

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования "Южно-Уральский
государственный университет"

На правах рукописи

ГЕРАСИМОВ Александр Михайлович

**МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОТРОПНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Ю.В.Микляев

Челябинск 2014

Оглавление

Введение	5
1 Структура и свойства фотонных кристаллов. Обзор литературы.	27
1.1 История создания и свойства фотонных кристаллов	28
1.2 Методы изготовления фотонных кристаллов	32
1.2.1 Методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов	32
1.2.2 Методы травления	33
1.2.3 Голографические методы	34
2 Модификация оптических свойств фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов.	37
2.1 Нанокompозитные материалы: управление свойствами изотропных сред. Обзор литературы.	38
2.2 Модели расчета эффективного показателя преломления нанокompозитных материалов	48
2.2.1 Пределы Винера	49
2.2.2 Модели Максвелла-Гарнетта и Бруггемана	50
2.3 Разработка метода синтеза суспензий наночастиц диоксида титана	52
2.4 Исследование оптических свойств суспензий	59

2.5	Модификация оптических свойств фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов	64
2.5.1	Синтез нанокompозитного материала из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана	64
2.5.2	Исследование оптических свойств нанокompозитного материала фоторезист/наночастицы	67
2.5.3	Исследование влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии	73
2.5.4	Управляемое увеличение рассеяния в композитном материале	81
3	Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.	88
3.1	Генерация второй гармоники в изотропных средах. Генерация второй гармоники в фотонных кристаллах. Обзор литературы. .	89
3.2	Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала	99
3.2.1	Метод конечных разностей во временной области	99
3.2.2	Решение модельных задач методом конечных разностей во временной области	103
3.2.3	Формирования $\chi^{(2)}$ решеток в одномерном фотонном кристалле	111
3.2.4	Расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала	115
	Заключение	120
	Литература	125

Введение

Современное развитие техники и технологий выдвигает новые требования к свойствам материалов. Достижения фундаментальной науки позволяют не только удовлетворить эти требования, но и дают возможность изготовления и использования материалов с уникальными свойствами, которые определяют новые направления развития техники.

К таким достижениям фундаментальной науки относятся фотонные кристаллы, представляющие собой субмикронные периодические диэлектрические структуры. Эти структуры обладают уникальными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами и могут найти применение в электронике и нанофотонике. Одним из перспективных применений фотонных кристаллов является создание на их основе оптических компьютеров.

К настоящему времени известно несколько методов изготовления трех-двух- и одномерных структур [1–5], которые позволили получить фотонные кристаллы для инфракрасной области спектра. Одним из методов, который позволяет получать бездефектные периодические фотонные структуры, является метод интерференционной литографии [6]. Для изготовления фотонных структур этим методом необходимы фоточувствительные материалы, показатель преломления которых в настоящее время не превышает 1,7.

Проведенные исследования показывают, что для изготовления фотонных

структур с запрещенной зоной в видимой области спектра необходимы материалы, показатель преломления которых в видимой области спектра превышает величину 1,9 [7]. Одно из возможных решений проблемы создания фотонных кристаллов с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра – модификация оптических свойств фоточувствительных материалов, а именно, повышение их показателя преломления с сохранением оптической прозрачности и фоточувствительности.

Как указывалось выше, фотонные структуры обладают и уникальными нелинейно-оптическими свойствами, связанными с существованием зонной структуры и возможностью управления групповой скоростью электромагнитных волн, в частности за счет приближения групповой скорости к нулю на краях запрещенной зоны. Фоточувствительные материалы, используемые для создания фотонных кристаллов являются изотропными, что затрудняет их использование для нелинейно-оптических преобразований. В связи с этим возникает вопрос, возможно ли динамическое изменение нелинейно-оптических свойств кристалла, позволяющие, например, осуществлять преобразование частоты излучения, распространяющегося в фотонном кристалле.

Все вышесказанное определяет актуальность проводимых исследований, **цель** которых:

Исследование возможности управления оптическими (статическими и динамическими) свойствами изотропных сред для фотонных кристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка методики изготовления суспензий с заданным показателем преломления;

2. Разработка методики изготовления и исследование оптических свойств композитного материала фоторезист-наночастицы для фотонных кристаллов;
3. Исследование влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии;
4. Моделирование динамического изменения нелинейно-оптических свойств одномерного фотонного кристалла из изотропного материала;
5. Моделирование генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала.

Научная новизна работы:

1. Предложена и экспериментально реализована методика создания суспензий наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне. Впервые показано, что облучение суспензий диоксида титана светом ультрафиолетового диапазона в сочетании с ультразвуковым диспергированием приводит к улучшению монодисперсности, снижению среднего размера наночастиц в суспензии и многократному увеличению стабильности суспензии во времени.

2. Предложена и экспериментально реализована методика создания нанокомпозитного материала из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана на основе ранее приготовленных суспензий наночастиц. Впервые осуществлено увеличение показателя преломления фоторезиста SU-8 со значения 1,59 до значения 1,93 на длине волны 632,8 нм с сохранением оптической прозрачности и фоточувствительных свойств фоторезиста. Впервые продемонстрировано явление обратимого увеличения рассеяния в композитном материале фото-

резист/наночастицы диоксида титана при понижении температуры композитного материала от температуры запекания (90°C) до комнатной температуры (23°C) при использовании дополнительного адгезионного слоя фоторезиста в процессе изготовления образцов композитного материала.

3. В результате исследования влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии был предложен механизм и математическая модель пороговой полимеризации фоторезиста SU-8, отличный от традиционных. Впервые показано, что пороговая доза полимеризации при больших интенсивностях зависит от времени экспонирования нелинейно, аналогично при больших временах экспонирования пороговая доза полимеризации зависит от интенсивности нелинейно. Впервые показано, что при постоянном произведении интенсивности на время экспонирования доза излучения, получаемая фоторезистом, зависит от времени экспонирования и почти не зависит от интенсивности.

4. Предложена и численно реализована методика динамического изменения нелинейно-оптических свойств одномерного фотонного кристалла из изотропного материала. Продемонстрирована возможность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала с максимальной эффективностью 0,22% для длины волны 1226 нм. Продемонстрирована возможность генерации третьей и высших гармоник гармоник в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала.

Научная ценность и практическая значимость полученных результатов:

1. Увеличение монодисперсности и уменьшение среднего размера наночастиц в суспензии при облучении ее ультрафиолетом позволяет говорить о том,

что найден новый подход к созданию устойчивых суспензий за счет электростатического отталкивания, полученного в результате появления положительного заряда у наночастиц.

Использование ультрафиолета для стабилизации суспензий наночастиц можно применять для любых наночастиц, способных к внутреннему фотоэффекту в указанном диапазоне спектра. Возможно использование лазерного излучения для увеличения стабильности суспензий в зависимости от характера спектра поглощения наночастиц и их чувствительности к разным диапазонам длин волн.

2. В результате сочетания физических свойств фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана можно создавать оптически прозрачный композитный материал с экстремально высоким содержанием наночастиц (до 38 об.%).

Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 до порогового значения 1,9 в видимой области спектра в сочетании с исследованной возможностью синтеза трехмерных периодических структур из данного фоторезиста может позволить решить задачу синтеза трехмерных фотонных кристаллов с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра. Адаптирование методик синтеза композитных материалов, описанных в настоящей работе, может применяться при создании других метаматериалов и расширить области их применения.

Описанное явление переключения рассеяния в композитном материале перспективно с точки зрения его применения для создания оптических диффузоров для принудительного рассеяния света и нарушения его когерентности.

3. Выявленные закономерности пороговой полимеризации фоторезиста

позволяют в значительной степени варьировать подходы по решению экспериментальных задач, связанными с использованием фоторезиста SU-8. Нелинейная зависимость пороговой дозы полимеризации от времени экспонирования и интенсивности излучения позволят развить новые подходы по объяснению процессов, протекающих в фоторезисте.

Предложенная математическая модель пороговой полимеризации фоторезиста может позволить более точно планировать эксперимент по созданию трехмерных периодических структур методом интерференционной литографии и анализировать его результаты.

4. Принципиальная возможность использования одномерных фотонных кристаллов из изотропного материала для генерации второй и высших гармоник может способствовать развитию этой области науки как в фундаментальном, так и прикладном смысле.

Принцип генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах из изотропного материала позволит удешевить создание устройств для генерации лазерного излучения новых длин волн, для которых не существует кристаллических активных сред способных к генерации первой гармоники на этих длинах волн, что, в свою очередь, скажется на развитии технологий изготовления одномерных фотонных кристаллов.

Используемые методы исследований

Для решения сформулированных задач в работе использовался комплексный подход, сочетающий собственные разработанные методики, а также известные экспериментальные методы и методы компьютерного моделирования:

- Для создания устойчивых суспензий наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне использовалась методика, разработанная

в настоящей работе, включающая в себя методику стабилизации наночастиц диоксида титана для метилэтилкетона.

- Для расчета изменения показателя преломления суспензий использовались подходы Максвелла-Гарнетта и Бруггемана.
- Для определения монодисперсности наночастиц в суспензии использовался метод измерения динамического рассеяния света в суспензии.
- Для создания нанокompозитного материала фоторезист/наночастицы использовалась собственная разработанная методика.
- Для создания трехмерных периодических структур (фотонных кристаллов) использовался метод интерференционной литографии.
- Для моделирования генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле использовался метод конечных разностей во временной области и программный пакет МЕЕР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Облучение суспензий диоксида титана в воде, метилэтилкетоне и этаноле излучением ультрафиолетового диапазона в течении 4 часов в совокупности с ультразвуковым диспергированием приводит к уменьшению агрегации наночастиц, повышению оптической однородности суспензий и снижению среднего размера наночастиц.
2. Допирование фоторезиста SU-8 наночастицами диоксида титана в концентрации 38 об.% приводит к увеличению показателя преломления фоторезиста SU-8 со значения 1,59 до значения 1,93 на длине волны 632 нм.

Рассчитанное по модели Бруггемана значение показателя преломления для выбранной концентрации наночастиц диоксида титана для длины волны 632 нм составляет 1,97.

3. При варьировании времени экспонирования и мощности пучка гелий-кадмиевого лазера в методе интерференционной литографии пороговая доза полимеризации линейно зависит от времени экспонирования в диапазоне 2-8 минут, при мощности пучка 15 мВт и нелинейно зависит от мощности пучка в диапазоне значений 1-15 мВт, при времени экспонирования 4 минуты. Доказано, что порог полимеризации фоторезиста SU-8 изменяется при сохранении произведения экспонирования мощности пучка на время экспонирования при изменении времени экспонирования в пределах 1-23 минуты и мощности пучка в пределах 1-15 мВт.
4. Моделирование генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала показало, что для периодической структуры стекло-воздух с толщиной воздушных и стеклянных промежутков 266 и 177 нм обнаружена генерация второй гармоники с эффективностью $0,62 \times 10^{-7}$ на длине волны 1,226 мкм, с эффективностью $0,22 \times 10^{-2}$ на длине волны 1,226 мкм, с эффективностью $0,32 \times 10^{-4}$ на длине волны 1,246 мкм, и с эффективностью $0,76 \times 10^{-5}$ на длине волны 1,246 мкм. Обнаружена генерация третьей гармоники с эффективностью $1,3 \times 10^{-6}$ на длине волны 1,226 мкм.

Степень достоверности научных положений и других полученных результатов:

1. В пользу достоверности **I** защищаемого положения свидетельствует то,

что измерение динамического рассеяния света показало, что суспензии, подвергнувшиеся дополнительному облучению ультрафиолетом, являются более монодисперсными по сравнению с необлученными, а средний размер наночастиц в облученной суспензии существенно меньше аналогичного параметра необлученной суспензии. В содержательной части второй главы приведены все необходимые данные по данному исследованию.

2. Достоверность **II** защищаемого положения подтверждается тем, что показатель преломления композитного материала, измеренный по углу Брюстера, составил величину $1,92 \pm 0,001$ для длины волны 632 нм, при показателе преломления на чистого фоторезиста измеренного тем же методом $1,59 \pm 0,001$ на длине волны 632 нм. При расчете показателя преломления композитного материала по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана его значение составило 1,97.

3. Достоверность **III** защищаемого положения подтверждается непосредственными измерениями размеров заподимеризованной области по фотографиям, полученным на электронном микроскопе.

4. В пользу достоверности **IV** защищаемого положения говорит тот факт, что метод моделирования оптических свойств с помощью программной среды МЕЕР проверен на простейших модельных задачах, результат которых можно предсказать со 100% вероятностью.

Личный вклад автора:

Большинство полученных результатов получено лично автором. Личный вклад состоит в участии в постановке задачи, разработке моделей, программы расчета и комплекса программ, получение всех теоретических результатов, создании экспериментальных установок и проведении эксперимента, анализе

и интерпретации полученных результатов, формулировки основных научных выводов. Вклад основных соавторов заключается в постановке задачи, совместном проведении отдельных экспериментов и обсуждении результатов исследований (Н.Д. Кундикова, Ю.В. Микляев), разработке программного кода (М.В. Терпугов, Д.Г. Пихуля), совместном проведении отдельных экспериментов, обсуждении и интерпретации некоторых результатов (Д.С. Исаков).

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 4 статьи в сборниках трудов международных конференций.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы докладывались:

- на VI Международном оптическом конгрессе «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, 2010);
- на Международной научно-практической конференции «Оптика неоднородных структур 2011» (Могилев, 2011);
- на VII Международной конференций молодых ученых и специалистов «Оптика - 2011» (Санкт-Петербург, 2011);
- на «IV Региональной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ» (Челябинск, 2012);
- на VII Международном оптическом конгрессе «Фундаментальные проблемы оптики - 2012» (Санкт-Петербург, 2012);

- на «V Региональной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ» (Челябинск, 2013);
- на ежегодном конкурсе-конференции молодых ученых и аспирантов ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург, 2013);
- на VIII Международной конференций молодых ученых и специалистов «Оптика - 2013» (Санкт-Петербург, 2013).

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 165 наименований цитируемой литературы. Общий объем диссертации, включая 31 иллюстрацию и 2 таблицы, составил 143 машинописных страницы.

Основное содержание работы:

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные результаты работы и указана их научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, их достоверность, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена фотонным кристаллам, их оптическим свойствам и способам их изготовления.

В параграфе 1.1 описана история возникновения фотонных кристаллов, их оптические свойства, рассмотрены области их применения.

В параграфе 1.2 сделан обзор работ, посвященных способам изготовления фотонных кристаллов. Указано, что создание трехмерного фотонного кристалла с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра является фундаментальной проблемой физики, до сих пор нерешенной. На основе

литературных данных определен самый перспективный метод изготовления трехмерных фотонных кристаллов – метод интерференционной литографии. Рассмотрены и определены сильные и слабые стороны этого метода. Сформулирована одна из задач настоящего исследования, связанная с модификацией оптических свойств изотропного материала, применяемого в процессе синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Вторая глава посвящена созданию композитного материала из фоторезиста SU-8 с использованием наночастиц диоксида титана с целью модификации оптических свойств фоторезиста.

