (3, 4) при углах падения света 15° (1, 3) и 30° (2, 4).



Рис. 3.2.2. Угловая дисперсия брэгговского резонанса в исходной матрице опала и в нанокомпозите *I / опал*.



Рис. 3.2.3. Спектральная зависимость эллипсометрического параметра $\Psi(\lambda)$ и нормированные спектры отражения $R(\lambda)$ нанокомпозита I / опал при различных углах падения света.



Рис. 3.2.4. Спектральные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ исходной матрицы опала и нанокомпозита I / onan, полученные на основе эллипсометрических данных при угле падения света $\theta = 65^{\circ}$. Пунктиром показаны эффективные значения показателя преломления, вычисленные на основе спектров брэгговского отражения.

3.3. Оптические свойства металлодиэлектрических плазмоннофотонных гетерокристаллов на основе опалов

Рассмотренные в предыдущих главах многослойные гибридные плазмонно-фотонные гетеро-кристаллы (ПФГК) могут быть получены различными способами, подробно описанными в литературе [12, 49, 99, 155]. В настоящей работе объектами исследования являлись ПФГК типов Ag/опал/Ag/SiO₂/Ag (рис. 3.3.1 [155], схема 3) и Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag (рис. 3.3.1, схема 4). Таким образом, в обоих случаях исследовалось сочетание фотонного кристалла на основе опала с оптическим резонатором ИЗ прозрачного диэлектрика, помещенного между плоскими или профилированными пленками металла (рис. 3.3.1, схемы 3 И 4 соответственно). Методика приготовления образцов описана в главе 2.

Спектральные зависимости $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ отдельно нанесённого на стеклянную подложку металло-диэлектрического покрытия Ag/SiO₂/Ag с плоскими поверхностями, представляющего собой аналог оптического резонатора (или интерференционного фильтра) приведены на рисунках этом наблюдаются 3.3.2-3.3.3. При узкие полосы максимального пропускания в спектрах $T(\lambda)$ (рис. 3.3.2) и коррелирующие с ними полосы минимального отражения в спектрах $R(\lambda)$ (рис. 3.3.3), которые при заданной толщине слоев металла (~30 нм) и диэлектрика (~200 нм) приходятся на область ~ 550 нм. При угле падения $\theta > 40^{\circ}$ происходит раздвоение полос, что может быть связано с эффектом полного внутреннего отражения в диоксиде кремния, граница которого также приходится на $\theta \sim 40^{\circ}$. Таким образом, в общем случае, свет «запирается» в двухслойном металло-диэлектрическом образце.

Спектры отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag с толщиной слоя диоксида кремния $d_{SiO_2} \sim 200$ нм представлены на рис. 3.3.4 и 3.3.5. Как видно из рисунков, наблюдается радикальная перестройка фотонной энергетической структуры (ФЭС) образца.



Рис. 3.3.1. Различные способы получения многослойных гибридных плазмонно-фотонных гетеро-кристаллов (ПФГК) [155]: нанесение тонкой металлической пленки на поверхность опала (1); введение полости между ФК и плоской пленкой металла (2); совмещение ФК на основе опала с резонатором из прозрачного диэлектрика, помещенного между плоскими (3) или профилированными (4, 5) пленками металла (в последнем случае используется монослой опаловых глобул).



Рис. 3.3.2. Спектры пропускания $T(\lambda)$ металло-диэлектрической плёнки Ag/SiO₂/Ag ($d_{SiO_2} \sim 200$ нм) для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (0°- 80°, шаг 2°).



Рис. 3.3.3. Спектры отражения $R(\lambda)$ металло-диэлектрической плёнки Ag/SiO₂/Ag (d_{SiO_2} ~200 нм) для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (14°- 72°, шаг 2°).



Рис. 3.3.4. Спектры пропускания $T(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag $(d_{SiO_2} \sim 200 \text{ нм})$ для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (0°- 72°, шаг 2°).



Рис. 3.3.5. Спектры отражения $R(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag $(d_{SiO_2} \sim 200 \text{ нм})$ для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (14°- 64°, шаг 2°).

Наблюдаемую модификацию ФЭС гибридного гетерогенного кристалла можно качественно объяснить следующим образом. При нанесении трехслойной метало-диэлектрической гетероструктуры на слой ПММА сфер, как уже было экспериментально установлено в разделе 2.4, произойдёт профилирование как нижнего, так и верхнего слоев металлического покрытия (см. электронно-микроскопическую фотографию на рис. 2.4.4 в главе 2). В совокупности с уже достигнутым условием локализации света между двумя металлическими плёнками это, по-видимому, приводит к возможности образования ППП мод и их гибридизации с собственными модами опала.

На рис. 3.3.6 – 3.3.9 представлены аналогичные спектральные зависимости $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag для группы образцов, у которых толщина слоя диоксида кремния в оптическом резонаторе по сравнению с первой группой увеличена от ~ 200 нм до ~ 250 нм. Как видно из сравнения рисунков 3.3.2 – 3.3.3 с рисунками 3.3.6 – 3.3.7, это привело к смещению основной полосы отражения (пропускания) оптического резонатора в длинноволновую область спектра. Очевидно также, что спектры $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ второго образца ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag представленные на рисунках 3.3.8 – 3.3.9, существенно отличаются от соответствующих спектров первого образца (рис. 3.3.4 – 3.3.5), что и является проявлением различных условий гибридизации.

Следует отметить, что к настоящему времени не существует строгой теории, позволяющей количественно описать рассматриваемые процессы гибридизации ППП и ФК мод для кристаллов подобного типа. Тем не менее, можно на качественном уровне установить факт перестройки ФЭС. Для этого достаточно показать, что результирующий спектр пропускания ПФГК $T_{\Pi \phi \Gamma K}(\lambda)$ не является суперпозицией спектров фотонного кристалла $T_{\phi K}(\lambda)$ и интерференционного фильтра (оптического резонатора) $T_{\phi uльmp}(\lambda)$: $T_{\Pi \phi \Gamma K}(\lambda) \neq T_{\phi K}(\lambda) \times T_{\phi uльmp}(\lambda)$.



Рис. 3.3.6. Спектры пропускания $T(\lambda)$ металло-диэлектрической плёнки Ag/SiO₂/Ag ($d_{SiO_2} \sim 250$ нм) для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (0°- 76°, шаг 2°).



Рис. 3.3.7. Спектры отражения $R(\lambda)$ металло-диэлектрической плёнки Ag/SiO₂/Ag ($d_{SiO_2} \sim 250$ нм) для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (14°- 80°, шаг 2°).



Рис. 3.3.8. Спектры пропускания $T(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag $(d_{SiO_2} \sim 250 \text{ нм})$ для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (0°- 72°, шаг 2°).



Рис. 3.3.9. Спектры отражения $R(\lambda)$ ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag $(d_{SiO_2} \sim 250 \text{ нм})$ для всего диапазона исследованных углов падения света на образец (14°- 70°, шаг 2°).