В параграфе 2.1 приведен обзор литературы, посвященный проблематике создания композитных материалов. Приведен ряд работ, описывающих управление различными физическими свойствами нанокompозитных материалов. Описаны области и конкретные примеры применения нанокompозитов. Показано, что нанокompозитные материалы широко применяются для модификации оптических свойств различных материалов, в том числе и для повышения показателя преломления прозрачных в оптическом диапазоне материалов. Указано, что повышение показателя преломления основного материала в композите приводит к появлению запрещенной зоны в трехмерном фотонном кристалле в инфракрасной области спектра, обозначена проблематика аналогичного подхода в видимой области спектра. На основании обзора литературы сделан вывод об актуальности настоящего исследования по созданию композитного материала на основе фоторезиста SU-8, применяемого при синтезе трехмерных фотонных кристаллов, с целью достижения пороговых значений показателя преломления определяющего порог существования фотонной запрещенной зоны в фотонном кристалле в видимой области спектра.

В параграфе 2.2 дано описание различных подходов по изменению показателя преломления композитных материалов. Описаны подходы Винера, Максвелла-Гарнетта и Бруггемана. Приведено количественное сравнение изменения показателя преломления условного композитного материала - суспензии диоксида титана в воде по указанным моделям.

В параграфе 2.3 описана методика создания композитных материалов (суспензий) наночастиц диоксида титана в различных растворителях. В результате реализации этой методики было создано несколько образцов суспензии наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне. Методом измерения динамического рассеяния света в суспензии определена дисперсность размеров наночастиц в суспензиях. Предложен комплекс методик по уменьшению дисперсности суспензий, увеличению их стабильности при дополнительном их облучении ультрафиолетом с последующим контролем суспензии методом измерения динамического рассеяния. Дополнительное облучение суспензии ультрафиолетом придавало суспензии стабильность во времени и "закрепляло" минимальный размер наночастиц в ней. Суспензии с наночастицами размером менее 100 нм можно использовать для создания оптически однородных сред. Поэтому, следует подчеркнуть, что облучение суспензий ультрафиолетом оказывает решающее значение на качество получаемых в настоящей работе композитных наноматериалов.

В параграфе 2.4 Приведены результаты исследования оптических свойств суспензий. Описаны экспериментальные результаты увеличения показателя преломления суспензий с ростом концентрации наночастиц, согласующиеся с теоретическими расчетами по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана. Был измерен показатель преломления суспензий диоксида титана в воде и

в МЕКе при концентрациях от 1 до 5,5 об.%. Показатель преломления водных суспензий менялся в диапазоне значений от 1,345 до 1,385 для длины волны 589 нм. Показатель преломления суспензий в МЕКе менялся в диапазоне значений от 1,395 до 1,435. Измерения проводились на рефрактометре УРЛ-1 на длине волны 589 нм. Экспериментальные значения эффективного показателя преломления суспензий оказались близки к расчетным по моделям Макселла-Гарнетта и Бруггемана для табличных значений показателей преломления компонент. Рассчитанный средний эффективный показатель преломления наночастиц диоксида титана по двум суспензиям и двум указанным моделям составил величину 2,51 на длине волны 589 нм.

Приведены результаты по измерению спектра поглощения суспензии наночастиц диоксида титана в этаноле и объяснение на основании этих результатов изменившегося цвета суспензий. Суспензии имели красноватый оттенок. В спектре наблюдался спад поглощения в красной области спектра с минимумом в области 750 нм, что и характеризует красноватую окраску суспензий. Эта зависимость возникает из-за спада в спектре поглощения наночастиц диоксида титана.

В параграфе 2.5 предложена методика создания фоточувствительного композитного материала на основе суспензий наночастиц и фоторезиста SU-8. В результате реализации данной методики был изготовлен композитный материал фоторезист SU-8/наночастицы диоксида титана с объемным содержанием наночастиц 38%. Исследованы оптические свойства полученного композитного материала – измерен его показатель преломления и уровень рассеяния, а также доказано сохранение фоточувствительных свойств полученного композитного материала.

Минимум коэффициента отражения приходился на угол падения $62,5^\circ \pm 20''$, что соответствует показателю преломления композитного материала $n_{\text{comp}} = 1,92 \pm 0,001$ на длине волны 632,8 нм. Расчетное значение показателя преломления композита для данной длины волны в рамках модели Бруггемана составило величину 1,97. Таким образом, получен нанокompозитный материал с показателем преломления превышающим пороговое значение $n_{\text{th}} = 1,9$ для возникновения запрещенной зоны в фотонном кристалле, изготовленном из такого материала.

В параграфе 2.6 описан поиск оптимальных условий записи трехмерных периодических структур в фоторезисте SU-8 методом интерференционной литографии с описанием методики создания образцов. Показана зависимость периода трехмерных структур от геометрии интерференционной установки. Экспериментально можно легко реализовать геометрию интерференционной литографии при угле α между пучками от 1 до 90° . При длине волны 442 нм это позволит записывать решетки с периодом от 25 мкм до 300 нм.

Выявлена зависимость скважности пор от дозы поглощенного излучения. Приведено математическое описание данного процесса. Обнаружено, что линейная зависимость дозы поглощенного излучения от времени экспонирования и интенсивности излучения одновременно не выполняется, а выполняется для двух этих параметров по отдельности и в узких диапазонах. При постоянном произведении времени экспонирования на интенсивность пороговая доза полимеризации не сохраняется. Этот факт доказывает различный размер заполимеризованной области фоторезиста при постоянном произведении мощности пучка на время экспонирования.

В параграфе 2.7 приведены экспериментальные результаты по определе-

нию пропускания образца полученного композитного материала. Обнаружено экспоненциальное падение пропускания образца при охлаждении до комнатной температуры при условии использования дополнительного адгезионного слоя фоторезиста в методике приготовления образца. Эффекта светорассеяния не возникает, если при изготовлении образца композит наносить непосредственно на стекло без промежуточного адгезионного слоя. Сравнение пропускания через образец с адгезионным слоем и без такового показывает, что композитный материал становится пригодным для последующих экспонирований интерференционной картиной при нанесении непосредственно на стеклянную подложку без использования в качестве адгезионного слоя чистого фоторезиста SU-8.

Помутнение образца при охлаждении до комнатной температуры препятствует формированию интерференционной картины и, как следствие, записи трехмерных решеток в композитном материале. Степень помутнения зависит от объемной доли наночастиц диоксида титана, регулируя которую, можно добиться усиления или ослабления светорассеяния и использовать наблюдаемый эффект для изготовления управляемых диффузоров, переключателей рассеяния, элементов управляющих когерентностью оптического излучения.

В третьей главе приведены результаты численного моделирования динамического изменения нелинейных свойств изотропного материала в составе одномерного фотонного кристалла.

В параграфе 3.1 приведен обзор литературы посвященный проблеме нелинейных процессов в изотропных средах, а также нелинейных процессов в фотонных кристаллах. Показано, что изотропные материалы подходят для решения некоторых задач нелинейной оптики, таких как генерации вторых и

высших гармоник. Описаны возможные механизмы возникновения $\chi^{(2)}$ нелинейности в изотропных средах. Приведен ряд работ по генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, показаны преимущества использования фотонных кристаллов в качестве сред для генерации высших гармоник. На основе литературных данных и отсутствия работ по генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах из изотропного материала сформулирована одна из задач настоящего исследования – моделирование генерации второй гармоники в фотонном кристалле из изотропного материала на основе динамического изменения его нелинейных свойств.

В параграфе 3.2 приведено описание численного метода моделирования – метода конечных разностей, сформулированы его преимущества для решения задач связанных с распространением электромагнитных волн в среде. Приведены результаты численного моделирования по созданию динамической $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле и генерации второй гармоники на такой нелинейности. Расчитана эффективность генерации второй гармоники на 4 длинах волн, на одной из которых также расчитана эффективность генерации третьей гармоники. Проведен ряд численных экспериментов по распространению двух волн с частотами, отличающимися в 2 раза, для одной и той же структуры одномерного фотонного кристалла и разных наборов длин волн. В качестве первой гармоники были выбраны различные длины волн. При распространении пучка Гаусса с длиной волны первой гармоники в фотонной структуре благодаря ранее наведенной $\chi^{(2)}$ решетке на выходе из структуры наблюдалось излучение не только на основной, но и на удвоенной частоте. На вход подавался гауссов пучок единичной мощности. Представлены зависимости мощности излучения на выходе из фотон-

ной структуры от частоты при различных длинах волн входящего излучения. Прошедшая мощность была нормирована на единицу подаваемой мощности. На выходе из структуры наблюдался пик соответствующий основной частоте и ее второй гармонике. Для длины волны 1226 нм эффективность преобразования излучения во вторую гармонику была максимальной и составила $\eta = 0,22 \times 10^{-2}$. Кроме того, для указанной длины волны наблюдалось излучение на утроенной частоте с эффективностью преобразования в третью гармонику $\xi = 1,3 \times 10^{-6}$.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

I. Исследована модификация оптических свойств суспензий наночастиц диоксида титана, композитного материала фоторезист-наночастицы и фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов:

а) Разработана методика создания и стабилизации суспензий наночастиц диоксида титана в различных сольвентах. Обнаружено повышение качества суспензий, увеличение их времени жизни, уменьшение среднего размера наночастиц в суспензии при облучении ультрафиолетом за счет фнешнего фотоэффекта в наночастицах диоксида титана.

б) Исследованы оптические свойства суспензий. Зафиксирована зависимость показателя преломления суспензий от концентрации наночастиц. Определен эффективный показатель преломления наночастиц диоксида титана в согласии с табличными данными. Методом измерения динамического рассеяния света в суспензии определено распределение наночастиц в суспензии по размерам. Исследованы спектры пропускания суспензий наночастиц диоксида титана, обнаружен максимум в красной области спектра.

в) Разработана методика создания композитного материала фоторезист

SU-8-наночастицы диоксида титана. Исследованы оптические свойства полученного нанокомпозитного материала. Исследована зависимость рассеяния композитного материала от длины волны. Обнаружено переключение рассеяния в пленке композитного материала в зависимости от температуры, предложен механизм этого явления.

г) Исследован метод интерференционной литографии для создания трехмерных фотонных кристаллов. Обнаружено нарушение известной из литературы зависимости дозы облучения, полученной фоторезистом от мощности пучка и времени экспонирования в комплексе и появление новой зависимости дозы облучения от мощности пучка и времени экспонирования по отдельности.

д) Обнаружен эффект увеличения светорассеяния в композитном материале с падением температуры, при условии использования адгезионного слоя фоторезиста в процессе приготовления образца.

II. Исследована генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала:

а) Продемонстрировано распространение длин волн первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.

б) Найдено распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле, наведенной суммарным полем первой и второй гармоники.

в) Произведен расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику при воздействии на структуру с $\chi^{(2)}$ нелинейностью излучением первой гармоники. Для длины волны $\lambda_3 = 1,226$ мкм наблюдалась эффективность преобразования излучения во вторую гармонику составила $=0,22 \times 10^{-2}$.

г) При той же длине волны $\lambda_3 = 1,226$ мкм обнаружена генерация третьей гармоники с коэффициентом преобразования $1,3 \times 10^{-6}$.

Внедрение результатов работ и рекомендации по их дальнейшему использованию

Результаты диссертационной работы используются в лаборатории нелинейной оптики ИЭФ РАН и на кафедре оптики и спектроскопии ЮУрГУ для изучения явлений взаимодействия излучения с веществом.

Разработанные методики используются для выполнения квалификационных работ бакалавров и магистерских диссертаций на кафедре оптики и спектроскопии ЮУрГУ.

Результаты диссертации целесообразно использовать в Южно-Уральском государственном университете, Самарском филиале Физического института РАН, в Институте оптики атмосферы РАН, в Томском государственном университете, в Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий, механики и оптики.

Список публикаций автора в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Герасимов А.М., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Использование наночастиц диоксида титана для управления показателем преломления фоторезиста SU-8 для синтеза трехмерных фотонных кристаллов // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – Серия «Математика. Механика. Физика». – № 34. – В. 7. – С. 142-145.

2. Герасимов А.М., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В., Пихуля Д.Г., Терпугов М.В. Эффективность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала // Вестник ЮУрГУ. – 2013. – Серия «Математика. Механика. Физика». – Т. 5. – №. 2. – С. 147-150.

3. **Gerasimov A.M.**, Kundikova N.D., Miklyaev Yu.V., Pikhulya D.G., Terpugov M.V. Conversion efficiency of second harmonic generation in one-dimensional photonic crystal based on isotropic material // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* / – 2014. – V. 5(3). – P.374-377.

Список публикаций автора в других печатных изданиях:

1. **Герасимов А.М.**, Микляев Ю.В., Кундикова Н.Д. Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 для синтеза трехмерных фотонных кристаллов // *Сборник трудов VII международной конференции аспирантов и молодых ученых «Оптика-2011»*. – Санкт-Петербург, Россия. – 2011. – С. 659-661.

2. Адаменко М.А., **Герасимов А.М.**, Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Влияние наночастиц TiO₂ на оптические свойства суспензий // *Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Оптика неоднородных структур 2011»*. – Могилев, Белоруссия. – 2011. – С. 210-213.

3. **Герасимов А.М.**, Исаков Д.С., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 для синтеза трехмерных фотонных кристаллов // *Сборник трудов Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2012»*. – Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 311-313.

4. **Герасимов А.М.**, Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В., Пихуля Д.Г., Терпугов М.В. Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, изготовленного из изотропного материала // *Сборник трудов VIII международной конференции аспирантов и молодых ученых «Оптика-2013»*. – Санкт-Петербург, Россия. – 2013. – С. 143-146.

Глава 1

Структура и свойства фотонных кристаллов. Обзор литературы.

1.1 История создания и свойства фотонных кристаллов

На сегодняшний день активно изучаются свойства материалов фотоники, таких как фотонные кристаллы [8–10], материалы с отрицательным показателем преломления [11, 12] и другие диэлектрические и металлодиэлектрические структурированные материалы. Фотонные кристаллы интересны как с фундаментальной точки зрения (например, для управления квантово-электродинамическими процессами), так и для многочисленных приложений. Они широко исследуются в современных экспериментальных и теоретических работах. На основе фотонных кристаллов создаются и разрабатываются оптические фильтры [13], волноводы (в частности, в волоконно-оптических линиях связи) [14], устройства, позволяющие осуществлять управление тепловым излучением [15], антиотражающие покрытия, на основе фотонных кристаллов были предложены конструкции лазеров с пониженным порогом накачки [16]. Также в последние годы стали активно разрабатываться различные конструкции сенсоров, основанных на фотонных кристаллах [17–19].

Фотонный кристалл – структура состоящая из периодически повторяющихся областей с модуляцией показателя преломления в одном, двух или трех измерениях. Исследование фотонных кристаллов - целая область современной физики и оптики, в частности, обязанная своим появлением В.П. Быкову и Э. Яблоновичу, первый из которых в своей работе 1972 г. заложил теоретическую основу данного явления [20], в другой в 1987 г. предложил структуру, названную «фотонной решеткой» или впоследствии «фотонным кристаллом» [21]. Название возникло по аналогии с обычными «электронными кристаллами»,

т.к. в перспективе они позволяли управлять свойствами света, как кристаллы полупроводников управляют электрическим током.