Если бы гибридизации не наблюдалось, результирующий спектр в идеальном случае представлял бы собой простое наложение особенностей энергетических структур обоих компонентов как последовательно расположенных друг за другом «пассивных» оптических элементов при отсутствии взаимодействия между ними: $T_{\Pi\Phi\Gamma K}(\lambda) = T_{\Phi K}(\lambda) \times T_{\phi unsmp}(\lambda)$.

Таким образом, нормализуя спектр пропускания ПФГК $T_{\Pi \phi \Gamma K}(\lambda)$ на спектры пропускания исходной пленки опала $T_{\phi K}(\lambda)$ и плоскопараллельного интерференционного фильтра (оптического резонатора) $T_{\phi u n b m p}(\lambda)$ [99], т.е. находя отношение

$$r = \frac{T_{\Pi \Phi \Gamma K}(\lambda)}{T_{\Phi K}(\lambda) \times T_{\phi u \pi b m p}(\lambda)}, \qquad (3.3.1)$$

можно выделить вклад гибридизации в ПФГК в спектры прошедшего света (при отсутствии гибридизации это отношение в идеальном случае стремится к единице).

Проанализируем этой точки С зрения оптические спектры пропускания ПФГК типов Ag/опал/Ag/SiO₂/Ag (рис. 3.3.1, схема 3) и Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag (рис. 3.3.1, схема 4), представленные на рис. 3.3.10 *а* и **б** соответственно для угла падения света $\theta = 20^{\circ}$. Как видно из формы кривых 4 (рис. 3.3.10), величина r, определяемая формулой (3.3.1), в обоих случаях демонстрирует заметную спектральную зависимость. Это свидетельствует о наличии существенного отклонения от случая простой суперпозиции при комбинации оптических спектров двух компонентов, что можно представить как следствие произошедшей гибридизации ФЭС. Обращает на себя внимание также резкий максимум на кривой 4 для ПФГК Ag/SiO₂/Ag/опал/Ag (рис. 3.3.10, δ), отсутствующий на аналогичной кривой для $\Pi \Phi \Gamma K$ Ag/onaл/Ag/SiO₂/Ag (рис. 3.3.10, *a*). Этот максимум, повидимому, можно связать с аномальным оптическим пропусканием, возникновение которого более вероятно случае В использования оптического резонатора с профилированными металлическими пленками.



б

Рис. 3.3.10. Спектры пропускания образцов: опала ($T_{\phi K}(\lambda)$, кривая 1), резонатора ($T_{\phi u n b m p}(\lambda)$, кривая 2), ПФГК ($T_{\Pi \phi \Gamma K}(\lambda)$, кривая 3) и отношение $r = \frac{T_{\Pi \phi \Gamma K}(\lambda)}{T_{\phi K}(\lambda) \times T_{\phi u n b m p}(\lambda)}$ (кривая 4). Рисунки **а** и **б** отвечают случаям 3 и 4 на рис. 3.3.1 соответственно. Угол падения света $\theta = 20^{\circ}$.

3.4. Оптические свойства гибридной металлодиэлектрической структуры *Ag / опал*

Как подробно 2.4. было рассмотрено параграфе vже В последовательное введение в нанопористые стёкла соединений AgI и Ag приводило к уменьшению амплитуды и деформации экситонной полосы поглощения AgI на фоне широкополосного плазмонного резонанса в наночастицах металлического серебра [39]. Эти эффекты объяснены резонансом Фано. возникающим при взаимодействии дискретных возбуждений (экситоны) с возбуждением континуума (плазмоны). Автор предположил возможность проявления аналогичного эффекта в структуре, полученной введением в пористую матрицу опала металлических наночастиц серебра, рассматривая его как способ модификации ФЭС исходного образца. В этом случае роль дискретных возбуждений отводилась бы собственным модам ФК.

Описание методики синтеза рассматриваемого образца *Ag* / *опал* приведено в параграфе 2.4. Для экспериментального изучения спектров брэгговского отражения с угловым разрешением исследуемой структуры использовалась установка, подробно описанная в параграфе 2.3.

спектры отражения исходной матрицы Полученные опала И нанокомпозиционного материала Ag / onan [156-158] представлены на рисунке 3.4.1. Сравнение указанных спектров показывает, что введение серебра в опаловую матрицу методом электротермодиффузии приводит к сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного заметному кристалла в «красную» область при фиксированных значениях угла падения света ($\theta = 15^{\circ}$ и $\theta = 35^{\circ}$). Подобное «красное» смещение максимумов в спектрах отражения по сравнению с соответствующими спектрами отражения исходной матрицы наблюдалось ранее при введении в опаловые матрицы золота [127], серебра [128], меди [129] и многих других веществ.



Рис. 3.4.1. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокомпозиционного материала *Ag / опал* (2, 4)при углах падения света 15°(1, 2) и 35° (3, 4).



Рис. 3.4.2. Угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка в исходной матрице опала и в нанокомпозите *Ag / onan*.

Как видно из рисунка 3.4.2, при увеличении угла падения света θ наблюдается также дисперсионный сдвиг максимумов в спектрах отражения обоих образцов в «синюю» область спектра. Использование известной формулы (2.3.2): $\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 \sin^2\theta$ позволяет определить величину диаметра сфер опала *D*, а также эффективный показатель преломления образца *n*.

Вычисленное указанным методом значение D = 288 нм в пределах ошибок совпадает со средним диаметром сфер опала, полученным на основе электронно-микроскопических измерений (рис. 3.4.3). Определённый эффективный показатель преломления нанокомпозита $Ag / onan (n_{\kappa} \approx 1,44)$ существенно превосходит соответствующую величину для исходной опаловой матрицы ($n_o \approx 1,33$), что объясняет упомянутое раннее смещение брэгтовских резонансов в длинноволновую область спектра.

Обращает на себя внимание также ярко выраженная асимметричная форма широких полос в спектрах отражения нанокомпозита Ag / onan, резко отличающихся от соответствующих кривых $R(\lambda)$ исходной опаловой матрицы (рис. 3.4.1). Подобный профиль характерен для резонанса Фано и как будет показано ниже, в нашем случае хорошо описывается формулой, которая аналогична формуле (1.3.6), ранее рассмотренной в параграфе 1.3:

$$I(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{(\varepsilon^2 + 1)(q^2 + 1)},$$
 (3.4.1)

где *є* – приведенная (нормированная) энергия (или частота) ЭМ волны, *q* – феноменологический параметр асимметрии формы линии, определяющий отношение вероятностей перехода в дискретное состояние и в непрерывный континуум.

Как известно, резонанс Фано возникает вследствие деструктивной интерференции двух колебательных процессов, в роли которых может выступать брэгговский дифракционный резонанс в ФК на фоне широкополосного рассеянного ЭМ излучения. В наших образцах *Ag / onan*



Рис. 3.4.3. Электронно-микроскопическое изображение плотной упаковки сфер из SiO₂ в матрице опала.

рассеяние света может, по-видимому, происходить на неоднородностях в виде тонких металлических нитей (дендритов), которые нередко проникают в твердый диэлектрик с серебряного анода при длительном высокотемпературном электролизе [159]. Наличие трехмерной системы взаимосвязанных пор в опаловой матрице способствует образованию дендритной фрактальной структуры и проводит к заметному повышению эффективности рассеяния света образцом нанокомпозита *Ag / опал,* полученного методом электротермодиффузии.

С целью проверки возможности аппроксимации экспериментально полученных зависимостей $R(\lambda)$ функцией (3.4.1), для соответствующих углов падения света θ на образец осуществлялось построение расчётных резонансных профилей. При этом определение параметра q проводилось на основе анализа оптических спектров, полученных в ходе эксперимента. Рассмотрим более подробно алгоритм определения параметра q.

Как видно из графика зависимости $I(\varepsilon)$ (рис. 3.4.4), функция (3.4.1) имеет в общем случае два экстремума – в точках A(-q, 0) и B(1/q, 1), положение которых определяется стандартными методами математического анализа. Отметим, что для q = 0 или $q \to \infty$, функция (3.4.1) имеет лишь один экстремум при $\varepsilon = 0$ (графики функции $I(\varepsilon)$ при различных значениях параметра q представлены на рис. 3.4.5).

Зная координаты точек А и В (рис. 3.4.4), легко показать, что прямая АВ пересекает график функции $I(\varepsilon)$ в точке $O(0, \frac{q^2}{1+q^2})$. При этом важно подчеркнуть, что отношение $\frac{AO}{OB} = q^2$ сохраняется неизменным независимо от выбора системы координат, в которой изображается резонансный профиль Фано. Это обстоятельство и положено в основу предлагаемого алгоритма определения величины q из экспериментальных оптических спектров, который состоит из следующих шагов:



Рис. 3.4.4. График функции $I(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{(\varepsilon^2 + 1)(q^2 + 1)}$, описывающей резонанс Фано.



Рис. 3.4.5. Нормированные резонансные профили, построенные по формуле Фано (3.4.1) при $q_1 = 0, q_2 = 0,5, q_3 = 1, q_4 \to \infty$.

1. Сглаживание экспериментального оптического спектра отражения $R(\varepsilon)$. При этом в качестве независимой переменной ε удобно выбрать отношение D/λ , где D – диаметр сфер опала.

2. Определение координат точек $A(\varepsilon_A, R_A)$ и $B(\varepsilon_B, R_B)$, в которых экспериментально найденная зависимость $R(\varepsilon)$ достигает минимума и максимума соответственно.

3. Составление уравнения прямой AB: $R = k\varepsilon + b$, (3.4.2)

где $k = \frac{R_B - R_A}{\varepsilon_B - \varepsilon_A}, b = \frac{\varepsilon_B R_A - \varepsilon_A R_B}{\varepsilon_B - \varepsilon_A}.$

4. Определение координат точки пересечения графика $R(\varepsilon)$ с прямой (3.4.2): $O(\varepsilon_0, R_0)$.

5. Вычисление феноменологического параметра асимметрии формы линии по формуле:

$$q = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon_0}} \tag{3.4.3}$$

При этом параметр q будет положительным, если $\varepsilon_B > \varepsilon_A$, и отрицательным, если $\varepsilon_B < \varepsilon_A$.

6. Проверка согласия теоретически ожидаемой зависимости с результатами эксперимента. Изменение масштабов по осям с целью совмещения экстремумов функций $I(\varepsilon)$ и $R(\varepsilon)$, построение их графиков.

Как показывает рисунок 3.4.6, форма экспериментальных кривых удовлетворительно описывается в рамках модельных представлений, основанных на теории Фано (во всяком случае, вблизи резонансной частоты). Из рисунка 3.4.6 видно также, что модуль феноменологического параметра асимметрии формы линии |q| уменьшается с ростом угла падения света θ , т.е. с уменьшением длины волны λ , на которую приходится максимум брэгговского отражения. Величина |q|, обратно пропорциональная вероятности перехода в непрерывный континуум, должна уменьшаться с ростом интенсивности рассеянного света, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна четвертой степени длины волны λ



Рис. 3.4.6. Нормированные экспериментальные оптические спектры отражения нанокомпозита Ag / *опал* (пунктир) и соответствующие резонансные профили, построенные по формуле Фано (сплошные линии), при различных углах падения света θ .



Рис. 3.4.7. Зависимость модуля феноменологического параметра асимметрии формы линии от длины волны, на которую приходится максимум брэгговского отражения (коэффициент корреляции прямой, проведенной через точки на графике, *r* = 0,85).

в соответствии с формулой Рэлея [160, 161]. Следовательно, в этом приближении следует ожидать зависимости вида $|q| \approx const \cdot \lambda^4$. Полученные нами результаты с учетом ошибок измерений в целом согласуются с этой моделью (рис. 3.4.7).

Таким образом, для нанокомпозиционного материала Ag / опал перестройка ФЭС носит качественный характер, чего не наблюдалось ранее для случая нанокомпозита *I* / опал. Обнаруженный для образца Ag / опал эффект уширения профиля спектра отражения даёт возможность практического применения подобных металло-диэлектрических структур для изготовления солнечных батарей и широкополосных оптических резонаторов с программируемыми свойствами. В последнем случае ширина, а также добротность оптического контура будут определяться расположением и концентрацией металлических частиц в ФК.

Выводы из главы 3

- Аналогично методу брэгговской спектроскопии, метод спектральной эллипсометрии позволяет определять положения фотонных энергетических зон в опале.
- 2. Диаметр сфер, а также эффективный показатель преломления (ПП) образцов опалов может быть определён на основе анализа угловой дисперсионной зависимости положений брэгговских резонансов.
- Для нанокомпозита *I / опал* экспериментально обнаружен сдвиг положения фотонной щели (ФЩ) в длинноволновую область спектра. Модификация фотонно-энергетической структуры (ФЭС) образца при этом не носит качественного характера.
- 4. Продемонстрирована возможность существенной перестройки ФЭС слоистых металло-диэлектрических плазмонно-фотонных гетерокристаллов на основе опалов относительно ФЭС исходного образца вследствие гибридизации электромагнитных мод поверхностных плазмон-поляритонов с собственными модами пассивного фотонного кристалла (ФК).
- Ад/опал 5. Для нанокомпозиционного материал высокой с концентрации серебра в образце экспериментально обнаружен сдвиг энергетического положения ФЩ в длинноволновую область спектра. Ярко выраженная асимметрия профиля резонансных отражения Ag полос В спектрах нанокомпозита / опал свидетельствует о существенной модификации его ФЭС и объяснена резонансом Фано, возникающим вследствие интерференции брэгговского дифракционного деструктивной резонанса в ФК и рассеянного на металлических ансамблях широкополосного электромагнитного (ЭМ) излучения.