Первый фотонный кристалл, изготовленный Яблоновичем в 1990 году работал в сантиметровом диапазоне радиоволн - имел запрещенную зону в этой области, то есть запрет на распространение определенных длин волн [22]. Это уникальное свойство фотонных кристаллов и подстегнуло целую волну исследований в этой области – число публикаций по фотонным кристаллам показывало экспоненциальный рост в течении последующих 10-15 лет. Глобальной целью этих исследований являлось создание нового типа вычислительной техники - переход от транзисторного компьютера к квантовому, т.к. использование фотонных кристаллов в этой области может привести к увеличению вычислительных мощностей при переходе к фотонным кристаллам, работающих в инфракрасной и видимой областях спектра. Для этого необходимо, чтобы периодические структуры имели характерные размеры порядка сотен нанометров.

Наличие у фотонных кристаллов фотонной запрещенной зоны открывает широкие перспективы их использования в различных областях оптики. При создании трехмерного дефекта в такой структуре можно получить микрорезонатор (лазер) и локализовать излучение в точку [23]. В случае создания двумерного дефекта в фотонном кристалле его можно использовать в качестве идеального волновода, т.к свет будет локализован вдоль направления задаваемого дефектом и не будет заходить в оболочку такого фотоннокристаллического волокна. Кроме того, перспективно использование фотонных кристаллов в качестве фильтров, дефлекторов и других оптических элементов.

Различают одно-, дву- и трехмерные фотонные кристаллы, в зависимости от количества измерений вдоль которых наблюдается модуляции показателя преломления [1]. Так как свет при распространении в такой структуре испытывает многократные отражения от границ разделов материалов с различными показателями преломления, то имеет место интерференция падающих и отраженных волн. Для определенных длин волн коэффициент отражения от такой структуры равен единице, тогда говорят, что указанная длина волны попадает в фотонную запрещенную зону фотонного кристалла. Диапазон запрещенных длин волн определяет ширину запрещенной зоны. Данное явление достаточно широко распространено в животном и растительном мире – крылья некоторых насекомых и части покрытосеменных цветковых растений. Эти части отражают свет и под различными углами имеют тот или иной цвет. Широко распространены одномерные фотонные кристаллы и в оптике – интерференционные фильтры и многослойные диэлектрические зеркала работают по такому же принципу.

После открытия самих фотонных кристаллов следующим важным этапом в развитии фотонных кристаллов стала работа [24], в которой сообщалось о возможности локализации света на дефектах фотоннокристаллической структуры. Эта работа привела к поиску возможных геометрий и структур обладающих полной запрещенной зоной. Впервые о поиске таких структур сообщалось в работе [25]. Было показано, что зонная структура фотонного кристалла для света подобна зонной структуре в полупроводниках. Было также показано, что полная фотонная запрещенная зона появляется в решетке с симметрией алмаза, состоящей из диэлектрических сфер [26]. После того, как был экспериментально получен первый фотонный кристалл, получивший на-

звание в честь своего создателя - Яблонович и в него был внедрен дефект, появилась возможность создания одномодового полупроводникового лазера с фотонным кристаллом в качестве резонатора [27, 28]. Кроме того, появились работы по теоретическому и экспериментальному исследованию двумерных фотонных кристаллов [29–32]. Как уже упоминалось ранее, при создании линейного дефекта в двумерном фотонном кристалле формируется волновод, способный изгибаться на угол 90 с близким к 100% коэффициентом пропускания света [33]. Если же создать точечный дефект в такой структуре, то его можно использовать как микрорезонатор [34]. Первая структура с фотонной запрещенной зоной в инфракрасной области спектра, представляющая из себя периодическую структуру из металлических квадратов, была создана только в конце 90хх XX века [35]. Применение подобного подхода к видимой области спектра оказалось невозможным из-за возросшего рассеяния и поглощения света используемым материалом. Затем появилась работа, в которой в качестве материала для фотонного кристалла в инфракрасной области был использован диэлектрик - диоксид кремния [36]. Лучшим результатом была структура, обладающая фотонной запрещенной зоной в области длин волн 1,3-1,5 мкм.

1.2 Методы изготовления фотонных кристаллов

Большой интерес к фотонным кристаллам, возникший в 1990-2000 гг. привел к появлению множества методов и подходов по их изготовлению. Все методики изготовления фотонных кристаллов условно можно разделить на две

группы: методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов и методы, в которых такое формирование управляется.

1.2.1 Методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов

К первой группе методов, прежде всего, стоит отнести метод осаждения фотонных кристаллов из коллоидных растворов монодисперсных частиц. Данный метод стал возможным благодаря многочисленным работам [37–40], в которых описаны способы получения этих микро- и наночастиц. При данном подходе необходимо иметь суспензию монодисперсных кремниевых или других сферических частиц или частиц другой формы. Испаряя раствор, можно осаждать указанные частицы в трехмерную структуру. Данный подход описан в работах [41, 42]. Другой метод самопроизвольного формирования фотонных кристаллов, названный сотовым методом, состоит в фильтрации жидкости, в которой находятся коллоидные частицы, через маленькие поры. Как следует из работ [43, 44], фотонный кристалл при данном способе изготовления формируется со скоростью, определенной скоростью течения жидкости через поры. К недостаткам этого метода, кроме больших временных затрат, стоит отнести тот факт, что при изготовлении такого кристалла образуются множественные хаотичные дефекты структуры, что затрудняет их применение. Также известен метод вертикального осаждения [45], который позволяет создавать высокоупорядоченные фотонные кристаллы большего размера, по сравнению с сотовым методом. В большинстве случаев в указанных методах используются коллоидные частицы оксида кремния, коэффициент преломления которых мал, а значит, мал и контраст коэффициента преломления,

необходимый для появления фотонной запрещенной зоны [7]. Для достижения необходимого контраста показателя преломления, используется обращение решетки, то есть пространство между частицами заполняется материалом с большим коэффициентом преломления, а частицы оксида кремния вытравливаются плавиковой кислотой [46].

1.2.2 Методы травления

Методы травления чаще всего применяются для изготовления двумерных фотонных кристаллов. В основе этих методов лежит применение маски из фоторезиста, осажденной на некоторой поверхности, и задающей геометрию области травления. При травлении в тех областях, в которых находился фоторезист, происходит травление поверхности фоторезиста, а в областях без фоторезиста – травление основания. Таким образом формируется двумерный фотонный кристалл. Однако, возможности данного метода ограничиваются разрешением фотолитографии, которое составляет порядка одного микрона, и которого недостаточно для появления фотонной запрещенной зоны в видимой области спектра. Как было сказано выше, фотонные кристаллы в видимой области имеют характерные размеры порядка сотен нанометров. Фотолитография для создания фотонного кристалла используется также в работе [47]. Для достижения лучшего разрешения используется литография при помощи электронного пучка [48] или пучки сфокусированных ионов [49]. Возможность компьютерного управления пучками заряженных частиц для создания фотонных кристаллов продемонстрирована в работах [50–52].

1.2.3 Голографические методы

Самой распространенной группой методов создания фотонных кристаллов являются различные голографические методы. Используется интерференция двух или более когерентных волн, которая создает периодическое распределение интенсивности электрического поля. Использование двух волн применяется для создания одномерных фотонных кристаллов, трех и более волн - для создания двумерных и трехмерных фотонных кристаллов [53, 54]. Выделяют метод интерференционной литографии [6, 55]. Данный метод состоит в получении трехмерной структуры из фотополимера за счет освещения интерференционной картиной четырьмя (или более) когерентными пучками света. Другим вариантом является трехкратное освещение фотоматериала одномерной интерференционной картиной, получающейся при интерференции двух пучков света. Преимуществами данного метода являются идеальная периодичность решетки, отсутствие дефектов структуры, возможность получения образцов большой площади и низкая стоимость [6, 56]. В данном методе пленка фоторезиста экспонируется картиной нескольких когерентных лазерных пучков, а затем полученная структура проявляется, причем удаляются области, в которых не было засветки. Постепенное совершенствование фоторезистивных материалов привело к тому, что данный метод дает наилучшие результаты с точки зрения контраста показателя преломления. К недостаткам данного метода стоит отнести затруднения, возникающие при создании линейных и точечных дефектов, необходимые для практического использования получаемых структур.

Интерес к методу интерференционной литографии возрос после того как в

целом ряде работ [6, 56, 57] была показана перспектива его использования для изготовления фотонных кристаллов с запрещенной зоной при относительно малом показателе преломления материала ($n > 1,9$). Данный метод - единственный, позволяющий получать структуры достаточно большого размера (порядка диаметра лазерного пучка). Таким образом, метод интерференционной литографии позволяет создавать трехмерные периодические структуры с характерными размерами порядка длины волны используемого излучения, то есть данный метод претендует на первенство в получении фотонной запрещенной зоны в видимой области спектра. Высокая повторяемость результатов и относительная дешевизна метода также говорят в его пользу. Однако используемые в качестве материалов фоторезисты имеют показатели преломления далекие от граничного $n_{th} = 1,9$. Так, наиболее часто используемый в экспериментальных исследованиях фоторезист SU-8 имеет показатель преломления $n = 1,67$ на длине волны 442 нм. В работе [55] была экспериментально получена трехмерная периодическая структура с фотонной запрещенной зоной в области 1,3 мкм. Трехмерная периодическая структура из фоторезиста SU-8 покрывалась нанослоем золота, что и позволяло получить требуемый показатель преломления в данной области спектра. Однако, такой подход нельзя использовать при переходе к видимой области спектра, в которой металлические покрытия имеют высокий коэффициент отражения. Таким образом, фундаментальной задачей в этой области является поиск материалов, пригодных для метода интерференционной литографии и обладающих необходимыми свойствами либо увеличение показателя преломления существующих фоторезистов до пороговых значений. Одной из задач настоящей работы является модификация оптических свойств фоторезиста SU-8 для фотонных

кристаллов, а именно повышение его показателя преломления до пороговых значений с сохранением его фоточувствительных свойств и низким светорассеянием в материале.

Глава 2

Модификация оптических свойств фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов.

2.1 Нанокompозитные материалы: управление свойствами изотропных сред. Обзор литературы.

В последние тридцать-сорок лет в исследованиях в области физики твердого тела появились новые направления. Основным предметом их исследования все в большей степени становятся наночастицы, а не макрообъекты или массивные кристаллы [58, 59]. Данный факт можно объяснить тем, что наночастицы обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Разнообразие их свойств нельзя описать существующими на данный момент теориями для систем, включающих десятки тысяч и миллионы атомов. Решение данной задачи требует переложения существующих теорий, а также создания и развития собственных теоретических подходов для частиц, состоящих из небольшого числа атомов.

Новый этап в развитии радиоэлектроники, оптоэлектроники, нанофотоники и современных компьютерных технологий связан с дальнейшей миниатюризацией функциональных элементов и, как следствие, трудностями, связанными с увеличением плотности их размещения в интегральных схемах. В связи с этим, в настоящее время большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наноразмерных объектов с целью изготовления на их основе метаматериалов, обладающих уникальными свойствами, которые объясняются присутствием в их составе наночастиц с развитыми межфазными границами и избыточной по сравнению с обычными материалами поверхностной энергией [60].

Наночастицы – особый класс объектов исследования физики конденсированного состояния, отличающийся своими уникальными физическими свой-

ствами и характеризующийся относительно малыми размерами - менее 100 нм. Наночастицы обладают большой удельной площадью поверхности, уникальными электромеханическими свойствами из-за квантовых эффектов, в них происходящих [61]. Начало бурного развития нанотехнологий, как отдельной отрасли науки можно сопоставить с открытием наноформ углерода. Начиная с открытия фуллеренов в 1985 году и нобелевской премии по химии за них же, углеродных наностержней, нановолокон, нанопроволок, одно- и многостеночных нанотрубок, и заканчивая присуждением в 2010 году нобелевской премии по физике за передовые опыты с двумерным материалом графеном - все это способствовало бурному росту исследований в этой области.

Нанотехнология, а именно синтез наночастиц, с химической точки зрения находится на пересечении обычной неорганической химии кластерных соединений и классической коллоидной химии. Эти материалы являются основой для целого ряда технологических устройств, как уже существующих, так и устройств будущего. Зависимость физических, химических, оптических, электронных и каталитических свойств от радиуса частицы исследуется в рамках современной квантовой теории. На сегодняшний день наиболее широко изучены наночастицы из металлов [62], полупроводников [63] и магнитных [64] материалов.

Важным примером нанокompозитных сред являются пористые полупроводниковые и диэлектрические материалы, образующиеся в результате процесса электрохимического травления [65]. Они представляют собой нанокompозитные среды, образованные пустотами в объеме (порами) и оставшимися после удаления части материала нанокристаллами полупроводника или нанокластерами диэлектрика. Важным достоинством устройств на основе пори-

стых полупроводников является возможность легко интегрировать их с существующими полупроводниковыми оптическими и электронными элементами. С фундаментальной точки зрения пористые полупроводники и диэлектрики, структурные параметры которых можно варьировать в широких пределах, меняя режимы их изготовления, являются хорошими модельными объектами для изучения электродинамики нанокomпозитных сред, в частности исследования влияния таких факторов как квантово-размерный эффект, адсорбция молекул и эффекты локального поля на оптические свойства наносистем. Основное внимание уделяется проявлениям эффектов локальных полей и исследованию возможностей управления с их помощью фотонными свойствами пористых полупроводников и диэлектриков [66]. Другой пример нанокomпозитов представляют собой среды, образованные наночастицами металлов и полупроводников в процессе лазерной абляции – выноса вещества с облучаемой мощными лазерными импульсами поверхности [67]. Формируемые при этом наночастицы обладают достаточно малой дисперсностью и могут найти применение в фотонике, оптоэлектронике и медицине.

В настоящее время большой практический интерес приобретают исследования по модификации физических свойств объемных материалов с помощью внедрения наноразмерных объектов. Этот факт объясняется тем, что наночастицы имеют развитую поверхность, удельная площадь которой может составлять десятки и сотни квадратных метров на 1 грамм материала. Поэтому связанные с поверхностными эффектами явления многократно усиливаются при ничтожных концентрациях наночастиц в объеме основного материала-матрицы [68]. Поверхностная энергия, скачок проводимости на границе наночастица-матрица, двойной электрический слой, градиентное и

скачкообразное изменение других физических параметров на границе раздела веществ - все это позволяет в широких пределах модифицировать свойства материала-матрицы.