Заключение

Основные результаты и выводы работы состоят в следующем:

- Проведено комплексное экспериментальное исследование оптических свойств фотонно-кристаллических структур методами эллипсометрии и брэгговской спектроскопии с угловым разрешением.
- 2. Установлено, что использование спектральной эллипсометрии для изучения оптических характеристик фотонных кристаллов на основе опалов дополняет при больших углах падения света стандартные методы, основанные на спектроскопии брэгговского отражения. Обнаружены корреляция спектральных зависимостей эллипсометрического параметра $\psi(\lambda)$ и спектров брэгговского отражения $R(\lambda)$, а также сдвиг максимумов в спектрах обоих типов в «синюю» область при увеличении угла падения.
- 3. Получен новый нанокомпозиционный материал I / опал на основе опаловой матрицы посредством адсорбции йода из паров и установлен рост эффективного показателя преломления этого нанокомпозита по сравнению с показателем преломления исходной опаловой матрицы.
- 4. Показано, что наружная поверхность тонких плёнок и многослойных систем (толщиной до 100 нм), покрывающих образец опала, сохраняет форму и пространственную периодичность, характерную для границы раздела между опаловыми глобулами и нанесенным на них слоем вещества.
- Нанесение связных металлических покрытий на поверхность опала вызывает перестройку фотонно-энергетической структуры образца вследствие гибридизации электромагнитных мод поверхностных плазмон-поляритонов с собственными модами фотонного кристалла.

- 6. Получен новый нанокомпозиционный материал Ag / опал путем введения серебра в матрицу опала методом электротермодиффузии.
- Предложено объяснение асимметричной формы широких полос, обнаруженных в спектрах брэгговского отражения нанокомпозита Ag / опал, на основе резонанса Фано.

В заключение выражаю глубокую признательность моему научному руководителю Соловьёву В.Г. за руководство работой и внимание, а также Вейсману В.Л. за помощь в изготовлении образцов нанокомпозитов и постоянную опеку.

Приношу искреннюю благодарность Ванину А.И., Ивановой М.С., Романову С.Г., Ханину С.Д, Цеме Г.С. за ценные советы и полезные обсуждения полученных в работе результатов; Лукину А.Е. за помощь в юстировке экспериментальной установки; Лобарёву Д.С. и Пучкову Н.И. – за помощь в выполнении математических расчётов, а также всем членам кафедры физики Псковского государственного университета за поддержку при выполнении работы.

Литература

1. Joannopoulos J.D., Johnson S. G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic crystals – molding the flow of light, Second Edition. – Princeton University press, 2008. – 286 p.

Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. – Springer, 2001. –
 223 p.

3. Photonic crystals: Advances in design, fabrication, and characterization /
Ed. by K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, and H. Föll. - Wiley-VCH, 2004.
- 354 p.

4. Knight J.C., Birks T.A., Russell P.St.J., Atkin D.M. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding // Opt. Lett. – 1996. – V. 21. – No. 19. – P. 1547-1549.

5. Скибина Ю.С., Тучин В.В., Белоглазов В.И., Штейнмайер Г., Бетге Й.Л., Веделль Р., Лангхофф Н. Фотонно-кристаллические волноводы в биомедицинских исследованиях (обзор) // Квантовая электроника – 2011. – Т. 41. – № 4. – С. 284 - 301.

6. Tandaechanurat A., Ishida S., Guimard D., Nomura M., Iwamoto S., Arakawa Y. Lasing oscillation in a three-dimensional photonic crystal nanocavity with a complete bandgap // Nature photonics. – 2010. – V. 5. – P. 91-94.

7. Lu Z., Murakowski J.A., Schuetz C.A., Shi S., Schneider G.J., Prather D.W. Three-Dimensional subwavelength imaging by a photonic-crystal flat lens using negative refraction at microwave frequencies // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – P. 53901 (1-4).

8. Baba T., Matsumoto T. Resolution of photonic crystal superprism // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – No. 13. – P. 2325-2327.

 9. Мерзликин А.М., Виноградов А.П., Иноуе М., Грановский А.Б.
 Эффект «суперпризмы» в однородном магнитофотонном кристалле // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 5. – С. 838-842. 10. Yariv A., Yeh P. Photonics: optical electronics in modern communications, Sixth Edition. – Oxford University press, 2007. – 848 p.

Самусев К.Б., Рыбин М.В., Самусев А.К., Лимонов М.Ф.
 Невидимость конечного диэлектрического цилиндра в условиях резонанса
 Фано // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 10. – С. 1941-1946.

12. Bozhevolnyi S.I., Erland J., K. Leosson K., Skovgaard P.M.W., Hvam J.M, Waveguiding in surface plasmon polariton band gap structures // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 86. – No. 14. – P. 3008-3011.

Romanov S.G., Korovin A., Regensburger A., Peschel U. Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – P. 2515 -2533.

14. Быков В.П. Спонтанное излучение в периодической структуре //
 ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – № 2. – С. 505-513.

15. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – No. 20. – P. 2059 – 2062.

16. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – No. 23. – P. 2486 – 2489.

Горелик В.С. Оптические и диэлектрические свойства наноструктурированных фотонных кристаллов, заполненных сегнетоэлектриками и металлами // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1252-1258.

 Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M. Existence of Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. 65. – P. 3152-3155.

19. Звездин А.К. Квантовая механика плененных фотонов. Оптические микрорезонаторы, волноводы, фотонные кристаллы // Природа. – 2004.–
 № 10. – С. 10-22.

20. Иванова М.С., Соловьев В.Г., Щесняк Г.Н. Моделирование фотонных кристаллов // Учебная физика. – 2009. – № 2. – С. 29-34.
21. Campbell M., Sharp D.N., Harrison M.T., Denning R.G., Turberfield A.J. Fabrication of photonic crystal for the visible spectrum by holographic lithography // Nature. -2000. - V.404. - P.53-56.

22. Chelnokov A., David S., Wang K., Marty F., Lourtioz J.-M. Fabrication of 2-D and 3-D Silicon Photonic Crystals by Deep Etching // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2002. – V. 8 – No. 4. – P. 919-927.

23. Noda S., Tomoda K., Yamamoto N., Chutinan A. Full threedimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelength // Science. – 2000. – V. 289. – P. 604-606.

24. Aoki K., Miyazaki H. T., Hirayama H., Inoshita K., Baba T., Sakoda K., Shinya N., Aoyagi Y. Microassembly of semiconductor three dimensional photonic crystal // Nat. Mater. – 2003. – V. 2. – P. 117-121.

25. Claeyssens F., Hasan E. A., Gaidukeviciute A., Achilleos D.S., Ranella A., Reinhardt C., Ovsianikov A., Shizhou X., Fotakis C., Vamvakaki M., Chichkov B. N., Farsari M. Three-dimensional biodegradable structures fabricated by two-photon polymerization // Langmuir. – 2009. – V. 25. – No. 5. – P. 3219-3223.

26. Bardosova M., Hodge P., Pach L., Pemble M.E., Smatko V., Tredgold R.H., Whitehead D. Synthetic opals made by the Langmuir-Blodgett method // Thin Solid Film. – 2003. – V. 437. – P. 276-279.

27. Reculusa S., Masse P., Ravaine S., Three-dimensional colloidal crystals with well-defined architecture // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 279. – P. 471-478.

28. Blanco A., Chomski E., Grabtchak S., Ibisate M., John S., Leonard S.W., Lopez C., Meseguer F., Miguez H., Mondia J.P., Ozin G.A., Toader O., van Driel H.M. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete threedimensional bandgap near 1.5 micrometres // Nature. - 2000. – V. 405. – P. 437-440.

29. Garcia-Santamaria F., Miyazaki H.T., Urquia A., Ibisate M., Belmonte M., Shinya N., Meseguer F., López C. Nanorobotic manipulation of

microspheres for on-chip diamond architectures // Adv. Mater. – 2002. – V. 14. – No. 16. – P. 1144 – 1147.

30. Chong H.M.H., De La Ruel R.M., O'Faolain L., Krauss T.F., Belabas N., Levenson A., Raineri F., Raj R., Sagnes I., Coquillat D., Astic M., Delaye P., Lalanne P., Frey R., Roosen G. 3D photonic crystals based on epitaxial III-V semiconductor structures for non-lenear optical interactions // Proc. of SPIE. – 2006. – V. 6182, 618211. – P. 1-6.

31. Шишкин И.И., Самусев К.Б., Рыбин М.В., Лимонов М.Ф., Кившарь Ю.С., Гайдукевийчуте А., Киян Р.В., Чичков Б.Н. Стеклообразная наноструктура, изготовленная методом лазерной нанолитографии // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 10. – С. 1852-1857.

32. Романова А.С., Коровин А.В., Романов С.Г. Влияние размерности на спектры гибридных плазмонно-фотонных кристаллов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 8. – С. 1612 - 1619.

33. Mazurenko D.A., Moroz A., Graf C.M., van Blaaderen A., Dijkhuias J.I., Threedimensional silica-gold core-shell photonic crystal: linear reflection and ultrafast nonlinear optical properties // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5450. – P. 569-577.

34. Le F., Brandl D.W., Urzhumov Y.A., Wang H., Kundu J., Halas N.J., Aizpurua J., Nordlander P. Metallic nanoparticle arrays: a common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption // ACS Nano. – 2008. – Vol. 2. – No. 4. – P. 707-718.

35. Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // Physical Review. – 1961. – V. 124. – P. 1866-1878.

36. Rybin M.V., Khanikaev A.B., Inoue M., Samusev K.B., Steel M.J., Yushin G., Limonov M.F. Fano Resonance between Mie and Bragg Scattering in Photonic Crystals // Physical Review Letters. – 2009. – V. 103. – P. 023901 (1–4). 37. Miroshnichenko A.E., Flach S., Kivshar Yu. S. Fano resonances in nanoscale structures // Reviews of Modern Physics. – 2010. – V. 82. – No. 3. – P. 2257-2298.

38. Rahmani M., Lukiyanchuk B., Ng B., Tavakkoli K.G., Liew Y.F., Hong M.H. Generation of pronounced Fano resonances and tuning of subwavelength spatial light distribution in plasmonic pentamers // Optics Express. -2011. - V. 19. - No. 6. -P. 4949-4956.

39. Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства гибридных "плазмон-экситонных" наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 6. – С. 1215–1219.

40. Joe Y.S., Satanin A.M., Kim C.S. Classical analogy of Fano resonances // Physica Scripta. – 2006. – V. 74. – P. 259–266.

41. Хайкин С.Э. Физические основы механики. – М.: Физматгиз, 1963. – 772 с. – С. 660–662.

42. Крауфорд Ф. Волны. Берклеевский курс физики. – Т. 3. – М.: Наука, 1976. – 528 с. – С. 118–121.

43. Kuypers F. Klassische Mechanik. – Wiley-VCH, 2003. – 665 S. – S. 43 - 44, 227 - 229, 435 - 436.

44. Агранович В.Ж., Лалов И.И. Эффекты сильного ангармонизма в спектрах оптических фононов и поляритонов // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 146. – Вып. 2. – С. 267 - 302.

45. Дмитриев А.П., Имамов Э.З., Яссиевич И.Н. Резонанс Фано эффекта увлечения электронов фотонами в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. – 1990. – Т. 24. – Вып. 12. – С. 2193 - 2197.

46. Алешкин В.Я., Антонов А.В., Гавриленко В.И., Гавриленко Л.В.,
Звонков Б.Н. Резонанс Фано в спектре примесной фотопроводимости InP,
легированного мелкими донорами // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50.
– Вып. 7. – С. 1162 - 1165.

47. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 480 с.

48. Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения / Пер. с англ.
Т.С. Нечаевой и Ю.В. Колесниченко; ред. С.С. Савинский. – М. - Ижевск:
НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. – 296 с.

49. Романов С.Г. Распространение света в неоднородных коллоидных фотонных кристаллах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – СПб., 2013. – 36 с.

50. Sanders J. V. Colour precious opal // Nature. – 1964. – V. 204. – No. 4964. – P. 1151 – 1153.

51. Минералогическая энциклопедия / Под. ред. К. Фрея. - Л.: Недра, 1985. – 512 с.

52. Шуман В. Мир камня. - Т.2.- М.: Мир, 1986. – 263 с.

53. Sanders J.V. Origin of precious opal // Nature. - 1966. - V. 209. - No. 5018. - P. 13-16.

54. Stöber W., Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26. – P. 62-69.

55. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987. – Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). – Вып. 693. – 184 с.

56. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.

57. Woodcock L.V. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures // Nature. – 1997. – V. 385. – P. 141-143.

58. Mau S.-C., Huse D.A. Stacking entropy of hard-sphere crystals // Phys. Rev. E. – 1999. – V. 59. – No. 4. – P. 4396-4401.

59. Барышев А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А, Лимонов М.Ф., Самусев А.Б., Усвят Д.Е. Брэгговская дифракция света в искусственных опалах // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 434 - 445.

60. Соловьёв В.Г. Экспериментальное исследование физических свойств регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами.

Диссертация на соискание учёной степени доктора физикоматематических наук. – СПб, 2005.

61. Gaskin A.J., Darragh P.J. US Patent, 3497, 367 (1970).

62. Bogush G.H., Zukoski C.F. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model // J. Colloid Interface Sci. – 1991. – V. 142. – No. 1. – P. 19-34.

63. Bailey J.K., Mecartney M.L. Formation of colloidal silica particles from alkoxides // Colloids Surf. – 1992. – V. 63. – P. 151-161.

64. Lee K., Look J.-L., Harris M.T., McCormick A.V. Assessing extreme models of the Stober synthesis using transients // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 194. – P. 78-88.

65. Boukari H., Lin J.S., Harris M.T. Small-angle X-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides: primary particles or not? // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 194. – P. 311-318.

66. Serdobintseva V.V., Danilyuk A.F., Kalinin D.V. Kinetics of the growth of supramolecular crystals in a suspension of monodispersed spherical silica particles // React. Kinet. Catal. Lett. -2000. - V.71. - No. 1. - P. 93-98.

67. Vlasov Y.A., Astratov V.N., Baryshev A.V., Kaplyanskii A.A., Karimov O.Z., Limonov M.F. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals // Phys. Rev. E. – 2000. – V.61. – No. 5. – P. 5784-5793.

68. Amos R.M., Rarity J.G., Tapster P.R., Shepherd T.J., Kitson S.C. Fabrication of large-area face-centred-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment // Phys. Rev. E. – 2000. – V.61. – No. 3. – P. 2929-2935.