Большое число работ посвящено модификации свойств материалов с помощью наночастиц с уникальными магнитными свойствами. Большое разнообразие материалов в этой области порождает большой пласт исследований связанный с непосредственно свойствами магнитных наночастиц: монокомпонентных, таких как сферические наночастицы железа [69], тетраподы магнетита [70], а также систем типа ядро-оболочка [71] или многокомпонентных систем с комплексной кубической структурой - FeCo [72]. Известно, что магнитные свойства наночастиц зависят от их размера, а их изменение по сравнению с макроскопическими объемами магнитных материалов обусловлено дискретностью плотности состояний, в отличие от непрерывной в случае объемного материала [73]. Сочетание магнитных свойств наночастиц и других свойств основного материала позволяют находить новые применения таким многокомпонентным системам. Например, нанокompозитные материалы на основе магнитных наночастиц можно использовать для очистки воды от загрязнений [74]. Так, углеродно-магнитный нанокompозит C/Fe₃O₄ позволяет использовать поверхностные свойства углерода для удаления антибиотиков из воды, а магнитные свойства оксида железа позволяют управлять этим процессом магнитным полем [75]. Применение полимеров при создании магнитно-полимерных нанокompозитов позволяет получать композиты с управляемыми магнитными резонансами в зависимости от силы внешнего магнитного поля при процессе полимеризации [76]. Также возможно использование магнитных

свойств наночастиц в композитных материалах для создания запоминающих устройств [77].

Уникальные электрические свойства наночастиц некоторых материалов также позволяют использовать их в различных приложениях. Так, графеновые структуры с оксидом бора позволяют получать гибкие плоские конденсаторы с высокой производительностью [78]. При ориентировании части композита, чувствительной к электрическому полю можно добиваться улучшения свойств нанокompозита отличных от электрических. Так, например, при ориентации наночастиц нитрида бора анизотропной формы можно добиться увеличения теплопроводности композитного материала в несколько раз, по сравнению с неориентированным композитом [79]. Нанокompозитные материалы создаются также непосредственно для увеличения проводимости полимерных материалов. Незаменимыми в этой области оказываются углеродные наноматериалы. Так, с помощью углеродных нанопластинок диспергированных в полиэтилене удастся увеличить проводимость последнего в десятки и сотни раз [80]. Углеродные нанотрубки используются для улучшения электрокинетических свойств сегнетоэлектрических жидких кристаллов [81, 82].

Наибольший интерес привлекают работы по модификации оптических свойств с привлечением наноструктур. Разработка новых материалов, состоящих из благородных металлических наночастиц, из оксидов металлов и диэлектрических нанообъектов, встроенных в прозрачную основу, стала важной областью исследований последних лет в связи с тем, что наноструктуры имеют специфические оптические и электронные свойства. Уникальные оптические свойства таких наноструктур, приписываемые к квантово-размерным эффектам и к поверхностным резонансам, носят фундаментальный и практи-

ческий интерес для фотонных приложений [83–87]. Наиболее широко используемыми оптическими материалами являются легированные стекла и полимеры, которые обладают важными свойствами для применения в линейной и нелинейной оптике, лазерной физике и оптоэлектронике. Кроме того, высокая гибкость структуры и свойства полимеров демонстрируют великолепную однородность и малый вес по сравнению со стеклом. Полимеры также могут использоваться в качестве эффективных стабилизаторов металлических наночастиц, предотвращая их агрегацию. Такие нанокомпозиты широко исследованы и используются в различных областях, например, в качестве датчиков летучих соединений [88–90], как материалы с изменяющимися электрическими свойствами [91], как оптические ограничители [92, 93] и фильтры, для оптического хранения данных и оптического кодирования [94]. Физические свойства материалов, содержащих металлические наночастицы в диэлектрической матрице определяется размером, формой и пространственным расположением наночастиц в микронных и субмикронных масштабах. Поэтому большое значение уделяется управлению размером частиц, формой и их расположением в материале.

В [95] представлен новый подход к производству полимерной периодической структуры с металлическими наночастицами. Периодическое распределение наночастиц серебра в полимерной пленке может быть создано при помощи голографического структурирования в ультрафиолетовой или видимой областях спектра для композитных материалов, состоящих из мономера, фотоинициатора и раствора нитрата серебра в ацетонитриле. Фотополимеризация, происходящая в интерференционной картине, обеспечивает формирование решетки. Спектроскопические измерения подтверждают формирование

наночастиц в решетке. Показана высокая дисперсность наночастиц серебра в полимерной пленке с периодичностью, регулирующуюся геометрией голографического структурирования. Средний размер наночастиц может регулироваться длиной волны и интенсивностью. Предоставлен возможный механизм формирования частиц серебра от свободных радикалов. Использование ранее подготовленных наночастиц для формирования композитов является новым, т.к. до недавнего времени функционализированные для этих целей наночастицы не были доступны [96]. Ранее, из-за ограничений синтетической обработки наночастиц было использовано лишь ограниченное число полимерных сред [97, 98].

В ходе анализа литературы становится ясно, что большинство работ в этой области посвящается изучению свойств наночастиц, стабилизированных в растворах, так называемых суспензий [99, 100]. Подобные материалы гораздо проще исследовать, чем твердые тела и кристаллы, однако жидкая среда накладывает ряд ограничений на области их практического применения. Возможность совмещать в одном материале различные свойства полимера и полупроводника, полимера и металлов, а также возможность управления этими свойствами посредством концентрации и размеров частиц, обсуждается достаточно давно. Известно, что уменьшение размера наполнителей композитного материала до наноуровня приводит к проявлению квантовых эффектов, а также к появлению новых уникальных свойств, в частности оптических, магнитных, электрических. Этот факт позволяет надеяться на успешное использование таких материалов в пленочной электронике и нанофотонике. Разработанные в настоящее время методы получения суспензий наночастиц металлов и их соединений можно разделить на две группы по характеру процес-

сов, приводящих к формированию нанообъектов: химические и физические. К числу химических, например, можно отнести восстановление ионов металлов в растворах [101]. К физическим методам относятся: электрический разряд в жидкостях [102], лазерная эрозия в жидкостях [103] и атмосфере [104].

Ряд работ посвящен синтезу суспензий диоксида титана [105–108]. Диоксид титана имеет высокий показатель преломления в видимом диапазоне спектра (2,4–2,6 для различных длин волн), что делает его практически безальтернативным материалом для повышения показателя преломления полимеров и стекол. Одной из задач в современной физике конденсированного состояния является создание полимерных материалов с высоким показателем преломления. Основной методикой их создания является диспергирование таких полимеров в суспензии с последующим удалением растворителя. Повышение показателя преломления суспензий за счет наночастиц диоксида титана открывает огромные перспективы в применении таких суспензий как в чистом виде, например в качестве иммерсионного масла с очень высоким показателем преломления, так и в качестве сырья для изготовления других высокоиндексных материалов.

Полимерные композиты на основе наночастиц диоксида титана находятся в центре внимания при получении высокого показателя преломления полимерных материалов [109]. В то же время, показатель преломления большинства полимерных материалов находится в достаточно узких пределах, и существенной проблемой является получение материалов с показателями преломления выше 1,7 и ниже 1,3. Материалы с показателем преломления, находящимся вне указанных пределов, привлекают все большее внимание из-за их возможных применений при создании просветляющих покрытий, оп-

тических волноводов, голографических систем записи изображений, и оптоэлектронных приборов [110–113]. Поэтому для получения материалов с высоким показателем преломления используются наночастицы соединений металлов, а для уменьшения показателя преломления применяется методика создания нанопористых систем оксида кремния, фосфида галлия и пр. Так, например, оксиды меди представляют собой полупроводниковые материалы, широко используемые в оптоэлектронике, а, например, сульфид кадмия как полупроводник р-типа также широко используется в электронике, в частности, является активной средой для полупроводниковых лазеров, материалом для изготовления солнечных батарей, люминофоров, фотоэлементов, фотодиодов и светодиодов [114–117]. В связи с этим, следует ожидать, что создание нанокomпозитных материалов, представляющих собой полимерную матрицу, содержащую наночастицы сульфида кадмия или оксида меди, позволит создать технологичные пленочные материалы, которые, несомненно, найдут широкое применение для создания оптических устройств нового поколения. Данные метаматериалы должны обладать уникальными свойствами, которые не встречаются в природных материалах.

Обзор литературы показывает, что модификация оптических свойств многих известных материалов имеет большое значение, в первую очередь, с прикладной точки зрения. Большое число работ посвящено повышению показателя преломления изотропных сред для практических применений. Основным подходом по повышению показателя преломления изотропных сред является допирование их наночастицами с высоким показателем преломления. Среди кристаллических материалов прозрачных в видимой области спектра есть несколько, обладающие показателем преломления выше 2,0. Например, алмаз

имеет показатель преломления 2,4, а диоксид титана - 2,6. Так, например, эффективность светоизлучающих диодов увеличивается почти в два раза, когда показатель преломления оболочки увеличивается с 1,5 до 2,0 за счет внедрения в полимер, из которого изготовлена оболочка, наночастиц диоксида титана [109]. Используемый в настоящей работе фоторезист SU-8 широко исследуется, в том числе и влияние на его свойства, наночастиц различной формы и природы. Например, исследовалось влияние золотых наночастиц и углеродных нанотрубок на крутильную вязкость фоторезиста, модули упругости и его электрические свойства [118]. Как уже упоминалось ранее, фоторезист SU-8 является одним из самых распространенных фотополимерных материалов для использования в голографических методах синтеза фотонных кристаллов. С помощью напыления нанослоя золота на трехмерную периодическую структуру из фоторезиста SU-8 можно добиться пороговых значений его показателя преломления и получить, тем самым, фотонную запрещенную зону в инфракрасной области спектра [55].

Фотонный кристалл с запрещенной зоной в видимой области спектра получить до сих пор никому не удалось. Метод интерференционной литографии позволяет создавать периодические структуры с характерными размерами порядка длины волны, используемого в данном методе излучения гелий-кадмиевого лазера равной 442 нм. А показатель преломления данного фоторезиста для излучения с длиной волны 442 нм равен $n_1 = 1,67$. Таким образом, основной проблемой при создании трехмерных фотонных кристаллов на основе фоторезиста SU-8 становится его низкий показатель преломления.

Одной из целей настоящей работы было увеличение показателя преломления фоторезиста SU-8 с использованием наночастиц диоксида титана до

значения 1,9. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка методов создания композитных материалов (суспензий) и композитных материалов на основе фоторезиста SU-8.
2. Исследование оптических свойств получаемых композитных материалов.
3. Исследование возможности применения композитного материала фоторезист/наночастицы для синтеза трехмерных фотонных кристаллов. Для того чтобы провести оценки изменения показателя преломления такого материала, необходимо осветить некоторые существующие модели расчета оптических свойств нанокompозитных материалов.

2.2 Модели расчета эффективного показателя преломления нанокompозитных материалов

Использование многокомпонентных сред привело к необходимости объяснения изменения их оптических свойств. Самыми распространенными подходами в этой области являются пределы Винера, подходы Максвелла-Гарнетта и Бруге-Гемана.

2.2.1 Пределы Винера

Значение показателя композитного материала лежит между значениями показателей преломления компонент. Так, если требуется получить нанокompозитный материал для синтеза фотонных кристаллов с коэффициентом преломления 1,9, используя при этом, в качестве матрицы, фоторезист с пока-

зателем преломления 1,67 на длине волны 442 нм, то необходимо выбрать материал с показателем преломления существенно больше 2,0. Например, диоксид титана, имеющий показатель преломления 2,6 на той же длине волны.

Простейшим примером нанокompозитной среды является слоистая структура, или структура «сэндвич», состоящий из чередующихся слоев материала с разными показателями преломления и диэлектрическими проницаемостями (рис.2.1)



Рис. 2.1. слоистая структура

В таком случае эффективный показатель преломления среды зависит от направления электрической компоненты поля. Если напряженность электрического поля \vec{E} перпендикулярна слоям композитного вещества, то диэлектрическая проницаемость композита:

$$\varepsilon = f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2, \quad (2.1)$$

где f_1 и f_2 – объемные доли компонент композита, а ε_1 и ε_2 - их диэлектрические проницаемости. В случае же, если напряженность электрического поля \vec{E} параллельна слоям вещества, то эффективная диэлектрическая проницае-

мость композитного материала рассчитывается по формуле:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2}, \quad (2.2)$$

Выражения 2.1 и 2.2 получили название пределов Винера [119] и задают максимальное и минимальное значение диэлектрической проницаемости композитного материала с любой структурой.

2.2.2 Модели Максвелла-Гарнетта и Бруггемана

Изменение показателя преломления нанокомпозитных материалов чаще всего вычисляется в рамках модели Максвелла-Гарнетта [120]. Главными условиями применимости этой модели служат малый размер a наночастиц по сравнению с расстоянием между ними b , и, как следствие, их малая концентрация f в основной массе вещества. Модель Максвелла-Гарнетта относится к модели эффективной изотропной среды, которая базируется на решении задачи электростатики о локальном поле в шаре. Таким образом, в рамках модели весь материал можно представить в виде основного материала, с редкими включениями, имеющими форму шара (рис. 2.2) . Наночастицы и основной материал имеют значения диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 . Композитный материал в рамках данной модели имеет диэлектрическую проницаемость ε , которая связана с проницаемостями компонент следующим выражением:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (2.3)$$

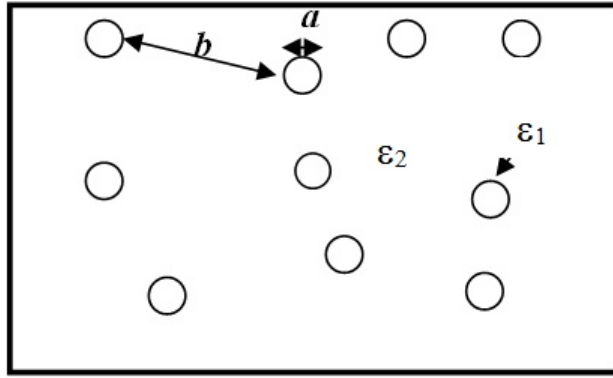


Рис. 2.2. Иллюстрация модели композита в подходе Максвелла-Гарнетта

где f – объемная доля наночастиц. Как видно из выражения (2.3), компоненты композитной среды неравноправны, поэтому считается, что границы применимости данной модели связаны с малыми концентрациями наночастиц. Из выражения (2.3) можно легко определить эффективный показатель преломления композитной среды:

$$(n_{\text{eff}})^2 = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1(2f + 1) + \varepsilon_2(2 - 2f))}{\varepsilon_1(1 - f) + \varepsilon_2(2 - f)}, \quad (2.4)$$

Важнейшим подходом в объяснении оптических свойств нанокомпозитов является модель эффективной изотропной среды Бруггемана [121]. Границы применимости данной теории учитывают небольшие расхождения теории Максвелла-Гарнетта при больших концентрациях нановключений с экспериментальными данными. Считается, что в соответствии с данной моделью объемные доли компонент f_1 и f_2 могут находиться в пределах от $1/3$ до $2/3$. По модели Бруггемана диэлектрические проницаемости компонент и эффективная диэлектрическая проницаемость связаны следующим соотно-

шением:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (2.5)$$

В этом выражении компоненты среды равноправны, поэтому принято считать модель Бруггемана более точной по сравнению с моделью Максвелла-Гарнетта и применимой при любых концентрациях веществ. Результаты расчета эффективного показателя преломления, полученного с использованием выражений (2.1-2.5) представлены на рисунке 2.3. Расчет проведен для композитного материала из диоксида титана ($n_1 = 2,5$) и воды ($n_2 = 1,33$) при объемной доле диоксида титана от 0 до 1. Как видно из рис.2.3, показатель