69. Van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization // Nature. – 1997. – V. 385. – P. 321-324.

70. Park S.H., Qin D., Xia Y. Crystallisation of mesoscale particles over large areas // Adv. Mater. – 1998. – V. 10. – No. 13. – P. 1028 – 1032.

71. Im S. H., Lim Y.T., Suh D.J., Park O.O. Three-dimensional selfassembly of colloids at a water-air interface: a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals // Adv. Mater. – 2002. – V. 14. – No. 19. – P. 1367-1369.

72. Jiang P., Berton J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness // Chem. Mater. – 1999. – V. 11. – No. 8. – P. 2132-2140.

73. Wei H., Meng L., Jun Y., Norris D.J. Quantifying stacking faults and vacancies in thin convectively assembled colloidal crystals // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 241913-241915.

74. Goodwin J.W., Hearn J., Ho C.C., Ottewill R.H. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene lattices. III. Preparation without added surface active agents // Colloid @ Polymer Sci. - 1974. - V. 252. - P. 464-471.

75. Khunsin W., Kocher G., Romanov S.G., Sotomayor Torres C.M. Quantitative analysis of lattice ordering in thin film opal-based photonic crystals // Adv. Func. Mater. – 2008. – V. 18. – P. 2471-2479.

76. Khunsin W., Amann A., Kocher-Oberlehner G., Romanov S.G., Pullteap S., Seat H.C., O'Reilly E.P., Zentel R., Sotomayor Torres C.M. Noise-assisted crystallization of opal films // Adv. Func. Mater. – 2012. – V. 22. – P. 1812-1821.

77. Khunsin W., Romanov S.G., Sotomayor Torres C.M. // Rotational symmetry of transmission patterns and ordering of opal photonic crystals // Journal of nonlinear optical physics & materials (JNOPM). – 2008. – V. 17. – No. 8. – P. 97-104.

78. Самусев К.Б., Юшин Г.Н., Рыбин М.В., Лимонов М.Ф. Структурные данные синтетических опалов: статистический анализ данных электронной микроскопии // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50. – № 7. – С. 1230 - 1236.

79. Tkal' V.A., Voronin N.A., Solov'ev V.G., Alekseeva N.O., Pan'kova S.V., Yanikov M.V. Wavelet processing of nano-composite images

obtained by scanning tunnel and electron microscopes // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – No. 14. – P. 119-121.

80. Богомолов В.Н., Парфеньева Л.С., Прокофьев А.В., Смирнов И.А., Самойлович С.М., Ежовский А., Муха Я., Мисерек Х. Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезёма (опалов) // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 3411 - 3418.

81. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // Il Nuovo Cimento. – 1995. – V. 17D. - No. 11 - 12. – P. 1349 – 1354.

82. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Овченков Е.А., Кокшаров Ю.А.,
Юрков Г.Ю. Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц //
Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 6. – С. 1053 - 1058.

83. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В., Масалов В.М., Толмачёв А.В., Benalloul P., Barthou S., Maitre A. Изменение времени затухания люминесценции нанокристаллов Lu₂O₃: Eu, внедрённых в искусственный опал // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 12. – С. 2349 - 2355.

84. Рыбин М.В., Самусев К.Б., Лимонов М.Ф. Экспериментальное исследование фотонной зонной структуры синтетических опалов в условиях низкого диэлектрического контраста // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 12. – С. 2174-2183.

85. Богомолов В.Н., Голубев В.Г., Картенко Н.Ф., Курдюков Д.А., Певцов А.Б., Прокофьев А.В., Ратников В.В., Феоктистов Н.А., Шаренкова Н.В. Получение регулярных трёхмерных (3М) решёток кремниевых кластеров субмикронных размеров в матрице SiO₂ (опале) // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т.24. – № 8. – С. 90 - 95. 86. Gorelik V.S., Zlobina L.I., Karavanskii V.A., Troitskii O.A., Chanieva R.I. Visible reflection spectra on synthetic opal infiltrated with gold nanoparticles // Inorganic materials. -2010. - V.46. - No.8. - P.862 - 865.

87. Gorelik V.S., Zlobina L.I., Troitskii O.A., Chanieva R.I. Emission spectra of silver-infiltrated opal photonic crystals under excitation through optical fibers // Inorganic materials. -2009. - V.45. - No.7. - P.785 - 790.

88. Gorelik V.S., Voinov Yu.P., Emel'chenko G.A., Masalov V.M. Optical properties of a carbon-zirconia quantum-dot photonic crystal // Inorganic materials. – 2010. – V. 46. – No. 5. – P. 505 - 510.

89. Emelchenko G.A., Gruzintsev A.N., Masalov V.V., Samarov E.N., Bazhenov A.V., Yakimov E.E. Zn-O infiltrated opal: influence of the stop-zone on the UV spontaneous emission // J. Opt. A: Pure App. Opt. – 2005. – No. 7. – P. S213- S218.

90. Алиев Г.Н., Голубев В.Г., Дукин А.А., Курдюков Д.А., Медведев А.В., Певцов А.Б., Сорокин Л.М., Хатчисон Дж. Структурные, фотонно-кристаллические и люминесцентные свойства композита опалэрбий // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44. – № 12. - С. 2125 - 2032.

91. Долганов П.В., Масалов В.М., Сухинина Н.С., Долганов В.К., Емельченко Г.А. Инвертированный опал на основе полимерного наполнителя и трансформация его оптических характеристик // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – № 4. – С. 717 - 721.

92. Wijnhoven J.E.G.J., Bechger L., Vos W.L. Fabrication and Characterization of large macroporous photonic crystals in titania // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – P. 4486-4499.

93. Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М., Абросимова Г.Е., Емельченко Г.А. Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1212 - 1215.

94. Масалов В.М., Штейнман Э.А., Терещенко А.Н., Кудренко Е.А., Баженов А.В., Ковальчук М.А., Ходос И.И., Емельченко Г.А. Влияние

высокотемпературной обработки на структуру и эмиссионные свойства опала, легированного эрбием // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 1091 - 1096.

95. Zhao Y., Wostyn K., de Schaetzen G., Clays K., Hellemans L., Persoons A., Szekeres M., Schoonheydt R.A. The fabrication of photonic band gap materials with a two-dimensional defect // Appl. Phys. Lett. -2003. - V. 82.- No. 21. - P. 3764 - 3766.

96. Wostyn K., Zhao Y., de Schaetzen G., Hellemans L., Matsuda N., Clays K., Persoons A. Insertion of a two-dimensional cavity into a selfassembled colloidal crystal // Langmuir. – 2003. – V. 19. – No. 10. – P. 4465 – 4468.

97. Jiang P., Ostojic G.N., Narat R., Mittleman D.M., Colvin V.L. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers // Advanced Materials. -2001. - V. 13. - No. 6. - P. 389 - 393.

98. Ding B., Bardosova M., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G. Broadband omnidirectional diversion of light in hybrid plasmonic-photonic heterocrystals // Adv. Func. Mat. – 2011. – V. 21. – P. 4182-4192.

99. Романов С.Г. Распространение света в неоднородных коллоидных кристаллах. Диссертация на соискание учёной степени доктора физикоматематических наук. – СПб, 2013.

100. Maxwell Garnett J. C. Colours in metal glasses and in metallic films // Phylos. Trans. Roy. Soc. London. - 1904. - V. 203. - P.385 - 420.

101. Maxwell Garnett J. C. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions // Phylos. Trans. Roy. Soc. London. - 1906. - V. 205 – P. 237 - 288.

102. Богородицкий Н.Г., Волокобинский Ю.М., Воробьёв А.А., Тареев Б.М. Теория диэлектриков. – М.-Л.: Энергия, 1965. – 344 с.

Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. – М.:
 Высшая школа, 1977. – 448 с.

104. Баженов А.В., Горбунов А.В., Алдушин К.А., Маслов В.М., Емельченко Г.А. Оптические свойства плёнок из плотноупакованных SiO₂сфер // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – № 6. – С. 1026-1031.

105. Барышев А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А., Лимонов М.Ф., Скворцов А.П. Спектроскопия запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. – № 7. – С. 1291-1299.

106. Кособукин В.А. К теории дифракции света в фотонных кристаллах с учётом межслоевой неупорядоченности // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47. – № 11. – С. 1954-1963.

107. Кавтрева О.А., Анкудинов А.В., Баженова А.Г., Кумзеров Ю.А., Лимонов М.Ф., Самусев К.Б., Селькин А.В. Оптическая характеризация натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 4. – С. 674-680.

108. Рыбин М.В., Самусев К.Б., Лимонов М.Ф. Об уширении полос в спектре пропускания синтетических опалов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 3. – С. 421-430.

109. Мороз А.В., Лимонов М.Ф., Рыбин М.В., Самусев К.Б. Многоволновая брэгговская дифракция в низкоконтрастных фотонных кристаллах на основе синтетических опалов // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – № 6. – С. 1045-1052.

110. Astratov V.N., Adawi A.M., Fricker S., Skolnick M.S., Whittaker D.M., Pusey P.N. Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – No. 16. – P. 165215 (1-13).

111. Лукин А.Е., Яников М.В., Соловьев В.Г. Экспериментальная установка для изучения спектров отражения и пропускания фотонных кристаллов на основе опалов // Труды Псковского политехнического института. Естествознание и математика. – Псков: Изд-во ППИ, 2006. – №10.1. – С. 20-23. 112. Лукин А.Е., Соловьев В.Г., Яников М.В. Установка для экспериментального исследования спектров отражения и пропускания фотонных кристаллов на основе опалов в вузовской физической лаборатории // Физика в школе и вузе: Международный сборник научных статей. – Вып. 4. – СПб, 2006. – С. 113-116.

113. Яников М.В., Романов С.Г., Соловьев В.Г. Изучение оптических свойств фотонных кристаллов и основ наноплазмоники в университетском курсе физики // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2013. – Вып. 2. – С. 205-213.

114. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкоплёночных структур с субнанометровым разрешением // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – № 3-4. – С. 72-84.

115. Горшков М.М. Эллипсометрия. – М.: Сов. радио, 1974. – 200 с.

116. Плеханов А.И., Чубаков В.П., Чубаков П.А. Поляризационная анизотропия монокристаллических плёнок опала // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – № 6. – С. 1081-1087.

117. Романов С.Г. Анизотропия распространения света в тонких плёнках опалов // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49. – № 3. – С. 512 - 522.

118. Баженова А.Г., Селькин А.В., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н. Поляризационное подавление брэгговских рефлексов при отражении света от фотонных кристаллов // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49. – № 11. – С. 2010 - 2021.

119. Романов С.Г., Bardosova М. Поляризационная анизотропия оптического пропускания в опалах и Лэнгмюр–Блоджетт-кристаллах // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 495 - 504. 120. Романов С.Г. Особенности поляризационной анизотропии в оптическом отражении и пропускании коллоидных фотонных кристаллов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 788 - 798.

121. Ahles M., Ruhl T., Hellmann G.P., Winkler H., Schmechel R., Heinz von Seggern. Spectroscopic ellipsometry on opaline photonic crystals // Optics Communications. – 2005. – V. 246. – P. 1–7.

122. Reza A., Balevicius Z., Vaisnoras R., Babonas G.J., Ramanavicius A. Studies of optical anisotropy in opals by normal incidence ellipsometry // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – P. 2641–2644.

123. Alexeeva N., Cema G., Lukin A., Pan'kova S., Romanov S., Solovyev V., Veisman V., Yanikov M. Experimental investigation of self-assembled opal structures by atomic force microscopy, spectroscopic ellipsometry and reflectometry // Journal of Self-Assembly and Molecular Electronics. -2013. - V. 1. - No. 2. - P. 209-222.

124. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьев В.Г., Цема Г.С. Получение и экспериментальное исследование оптических свойств наноструктурированного йода в пористой матрице опала // Вестник Псковского государственного университета. Серия "Естественные и физико-математические науки". – 2013. – Вып. 3. – С. 165-169.

125. Wijnhoven J.E.G.J., Zevenhuizen S.J.M., Hendriks M.A., Vanmaekelbergh D., Kelly J.J., Vos W.L. Electrochemical assembly of ordered macropores in gold // Advanced Materials. – 2000. – V. 12. – No. 12. – P. 888-890.

126. Cheng-Yu Kuo, Shih-Yuan Lua. Opaline metallic photonic crystals possessing complete photonic band gaps in optical regime // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – P. 121919 (1-4).

127. Wenjiang Li, Fei Xie, Tan Sun, Yufeng Liao. Fabrication of gold/silica composite artificial opal by a multiple-step electroplating process // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2008. – V. 3. – P. 269-274.

128. Pérez N., Olaizola S.M. Fabrication of 2D silver nanostructures from a polystyrene opal // Nanophotonic Materials III, edited by Zeno Gaburro, Stefano Cabrini. – Proceedings of SPIE. – V. 6321. – P. 63210Q (1-9).

129. Dengteng Gea, Lili Yang, Yao Li, Jiupeng Zhao, Xue Li, Huijie Zhaod. Reflective behavior of strong absorption metallic photonic crystals // Synthetic Metals. – 2011. – V. 161. – P. 235–240.

130. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 124. – № 1. – С. 171 – 182.

131. Вейсман В.Л., Иванова М.С., Прохоренко М.М., Соловьев В. Г., Трифонов С.В., Гербредер В. И., Огурцов А. С. Оптические свойства нанокомпозитов I / NaA // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2013. – Вып. 2. – С. 189–193.

132. Ye J. T., Tang Z. K., Siu G. G. Optical characterizations of iodine molecular wires formed inside the one-dimensional channels of an AlPO4-5 single crystal // Applied Physics Letters. 2006. V. 88. P. 073114 (1–3).

133. Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьев В.Г. Экспериментальное исследование электрофизических свойств микрообразцов нанокомпозитов I/AFI // Нанотехника. – 2011. – № 2 (26). – С. 78–82.