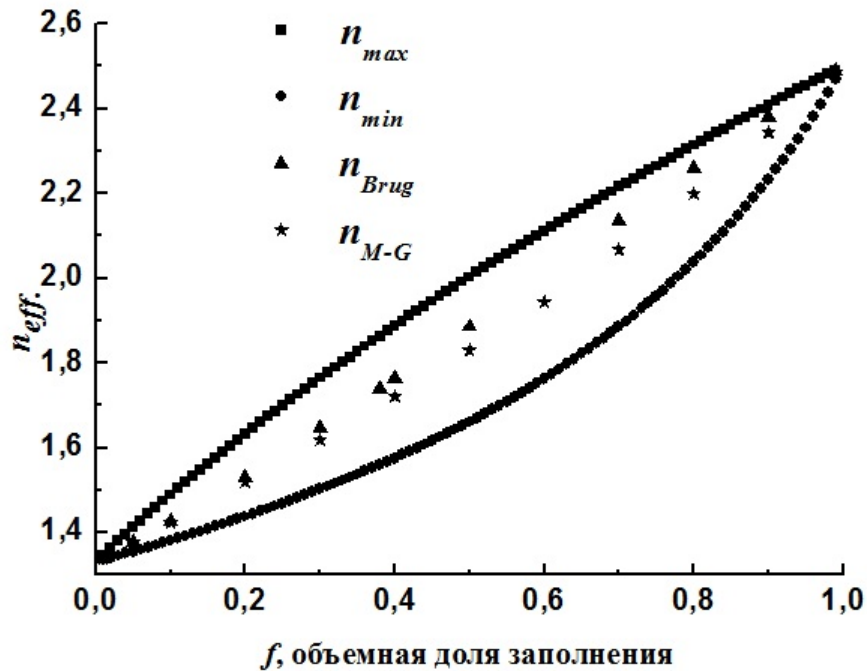


Рис. 2.3. Расчет эффективного показателя преломления суспензий диоксида титана в воде, в рамках моделей Максвелла-Гарнетта, Бруггемана и пределов Винера

преломления нанокompозита, рассчитанный в рамках моделей Максвелла-Гарнетта (n_{M-G}) и Бруггемана (n_{Brug}) попадает в пределы Винера n_{min} и n_{max} .

2.3 Разработка метода синтеза суспензий наночастиц диоксида титана

Как следует из обзора литературы для получения нанокompозитного материала из полимера и наночастиц с высоким показателем преломления необходимо изготовить суспензии данных наночастиц, то есть диспергировать их таким образом, чтобы они находились в стабильном состоянии, не агрегировали и не выпадали в осадок. Кроме того, для управления показателем преломления полимеров размер наночастиц должен быть существенно меньше длины волны излучения. Обзор литературы показал, что этот размер не более 50 нм. Изготовители наночастиц Plasmochem, Nanoparts и др. используют специальную технологию функционализации и стабилизации наночастиц для определенного вида суспензий. В настоящей работе использовались наночастицы диоксида титана трех видов:

1. Гидрофильные, производства Plasmochem, размер 1-3 нм.
2. Гидрофобные, стабилизированные для метилэтилкетона, производства Plasmochem, размер 4-10 нм.
3. Гидрофобные, стабилизированные для метилэтилкетона в настоящей работе из наночастиц 1 вида.

Процесс приготовления суспензий состоял из нескольких этапов:

1. Выбирались объемные доли и соответствующие им весовые пропорции компонент. Наночастицы и растворитель смешивались. Для гидрофильных частиц растворителем являлась вода, для стабилизированных производителем – метилэтилкетон (МЕК), а для стабилизированных в настоящей работе – этанол.
2. «Заготовка» суспензии подвергалась механическому перемешиванию в шейкере с тем, чтобы разбить имеющиеся макрочастицы, состоящие из агрегировавших при транспортировке и хранении наночастиц.
3. Суспензия помещалась в ультразвуковой диспергатор с тем, чтобы разбить оставшиеся в суспензии микрочастицы до наноразмера. Если размер этих частиц становился меньше 100 нанометров, то суспензия становилась прозрачной с желтоватым или красноватым оттенком. Этот эффект связан с рассеянием света в суспензии. Размер частиц можно контролировать с помощью динамического рассеяния света.
4. Этапы 2) и 3) повторялись многократно до полного исчезновения осадка из микрочастиц и достижения максимальной прозрачности суспензии.
5. Управление концентрацией наночастиц в суспензии проводилось либо ее разбавлением, либо выпариванием растворителя. При разбавлении необходимо учитывать разные свойства растворителя и уже готовой суспензии и проводить его при установившихся термодинамических параметрах компонент. Испарение суспензии проводилось при температурах ниже температуры кипения МЕКа.

Процесс стабилизации гидрофобных наночастиц для МЕКа проводился в несколько этапов:

1. Рассчитывалось количество бензойной кислоты, необходимое для стабилизации определенной массы наночастиц исходя из того, что каждая наночастица размером 10 нм должна быть покрыта слоем бензойной кислоты в 1 нм.
2. Бензойная кислота растворялась в этиловом спирте.
3. В раствор бензойной кислоты в этиловом спирте добавлялись гидрофобные наночастицы диоксида титана.
4. Суспензия подвергалась механическому и ультразвуковому диспергированию.
5. В спиртовую суспензию добавлялся МЕК в соотношении 1:1, затем этиловый спирт постепенно выпаривался на ротационном испарителе при температуре кипения спирта.
6. В процессе испарения в суспензию постепенно добавлялся МЕК, так как он имеет температуру кипения близкую к температуре кипения этилового спирта и обладает достаточной летучестью. Контроль за содержанием спирта проводился расчетом плотности суспензии, по известным массе и объему.

Для стабилизации суспензий использовалось их облучение ртутной лампой в течении 4 часов. Хорошо известно [122], что в результате облучения наночастиц диоксида титана светом ультрафиолетового диапазона, вследствие

внешнего фотоэффекта на поверхности наночастиц образуется положительный электрический заряд. При изготовлении суспензий электрически заряженные частицы меньше подвержены слипанию, тем самым достигается более высокая стабильность суспензии. Стабильность суспензии – это, прежде всего, отсутствие осадка, оптическая прозрачность и однородность, и, как следствие, ее пригодность для экспериментальных целей в большом временном диапазоне. Контроль за стабильностью суспензий проводился по динамическому рассеянию света, которое исследовалось на оборудовании Nanotracs Ultra 253, расположенного в НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

В настоящей работе методом динамического рассеяния исследовались свойства следующих суспензий:

1. Суспензия гидрофильных частиц диоксида титана в воде;
2. Суспензия стабилизированных частиц диоксида титана в этаноле.

Для определения влияния облучения на стабильность суспензий каждая суспензия разделялась на две части. Первая из них не облучалась ультрафиолетом и подвергалась анализу методом динамического рассеяния. Вторая суспензия перед исследованием динамического рассеяния света подвергалась облучению ультрафиолетовой лампой в течении 4 часов. Качество суспензии определялось по распределению частиц по размерам, которое рассчитывалось, исходя из анализа динамического рассеяния. На рисунке 2.4 приведено распределение наночастиц в водной суспензии при облучении ее ультрафиолетом (рис.2.4а) и при отсутствии облучения (рис. 2.4б). Частицы в облученной суспензии имели меньший средний размер, чем частицы в необлученной, в которой практически отсутствовали наночастицы размером менее 100 нм, в то

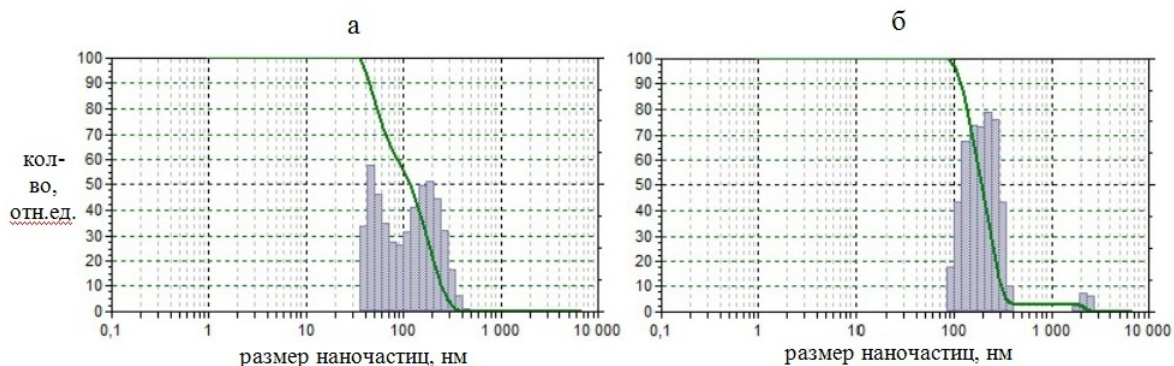


Рис. 2.4. распределение наночастиц диоксида титана в водной суспензии: а) суспензия облученная ультрафиолетом б) необлученная суспензия

время как в облученной суспензии присутствовали наночастицы размерами и 30 и 40 и 50 нм.

На рис. 2.5 приведено распределение по размерам наночастиц диоксида титана, стабилизированных в этаноле, в облученной и необлученной суспензии в этаноле. Основное количество наночастиц в облученной суспензии находилось в области размеров 20-50 нм и наблюдалось небольшое число частиц размером до 200 нм. В необлученной суспензии обнаруживались наночастицы размерами до 600 нм. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что до-

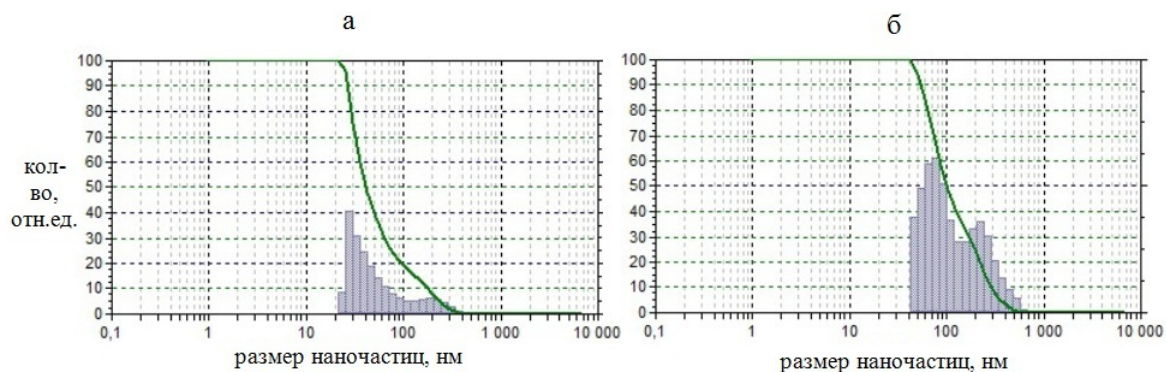


Рис. 2.5. сравнение суспензий диоксида титана в этаноле а) суспензия облученная ультрафиолетом б) необлученная суспензия

полнительное облучение суспензий светом ультрафиолетового диапазона приводит к снижению агрегации наночастиц диоксида титана, а следовательно, к более устойчивым суспензиям. При анализе литературы не удалось найти ссылок на использование облучения в процессе изготовления суспензий диоксида титана. Суспензии с наночастицами размером более 100 нм невозможно использовать для создания оптически однородных сред из-за возникающего светорассеяния. Поэтому, следует подчеркнуть, что облучение суспензий ультрафиолетом следует проводить после того как будет достигнут необходимый размер наночастиц в суспензии, что и было сделано в настоящей работе.

Стоит отметить превентивный характер данного явления. Основным фактором влияющим на размер наночастиц в суспензии оказывается время диспергирования ультразвуком. Дополнительное облучение ультрафиолетом после такого диспергирования приводит суспензию в устойчивое на протяжении многих дней состояние - «закрепляет» суспензию и размер наночастиц в ней. Проследить влияние времени диспергирования суспензии в совокупности с облучением ультрафиолетом можно, глядя на рисунок, на котором можно увидеть распределение наночастиц по размерам в суспензии с этанолом. Данная суспензия была диспергирована ультразвуком в течение 2 часов и подверглась облучению ультрафиолетом. Далее, на том же рисунке мы видим распределение наночастиц по размерам в суспензии с этанолом, которая была диспергирована ультразвуком в течение 24 часов и подверглась облучению ультрафиолетом. Очевидно, что произошло существенное уменьшение размеров наночастиц в суспензии.

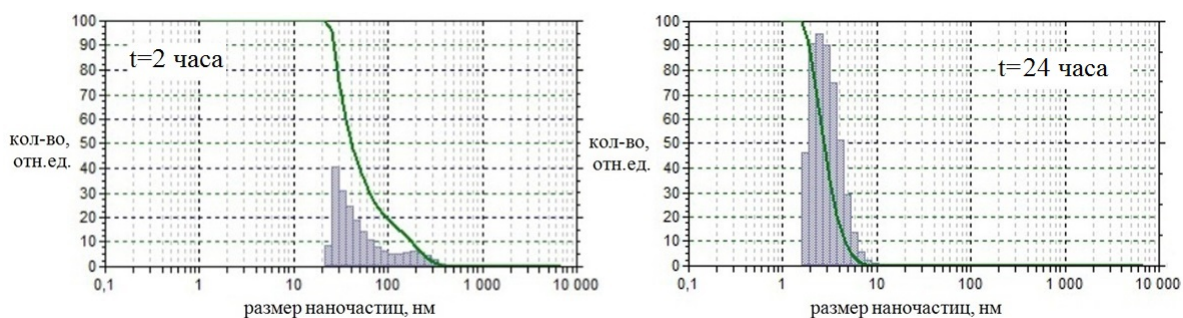


Рис. 2.6. сравнение облученных ультрафиолетом суспензий диоксида титана в этаноле при различном времени ультразвукового диспергирования

2.4 Исследование оптических свойств суспензий

Исследовались оптические свойства полученных суспензий наночастиц в воде, этаноле и МЕКе. Наночастицы отличаются по своим свойствам, в том числе и оптическим от объемных материалов. Необходимо было экспериментально проверить, что наночастицы диоксида титана действительно повышают показатель преломления суспензий так, как предсказывают модели Максвелла-Гарнетта и Бруггемана.

1. Был измерен показатель преломления суспензий диоксида титана в воде и в МЕКе при концентрациях от 1 до 5,5 об.%. Показатель преломления водных суспензий менялся в диапазоне значений от 1,345 до 1,385 для длины волны 589 нм. Показатель преломления суспензий в МЕКе менялся в диапазоне значений от 1,395 до 1,435 для длины волны 589 нм. На рис. 2.7 приведена зависимость показателя преломления водной суспензии и суспензии в МЕКе от концентрации наночастиц диоксида титана. Наблюдалось увеличение показателя преломления суспензий при

увеличении концентраций в них наночастиц диоксида титана. Измерения проводились на рефрактометре УРЛ-1 на длине волны 589 нм.