134. Трифонов С.В. Электрофизические свойства матричных нанокомпозитов на основе синтетических цеолитоподобных алюмофосфатов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – СПб., 2011. – 16 с.

135. Alekseeva N., Cema G., Podorozhkin D., Solovyev V., Trifonov S., Veisman V. Physical properties of self-assembled porous alumina structures filled with iodine // Journal of Self-Assembly and Molecular Electronics. – 2014. – Vol. 2. – P. 27–40.

136. Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлёв В.В.,
Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А.
Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. – 1993.
– Т. 38. – № 3. – С. 111–120.

137. Кумзеров Ю.А., Соловьев В.Г., Ханин С.Д. Физика регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурироваными неорганическими и органическими веществами. – Псков: ПГПУ, 2009. – 288 с.

138. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование поверхностных свойств металлодиэлектрических наноструктур на основе опалов // Нанотехника. – 2012. – № 3. – С. 23-26.

139. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Гребнева Л.В., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование поверхности опалов, покрытых тонкой пленкой алюминия // Вестник Псковского государственного университета. Серия "Естественные и физико-математические науки". – 2012. – Вып. 1. – С. 176-181.

140. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование морфологии наноразмерных металлических покрытий на поверхности опалов // Нанотехника. – 2013. – № 4. – С. 77.

141. Балабинская А.С., Вейсман В.Л., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Применение массивных образцов и плёнок опалов в технологии создания наноструктур с фотонно-кристаллическими свойствами // "Нанотехнологии-производству – 2006": Труды Международной научно-практической конференции, 29-30 ноября 2006 г., Фрязино. – М.: "Янус-К", 2006. – С. 82-85.

142. Вейсман В.Л., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Спектры отражения и пропускания массивных образцов и пленок опалов // «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: Труды IX Международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2007. – С. 217.

143. Ванин А.И., Вейсман В.Л., Гращенков С.И., Иванова М.С., Марков B.H., Панькова C.B., Соловьёв В.Г., Трифонов C.B., Филиппов Д.А., Яников M.B. Экспериментальное исследование физических свойств регулярных матричных композитов c наноструктурированными неорганическими веществами // Труды IV Всероссийской научной конференции молодых учёных и сотрудников. -Т. 2. – Секции "Физика и астрономия", "Математика, механика и информатика". – Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – С.21-23.

144. Соловьев В.Г., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Гращенков С.И., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Трифонов С.В., Яников М.В., Балабинская А.С., Бондаренко И.К., Ганго С.Е., Иванова Е.Н., Лукин А.Е. Изучение физических свойств нанокомпозиционных материалов на основе регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов // Вестник Псковского государственного педагогического университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – Псков: ПГПУ, 2007. – Вып. 2. – С. 119-127.

145. Балабинская А.С., Иванова М.С., Лукин А.Е., Соловьев В.Г., Яников М.В. Оптические спектры массивных образцов и пленок опалов // Материалы международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. – С. 126-127.

146. Ванин А.И., Вейсман В.Л., Гращенков С.И., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Трифонов С.В., Филиппов Д.А., Яников М.В. Изучение физических характеристик наноструктурированных материалов на основе регулярных пористых силикатов, алюмосиликатов и алюмофосфатов // ХХ Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. – СПб: ИХС РАН, 2007. – С. 25-26.

147. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Марков В.Н., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Ткаль В.А., Яников М.В. Получение и обработка СТМ – изображений нанокомпозитов на основе опалов // "Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии)": Сборник материалов и программа Второй международной научной школы-семинара, 1-5 сентября 2008 г., Великий Новгород, 2008. – С. 53-54.

148. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Лукин А.Е., Марков В.Н., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Ткаль В.А., Яников М.В. Исследование нанокомпозитов на основе опалов с помощью комплекса нанотехнологического оборудования «Умка» // Нанотехника. – 2008. – № 4 (16). – С. 9–11.

149. Годунова И.В., Яников М.В. Исследование особенностей процесса роста фотонно-кристаллических структур на основе опаловых матриц методом брэгговского отражения // Конференция (школа-семинар) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика. СПб», 29-30 октября 2009 г.: Тезисы докладов. – СПб: Издательство Политехнического университета, 2009. – 122 с. – С. 7-8.

150. Соловьев В.Г., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Иванова М.С., Панькова С.В., Трифонов С.В., Яников М.В. Изучение физических свойств преподавание нанокомпозитов И основ физики наноструктур И нанотехнологий Псковском государственном педагогическом В университете // Первая международная конференция «Образование в сфере нанотехнологий: Современные проблемы и перспективы». – М.: ЗАО «НТ-МДТ», 2010. – 178 с. – С. 162-163.

151. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Исследование фотонно-кристаллических структур и нанокомпозитов на основе опалов в лабораторном практикуме по экспериментальной физике вуза // Современный физический практикум: Материалы XI международной учебно-методической конференции. – Минск: Изд. центр БГУ, 2010. – С. 124-125.

152. Дашина А.Ю., Иванова М.С., Соловьёв В.Г., Ханин С.Д., Яников М.В. Элементы физики низкоразмерных систем в подготовке педагогических кадров // Физическое образование в вузах. – 2009. – Т. 15. – № 4. – С. 30-38.

153. Вейсман В.Л, Михайлов А.Г., Соловьёв В.Г., Трифонов С.В., Яников М.В. Электропроводность диэлектрических опаловых матриц // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы XII Международной конференции. – Т. 1. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С. 54-57.

154. Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Годунова И.В., Панькова С.В., Соловьёв В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование фотоннокристаллических наноструктур на основе диэлектрических матриц опалов методами брэгговского отражения и атомно-силовой микроскопии в вузовской физической лаборатории // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы XII Международной конференции. – Т. 2. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С. 350 – 353.

155. Romanov S.G., Solovyev V.G., Ploss D., Peschel U. Non-invasive management of photonic crystal resonances // Abstracts of the 4th International Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials, 3-6 January 2013. – Seefeld, Austria. – P. 26.

156. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Лукин А.Е., Романов С.Г., Соловьев В.Г., Гербредер В.И., Огурцов А.С. Экспериментальное исследование физических свойств наночастиц серебра, введенных методом электротермодиффузии в пористую матрицу опала // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». – 2014. – Вып. 5. – С. 196–203.

157. Яников М.В., Вейсман В.Л., Романов С.Г., Соловьёв В.Г. Экспериментальное изучение резонанса Фано в университетском курсе физики // Проблемы учебного физического эксперимента: Сборник научных трудов. – Вып. 25. – М.: ИСМО РАО, 2015. – С. 96–98.

158. Veisman V.L., Romanov S.G., Solovyev V.G., Yanikov M.V. Optical properties of nanostructured silver, embedded by electro-thermo-diffusion in opal photonic crystal // Environment. Technology. Resources: Proceedings of the 10^{th} International Scientific and Practical Conference. – Rezekne, Latvia, 2015. – V. 1. – P. 230-231.

159. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 222 с.

160. Поль Р. В. Оптика и атомная физика. – М.: Наука, 1966. – 552 с.

161. Ландсберг Г. С. Оптика. – М.: Наука, 1976. – 928 с.