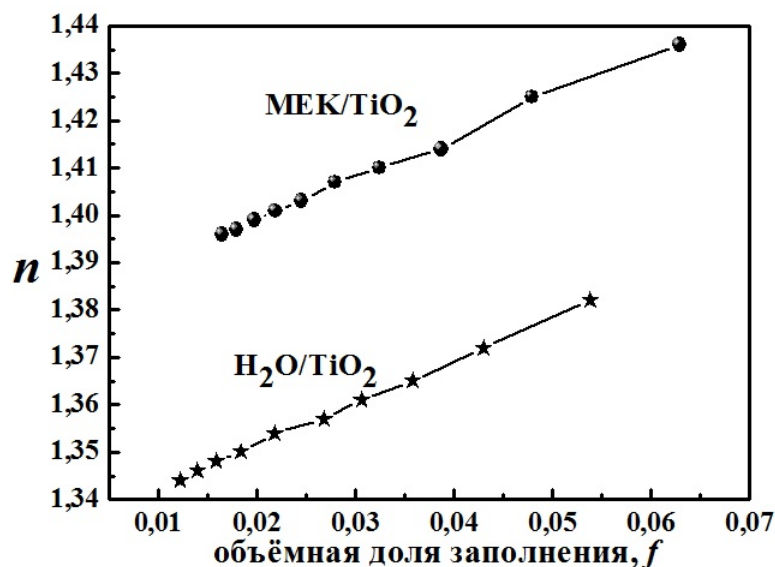


Рис. 2.7. Измерение показателя преломления суспензий наночастиц TiO_2 в воде и в МЭКе на длине волны 589 нм.

2. Были измерены показатели преломления чистых жидкостей - воды и МЭКа. Значение показателя преломления воды оказалось равным $n_{H_2O} = 1,334 \pm 0,001$ при табличном значении показателя преломления на указанной длине волны $n_{H_2O} = 1,33$. Значение показателя преломления МЭКа на указанной длине волны оказалось равным $n_{MEK} = 1,380 \pm 0,001$ при табличном значении $n_{MEK} = 1,378$.
3. В соответствии с выражениями 2.4 и 2.5 рассчитывался эффективный показатель преломления наночастиц диоксида титана, среднее значение которого в рамках моделей Максвелла-Гарнетта и Бруггемана оказалось равным $n = 2,51$ на указанной длине волны.

4. 4. Было проведено сравнение экспериментальных значений показателя преломления суспензий с расчетными данными по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана для табличных значений показателей преломления воды ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$), МЕКа ($n_{\text{МЕК}} = 1,378$) и диоксида титана ($n_{\text{TiO}_2} = 2,5$)-(рис. 2.8).

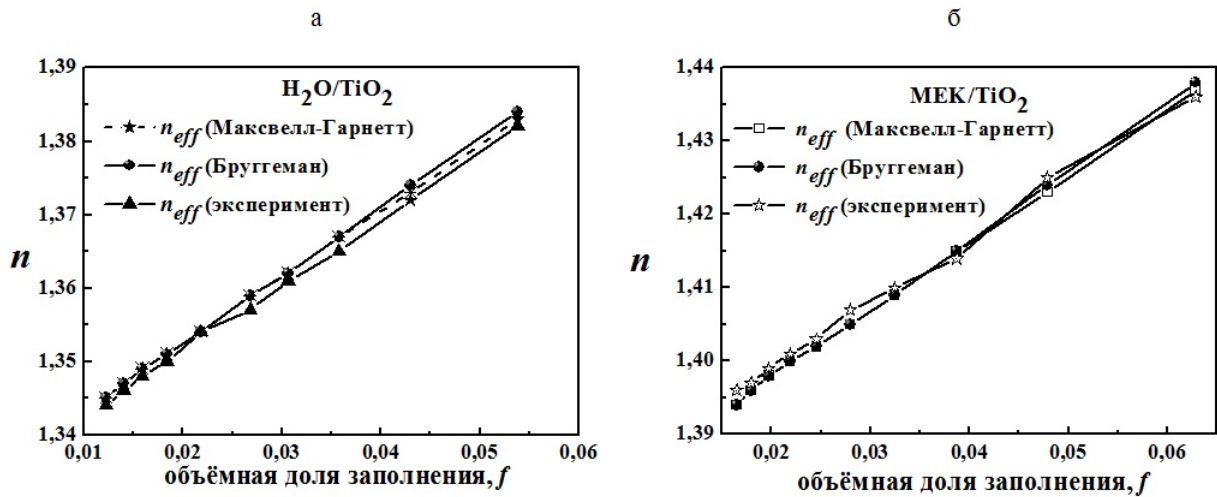


Рис. 2.8. Зависимости показателя преломления суспензий наночастиц TiO_2 в воде - (а) и в МЕКе - (б) от объемной доли заполнения наночастицами, полученные экспериментально и рассчитанные в рамках моделей Максвелла-Гарнетта и Бруггемана для табличных значений показателей преломления компонентов

Как следует из зависимостей, приведенных на рис.2.8, экспериментальные значения эффективного показателя преломления суспензий оказались близки к расчетным. Таким образом, можно констатировать, что наночастицы диоксида титана хорошо диспергированы в воде, а значение их эффективного показателя преломления близко к табличному значению показателя преломления для анатаза.

Кроме того, как уже упоминалось выше, одним из методов изучения оптических свойств получаемых суспензий было динамическое рассеяние све-

та. Данный метод позволял определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости на основе анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Основные результаты данных исследований изложены в предыдущем параграфе в разделе про влияние ультрафиолетового облучения суспензий на их стабильность.

Как указывалось выше, полученные суспензии имели красноватый оттенок. На рис. 2.9 приведен спектр поглощения белого света суспензией диоксида титана в этаноле, имевшей красную окраску, в диапазоне длин волн 300-1100 нм.

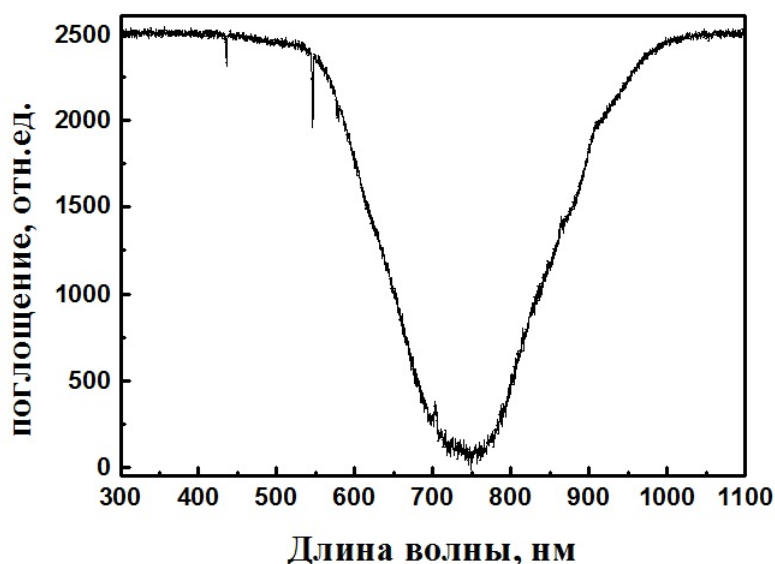


Рис. 2.9. Спектр поглощения белого света суспензией диоксида титана в этаноле

В спектре наблюдался спад поглощения в красной области спектра с минимумом в области 750 нм, что и характеризует красноватую окраску суспензий. Эта зависимость возникает из-за спада в спектре поглощения наночастиц диоксида титана. Спектры поглощения наночастиц диоксида титана хорошо изучены. Например, на рис. 2.10 из работы [123] авторы продемонстрировали

спектр поглощения наночастиц диоксида титана синтезированного различными способами с различными катализаторами.

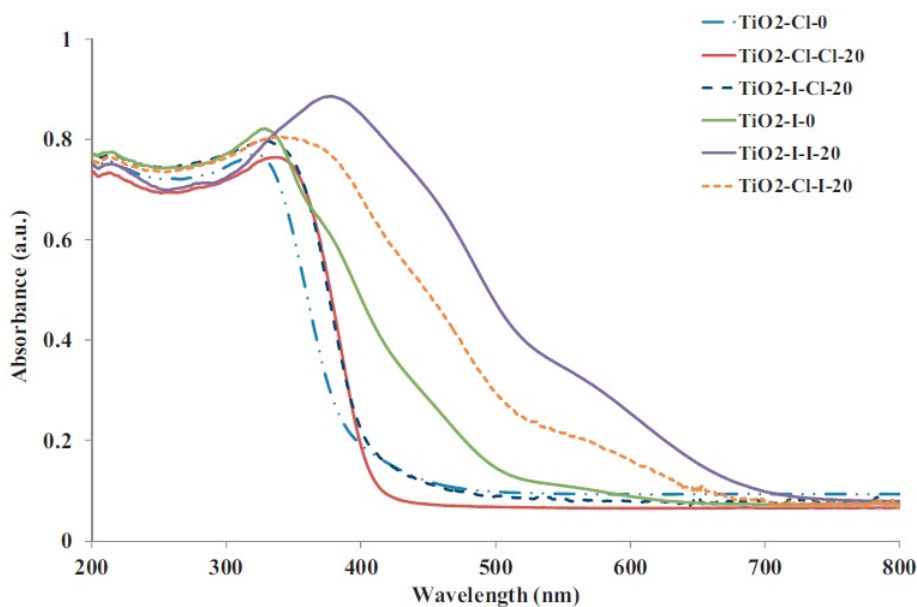


Рис. 2.10. Спектр поглощения наночастиц диоксида титана, изготовленных различными способами [123]

На рисунке 2.10 видно, что в спектре поглощения наночастиц диоксида титана наблюдается спад, сопоставимый со спадом в спектре поглощения суспензии наночастиц диоксида титана, полученный в настоящей работе. Видно также, что спектр поглощения наночастиц сильно зависит от способа их изготовления и применения различных катализаторов в процессе синтеза.

Таким образом, голубая и зеленая части спектра сильно поглощаются наночастицами диоксида титана в суспензии, что и приводит к характерной красной окраске суспензий.

2.5 Модификация оптических свойств фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов

Как указывалось в обзоре литературы (параграф 1.2.3), метод интерференционной литографии, а именно, синтез трехмерной периодической структуры из фотополимера (фоторезиста) за счет освещения интерференционной картиной двух (или более) когерентных пучков света обладает рядом преимуществ: идеальной периодичностью решетки, отсутствием дефектов структуры, возможностью получения образцов большой площади и низкой стоимостью синтеза одинаковых по свойствам структур.

Для изготовлению трехмерного фотонного кристалла с полной фотонной запрещенной зоной необходим материал со значением показателя преломления более чем $n_{th} = 1,9$. Используемый в настоящей работе фоторезист SU-8 имеет показатель преломления $n = 1,67$ на длине волны гелий-кадмиевого лазера $\lambda_{HeCd} = 442$ нм. С помощью наночастиц диоксида титана, находящихся в суспензиях можно повысить показатель преломления фоторезиста SU-8 до порогового значения n_{th} , создав нанокompозитный материал фоторезист/наночастицы.

2.5.1 Синтез нанокompозитного материала из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана

Для определения концентрации наночастиц в фоторезисте SU-8, необходимой для повышения показателя преломления, были проведены расчеты в рамках модели Бруггемана. Расчеты показали, что для достижения показателя преломления композитного материала $n_{th} = 1,9$ на длине волны 633 нм

необходима объемная доля диоксида титана 0,38. Для достижения аналогичного значения показателя преломления на длине волны 405 нм достаточно объемной доли диоксида титана 0,26. Процесс приготовления фоточувствительного нанокompозитного материала состоял из нескольких этапов:

1. По технологии, описанной в параграфе 2.3, были приготовлены суспензии диоксида титана в МЕКе - растворителе, применимом для используемого фоторезиста. Использовался МЕК и специальным образом стабилизированные для данного растворителя наночастицы диоксида титана, стабилизированные как фирмой-производителем, так и в настоящей работе.
2. Количество сухого фоторезиста определялось так, чтобы объемная доля диоксида титана в композите была равна 0,38.
3. Процесс растворения фоторезиста в суспензии проводился центрифугированием емкости с суспензией при 2000-3000 об/мин в течение 3-5 минут.
4. После полного растворения фоторезиста образовывался трехкомпонентный нанокompозитный материал с нужным объемным соотношением твердых компонент. Растворитель (МЕК) находился в избытке по сравнению с исходным фоторезистом и композитный материал имел низкую вязкость.
5. Для увеличения вязкости композита растворитель частично выпаривался при помощи ротационного испарителя при температуре 30-40°C.

Был приготовлен образец нанокompозитного материала с использованием наночастиц, стабилизированных для МЕКа в настоящей работе.

Готовый композитный материал имел вязкость ниже, чем у фоторезиста SU-8, желтоватый оттенок, высокий коэффициент поверхностного натяжения и слабую смачиваемость для стекла. Композитный материал на поверхности стеклянной подложки собирался в капли и нанесение с помощью центрифуги тонкого слоя такого композита по сравнению с фоторезистом было затруднено.

Данный нанокompозитный материал может быть использован для получения трехмерных периодических структур.

Технология изготовления образцов из фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов

При изготовлении образцов нанокompозитного материала для фотонных кристаллов за основу была взята технология изготовления образцов для фотонных кристаллов из чистого фоторезиста SU-8, которую можно представить, как следующую последовательность действий:

1. Нанесение фоторезиста на стеклянную подложку, закрепленную на оси центрифуги.
2. Формирование слоя фоторезиста толщиной порядка 50 мкм при центрифугировании на скорости 3000 об/мин в течении 3 минут.
3. Выдерживание в состоянии покоя в течении 15 минут для снятия механических напряжений перед запеканием.
4. Сушка при температуре 60°C в течении 5 минут.
5. Сушка при температуре 95°C в течении 30 минут.

6. Постепенное охлаждение до комнатной температуры в течении 15 минут.
7. Несколько этапов экспонирования от 30 секунд до 20 минут. На каждом этапе образец поворачивается на 120° для создания трехмерной картины поля в образце.
8. После экспонирования также следует оставить образец в покое на горизонтальной поверхности.
9. Полимеризация при температуре 95°C в течении 5-10 минут.
10. Проявление в гаммабутилорактоне в течении 5–7 минут, затем промывка в изопропиловом спирте в течении 2–3 минут.

2.5.2 Исследование оптических свойств нанокompозитного материала фоторезист/наночастицы

Как указывалось в предыдущем параграфе в настоящей работе был получен нанокompозитный материал с высокой (38 об%) концентрацией наночастиц и низким уровнем рассеяния света. Возможность синтеза фотонных кристаллов из полученного материала нуждается в проверке, поскольку неизвестно, как изменились фоточувствительные свойства данного фоторезиста при введении в него наночастиц диоксида титана.

Для исследования фоточувствительных свойств полученного композитного материала были изготовлены 5 образцов по технологии, описанной в предыдущем параграфе, с небольшими отличиями для композитного материала:

1. Композитный материал наносился на стеклянную подложку методом центрифугирования в течении 2 минут при 3000 об/мин.

2. Образец освещался ультрафиолетовой лампой в течении 40 минут.
3. Образец для полимеризации помещался муфельную печь и выдерживался в ней в течении 30 минут при температуре 90°C.
4. Образец проявлялся в гаммабутиролактоне без промывания в изопропиловом спирте.

Изготовленные образцы оказались устойчивыми к растворителю, что свидетельствовало о полимеризации композитного материала, т.е. нарушения процесса полимеризации при высоком содержании наночастиц не происходит. Это подтвердило возможность применения полученного материала для синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Исследование светорассеяния в композитном материале

Для синтеза трехмерных фотонных кристаллов из полученного композитного материала необходимо, чтобы он обладал достаточно низким уровнем рассеяния. Для оценки уровня рассеяния композитного материала осуществлялись замеры мощности нерассеянного излучения, прошедшего через пленку нанокompозитного материала. Схема экспериментальной установки, на которой проводилось исследование зависимости пропускания образца от времени изображена на рис.2.11.

Излучение гелий-неонового лазера (1) с помощью делительного кубика (2) разделялось на опорный и сигнальный пучки. Сигнальный пучок проходил через образец (3), попадал на фотодетектор (4), находящийся на расстоянии 85 мм от образца. Для исключения влияния колебаний мощности лазера опорный пучок отклонялся зеркалом (5) и попадал на фотодетектор (6).

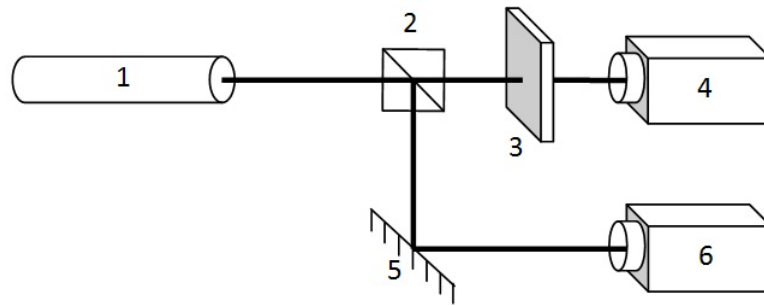


Рис. 2.11. Схема экспериментальной установки для измерения зависимости пропускания образца композитного материала от времени при охлаждении от температуры 95 до 23°. 1 – He-Ne лазер, 2 – делительный кубик, 3 – образец, 4,6 – фотодетектор, 5 – зеркало

Номинальная мощность лазера 2 мВт, мощность опорного пучка 1,086 мВт, мощность сигнального пучка 0,874 мВт.

Измерение мощности сигнального пучка проводились каждую минуту, опорного пучка - через в 5 минут. Мощность опорного пучка изменялась в пределах 0,1%, что не превышало погрешности прибора. Измерения начались практически сразу после извлечения образца из печи, в которой он находился при температуре 95°C, в течении 30 минут, до полного остывания до комнатной температуры.

На рисунке 2.12 представлена зависимость коэффициента пропускания композитного материала для длины волны $\lambda = 633$ нм от времени остывания. Как видно из рис. 2.12, через 10 минут наблюдалось некоторое незначительное падение пропускания. При полном охлаждении до комнатной температуры пропускание уменьшилось чуть более, чем на 5%. Такое изменение связано с коэффициентом теплового расширения фоторезиста и изменением плотности материала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный нанокompозитный материал может быть использован для синтеза фотонных кристал-

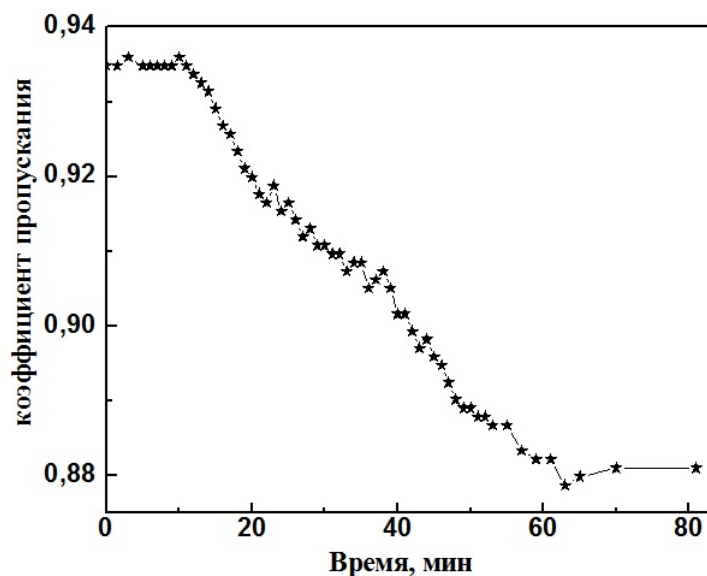


Рис. 2.12. Зависимость коэффициента пропускания образца композитного материала, от времени, при охлаждении от температуры 95°С до 23°С, на длине волны 633 нм

лов, т.к. он сохранил свои фоточувствительные свойства, обладает высоким коэффициентом преломления, и низким светорассеянием.

Определение показателя преломления композитного материала

Определение показателя преломления композитного материала осуществлялось по углу Брюстера. На рис. 2.13 представлена схема экспериментальной установки для определения коэффициента отражения исследуемого композитного материала.

Использовалось излучение гелий-неонового лазера на длине волны 633 нм, линейно поляризованного в плоскости падения. Излучение лазера (1) проходило через линейный поляризатор (2) и после отражения от образца (3) попадало на фотодетектор (4). Образец (3) располагался на поворотном столике, шкала которого позволяла задавать необходимый угол падения на образец. Фотодетектор поворачивался на необходимый угол вручную.

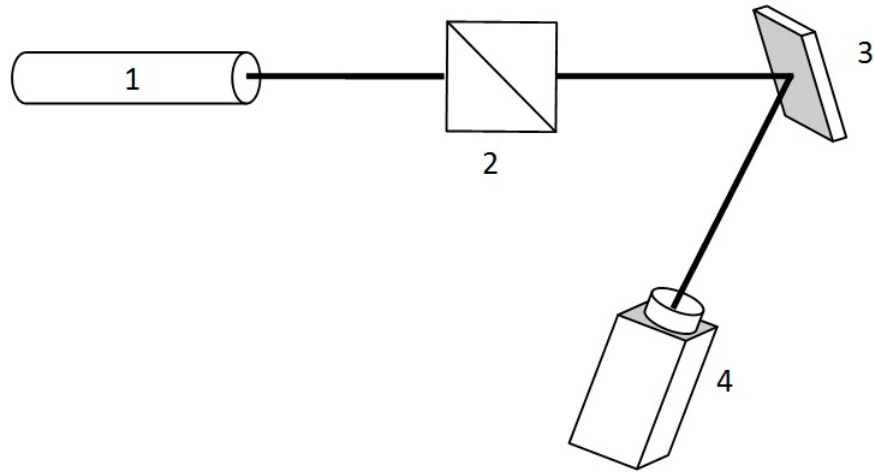


Рис. 2.13. Схема экспериментальной установки для определения показателя преломления композитного материала по углу Брюстера. 1 – гелий-неоновый лазер, 2 – поляризатор, 3 – образец, 4 – фотодетектор

На рис.2.14 представлена определенная экспериментальная зависимость коэффициента отражения исследуемого композитного материала от угла падения на длине волны 633 нм.

Минимум коэффициента отражения приходился на угол падения $62,5^\circ$, что соответствует показателю преломления композитного материала $n_c = 1,93$ на длине волны 633 нм. Расчетное значение показателя преломления композита для данной длины волны в рамках модели Бруггемана составило величину 1,97. Таким образом, получен нанокompозитный материал с показателем преломления превышающим пороговое значение $n_{th} = 1,9$ для возникновения запрещенной зоны в таком материале. Расчеты выполнены в приближении того, что толщина пленки композита бесконечно большая. Кроме того, считалось, что вклад в коэффициент отражения дает лишь первая граница раздела – воздух-композит, что отсутствуют отражения от двух других границ раз-

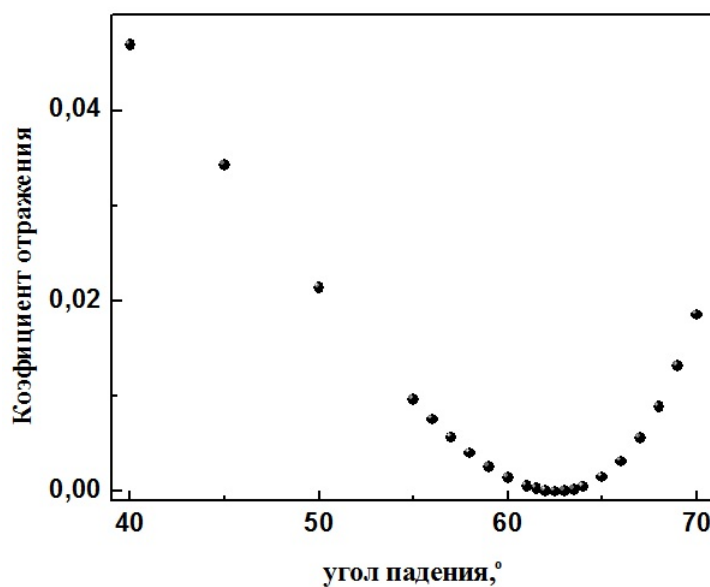


Рис. 2.14. зависимость коэффициента отражения пучка гелий-неонового лазера от угла падения на подложку

дела (композит-стекло и стекло-воздух). Контраст показателя преломления на первой границе раздела наибольший, вклад в коэффициент отражения эта граница раздела дает наибольший. Согласно расчетам, отражение от границ раздела композит-стекло и стекло-воздух сдвигает минимум коэффициента отражения системы влево, а значит, занижает эффективный показатель преломления композита. Таким образом, показатель преломления композитного материала с учетом указанных допущений не меньше чем 1,93 на длине волны 633 нм.

2.5.3 Исследование влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии

В настоящей работе для синтеза трехмерных решеток фотонных кристаллов использовалось непрерывное излучение гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 442 нм, соответствующей низкой поглотательной способности материала. В качестве фотоматериала использовался фоторезист с катионным механизмом полимеризации SU-8. Данный фоторезист обладает резким спадом как поглощения, так и чувствительности при переходе к длинам волн большим 400 нм. Так, на длине волны 442 нм он поглощает не более 15% падающего излучения [124].

Запись трехмерных решеток в фоторезисте SU-8 на указанной длине волны требует увеличения дозы облучения на несколько порядков, в то же время работать с длиной волны 442 нм гораздо удобнее, безопаснее, а сам процесс изготовления решеток становится намного дешевле.

Для формирования трехмерной решетки из фоторезиста методом интерференционной литографии использовалось троекратное экспонирование пленки фоторезиста картиной интерференции двух волн, как было описано в работе [125]. Схема эксперимента представлена на рис.2.15.

После каждого экспонирования образец поворачивается на 120° вокруг вертикальной оси. Время каждой из экспозиций было одинаковым и варьировалось от нескольких десятков секунд до 20 минут. Все элементы экспериментальной установки размещались на виброзащищенном столе массой около 500 кг, лежащем на пневматической подушке. Использовалось излучение гелий-

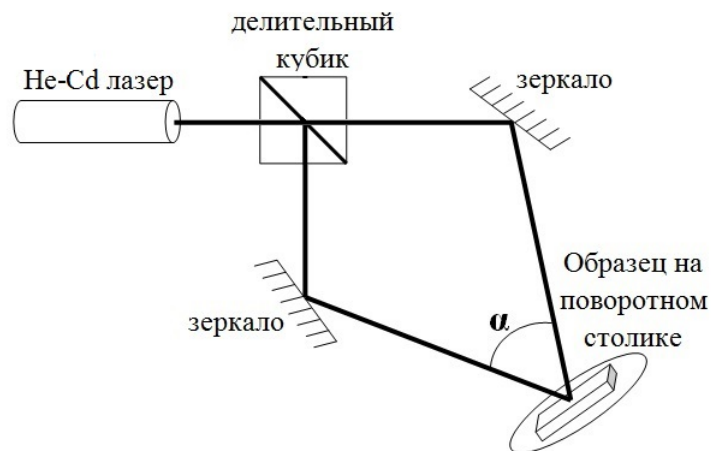


Рис. 2.15. Схема экспериментальной установки для записи трехмерных периодических структур

кадмиевого лазера ГКЛ-40(И) мощностью 80 мВт. Луч лазера расширялся примерно в 2,5 раза при помощи увеличения оптического пути. Для разделения и поворота луча использовались диэлектрические зеркала и светоделители с многослойными покрытиями и просветлением под данную длину волны. Поворот образца реализовывался с помощью специального поворотного столика, обеспечивающего как регулируемый наклон образца, так и его вращение в перпендикулярной плоскости с нужным шагом. Юстировкой образца в плоскости вращения можно было добиться совпадения оси вращения с оптической осью.

Было изготовлено множество образцов по технологии, описанной в предыдущем параграфе. Оказалось, что в ряде случаев адгезия фоторезиста к стеклу при малой площади облучаемой поверхности и дозе облучения недостаточная. Поэтому на поверхности стекла сначала формировался адгезионный слой фоторезиста, нанесенный и обработанный по той же технологии, что и основ-

ной слой, но перед запеканием засвеченный излучением ультрафиолетовой лампы по всей площади до полной полимеризации.

При освещении фоторезиста двумя когерентными пучками в объеме фоторезиста образуется стоячая волна - результат интерференции двух когерентных волн. Поскольку в качестве рабочих пучков используются гауссовы пучки, то амплитуда стоячей волны в поперечном сечении пучка также аппроксимируется распределением гаусса. При экспонировании фоторезиста решающее значение имеет время экспонирования и амплитуда поля стоячей волны в данной точке образца, поэтому нужно учитывать, что интенсивности стоячей волны на краю гауссова пучка может не хватать для полимеризации фоторезиста.

Период трехмерных периодических структур определяется периодом интерференционной картины и зависит от угла α между пучками при экспонировании фоторезиста следующим образом:

$$\Delta X \approx \frac{\lambda}{2\sin(\alpha/2)} \quad (2.6)$$

где λ – длина волны излучения = 442 нм. Таким образом, при увеличении угла между пучками уменьшается период решетки. Экспериментально можно легко реализовать геометрию интерференционной литографии при угле между пучками от 1 до 90°. При длине волны 442 нм это позволит записывать решетки с периодом от 25 мкм до 300 нм.

В соответствии с выражением 2.6 если $\alpha = 8,5^\circ$, то $\Delta = 2,98$ мкм (экспериментально получено значение $\Delta = 3,08-3,04$ мкм, фотография решетки представлена на рисунке 2.16), если $\alpha = 5^\circ$, то $\Delta = 5,06$ мкм (эксперименталь-

но получено значение $\Delta=4,97-5,01$ мкм, фотография решетки представлена на рисунке 2.17).

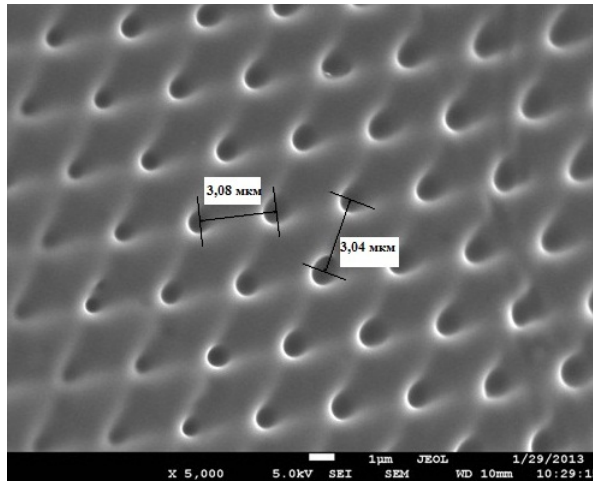


Рис. 2.16. Период трехмерной периодической структуры при угле между пучками $\alpha=8,5^\circ$

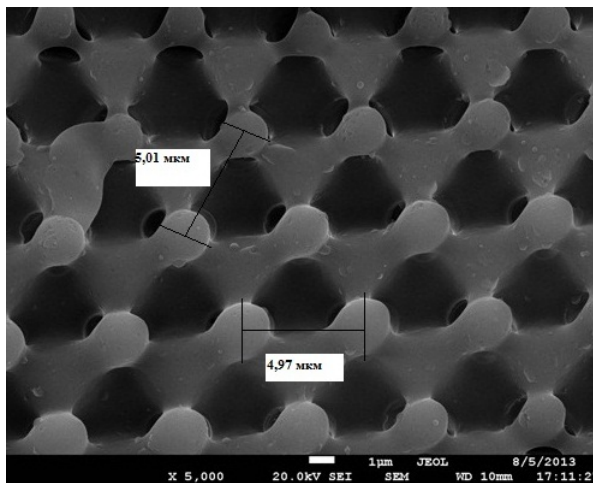


Рис. 2.17. Период трехмерной периодической структуры при угле между пучками $\alpha=5^\circ$

Таким образом, экспериментально подтверждено, что период трехмерных периодических структур, получаемых методом интерференционной литографии, зависит от угла α между пучками в соответствии с выражением 2.6.

При варьировании параметров записи трехмерных периодических структур, а именно, времени экспонирования и мощности пучков оказалось, что трехмерные решетки получаются с разной степенью открытости пор - скважностью. Так, решетка, изображение которой представлено на рис.2.18а), была получена при мощности пучков 7,5 мВт и времени экспонирования 8 минут, в то время как решетка, фотография которой приведена на рис.2.18б) была получена при мощности пучков 7,5 мВт и времени экспонирования 2 минуты.

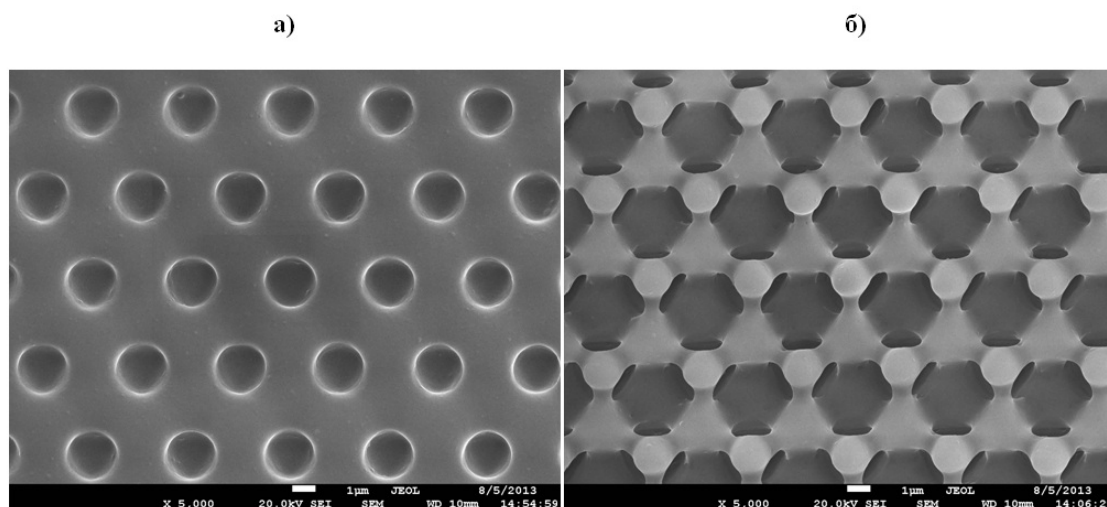


Рис. 2.18. Изменение "открытости" пор трехмерной периодической структуры в зависимости от времени экспонирования: а) $t = 8$, б) $t = 2$

При визуальном анализе изображений этих решеток видно, что решетка, полученная при длительных экспонированиях, имеет маленькие поры, в то время как решетка, полученная малых временах экспонирования имеет гораздо большие поры. Полученные изображения дают основания полагать, что необходимо учитывать дозу поглощенной энергии, а именно, произведение ин-

тенсивности пучка на время экспонирования.

$$D = P * t \quad (2.7)$$

Поскольку экспонирование производится гауссовыми пучками, то решающее значение имеет не интегральные величины мощности, а локальные, то есть интенсивности. У любого фоточувствительного материала есть пороговая доза при которой происходит модификация молекулярной структуры. Для фоторезиста SU-8 значение пороговой дозы полимеризации указывается в литературных источниках порядка 150 мДж/см² [126]. В ходе экспонирования различные участки фоторезиста получают различные дозы излучения и, таким образом, после проявления происходит их дифференциация на полимеризованные и неполимеризованные участки. В местах большей интенсивности полимеризация идет быстрее, так же как и при большем времени экспонирования полимеризация охватывает все большие области - это приводит к появлению решеток с разной степенью открытости пор.

Из выражения 2.7 должно следовать, что линейный размер заполимеризованной области фоторезиста должен быть пропорционален дозе излучения. Это напрямую следует из того факта, что мы используем для экспонирования гауссовы пучки, т.к. удельная мощность пучка на его краю меньше, чем в центре и для полимеризации фоторезиста в этой области нужны более длительные экспозиции. Для проверки данного факта было проведено исследование влияния мощности интерферирующих пучков на линейный размер структур при фиксированном времени экспонирования. Было записано более 10 структур, параметры записи которых приведены ниже в таблице 2.1.

Таблица 2.1. сравнение размеров трехмерных решеток записанных с одинаковым временем экспонирования при различных интенсивностях

Номер образца	Мощность, мВт	Время экспонирования, мин	Размер структуры, мкм
25.1	15	8	2750
29.4	2.5	8	2500
30.1	1.45	8	2200
25.2	15	4	2700
27.4	5.5	4	2150
29.1	2.5	4	1950
30.4	1.45	4	1850
25.3	15	2	2500
27.1	5.5	2	1800
29.2	2.5	2	1600

Таблица 2.2. сравнение размеров трехмерных решеток записанных с одинаковой мощностью при различных временах экспонирования

Номер образца	Мощность, мВт	Время экспонирования, мин	Размер структуры, мкм
31.1	1.3	8	1450
31.2	1.3	4	800
31.3	1.3	2	350

Мощность интерферирующих пучков менялась с 15 мВт до 1.45 мВт, при этом записывались 2,4 и 8-минутные решетки.

Из таблицы 2.1 видно, что при сохранении времени экспонирования и снижении интенсивностей на порядок не происходит значительного сдвига порога полимеризации, а значит правило дозы частично нарушается, т.к. при снижении интенсивности наблюдается уменьшение размеров структуры, но не линейное.

Далее приведем аналогичное сравнение при постоянной мощности и разным временем экспонирования - таблица 2.2

Из таблицы 2.2 видно, что время экспонирования влияет на порог полимеризации куда больше мощности излучения, особенно это заметно при маленьких мощностях.

При этом зависимость дозы излучения от произведения времени и мощности пучка нарушается. Если попытаться записать решетки с постоянной дозой, согласно выражению 2.7, то при уменьшении в n раз мощности пучка мы будем также в n раз увеличивать время экспонирования. Логично предположить, что размер экспонированного пятна при этом должен получиться примерно одинаковым, в пределах погрешности, однако, наблюдается совсем другая закономерность. На рис.2.19 мы видим снимки трех решеток записанных при постоянной дозе. При этом размеры этих решеток отличаются в несколько раз. Так при экспонировании в течении 2 минут пучком мощностью 12 мВт получаем структуру размером 300 мкм, тогда как при экспонировании на протяжении 6,5 минут пучком мощностью 3.5 мВт имеем размер 800 мкм, а при 23 минутном экспонировании пучком в 1 мВт получаем структуру размером 1500 мкм.

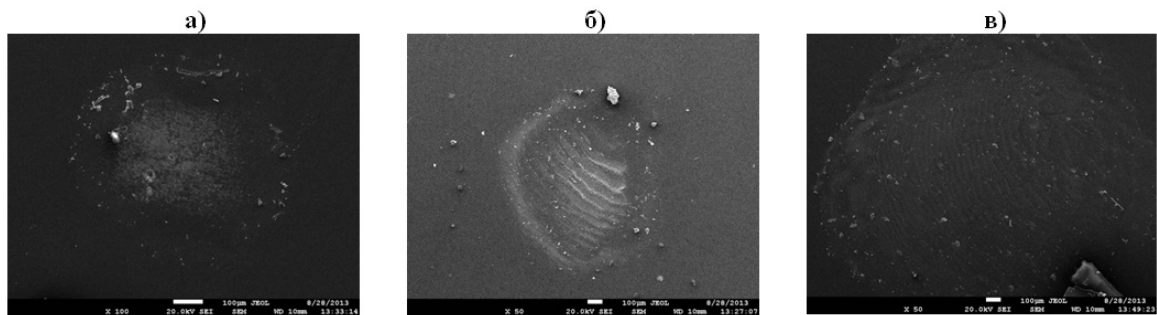


Рис. 2.19. Зависимость размера заэкспонированного пятна фоторезиста при постоянной дозе: а) $t = 2$ мин, $P = 12$ мВт, б) $t = 6.5$ мин, $P = 3.5$ мВт в) $t = 23$ мин, $P = 1$ мВт

Выявленная закономерность, а точнее нарушение закономерности (2.7) за-

ставляет иначе рассуждать о процессе полимеризации фоторезиста SU-8. Согласно нашим результатам, указанная в литературе закономерность выполняется при сравнительно небольшом диапазоне мощностей пучка. Если же мы пытаемся изменять один из параметров - время экспонирования или мощность в достаточно широких пределах, то этот закон нарушается, причем время экспонирования играет большую роль, чем интенсивность. Нелинейные процессы, чрезмерный нагрев образца лазерным пучком при длительном экспонировании, различная скорость диффузии фотокислоты при различных параметрах экспонирования приводят к выявленной закономерности.

2.5.4 Управляемое увеличение рассеяния в композитном материале

При нанесении композитного материала фоторезист-наночастицы на подложку с предварительным адгезионным слоем фоторезиста было зафиксировано помутнение пленки композита и появление у нее со временем характерного молочно-желтого цвета, пленка толщиной в несколько десятков микрон оказывалась полностью непрозрачной. Было проведено исследование зависимости пропускания образца от времени. Схема экспериментальной установки для реализации данного исследования обсуждалась ранее в параграфе 2.5.2. Образец, на котором проводились исследования, представлял из себя стеклянную подложку размером 15-25 мм с адгезионным слоем фоторезиста и слоем композита, нанесенным с помощью центрифуги. Скорость вращения центрифуги 3000 об/мин, время центрифугирования – 1 минута. Сушка образца происходила в течении 30 минут при температуре 95°C.

На рисунке 2.20 представлена зависимость мощности пучка гелий-неонового лазера, прошедшей сквозь образец, от времени остывания.

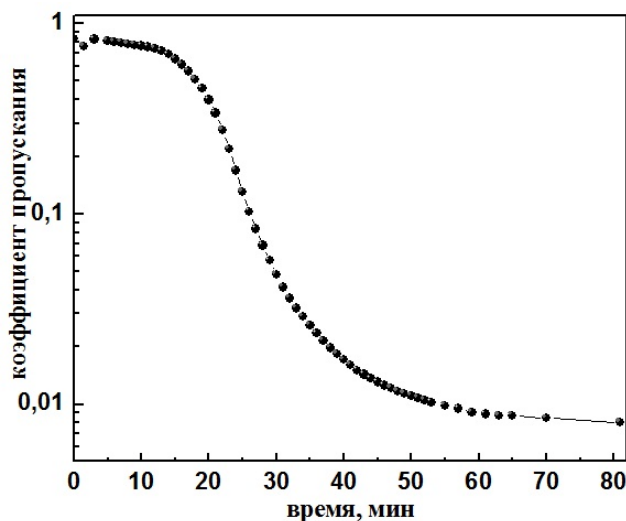


Рис. 2.20. Зависимость коэффициента пропускания образца композитного материала с использованием адгезионного слоя, от времени, при охлаждении от температуры 95 до 23°C, на длине волны 633 нм

Как видно из рис.2.20, через 10 минут наблюдалось резкое падение пропускания. При полном охлаждении до комнатной температуры пропускание уменьшилось более, чем в 100 раз. Характерное время уменьшения пропускания в 2 раза для данного образца составило 20 минут.

Обнаруженное поведение композитного материала при остывании ограничивает время записи решеток до 10 минут. Помутнение образца при охлаждении до комнатной температуры препятствует формированию интерференционной картины и, как следствие, записи трехмерных решеток в композитном материале. Степень помутнения находится в связи с объемной долей наночастиц диоксида титана, регулируя которую, можно добиться усиления или ослабления светорассеяния и использовать наблюдаемый эффект для изго-

товлении управляемых диффузоров, переключателей рассеяния, элементов управляющих когерентностью оптического излучения.

Для того, чтобы выяснить природу наблюдаемого светорассеяния были проделаны следующие процедуры:

1. В печь при температуре 50°C помещался рассеивающий образец, который в течении 10 минут стал прозрачным. 79

2. Температура плавно снижалась на 1°C и образец выдерживался при ней в течении 10 минут.

3. При визуальном наблюдении рассеяние в образце появилось при температуре 32°C , после чего эксперимент был прекращен, образец доставался из печи и становился полностью рассеивающим.

Как упоминалось ранее в параграфе 2.5.2, эффекта светорассеяния не возникает, если при изготовлении образца композит наносить непосредственно на стекло, без промежуточного адгезионного слоя. Сравнение пропускания через образец с адгезионным слоем и без такового (рис. 2.21) показывает, что композитный материал становится более пригодным для последующих экспонирований интерференционной картиной при нанесении непосредственно на стеклянную подложку без использования в качестве адгезионного слоя чистого фоторезиста SU-8.

Описанное светорассеяние связано с несколькими причинами:

1. Смачиваемость стекла композитным материалом заметно ниже смачиваемости стекла фоторезистом SU-8, а также ниже смачиваемости фоторезиста композитным материалом.

2. Энергия взаимодействия молекул подложки с молекулами композита ослабевает для образца без адгезионного слоя.

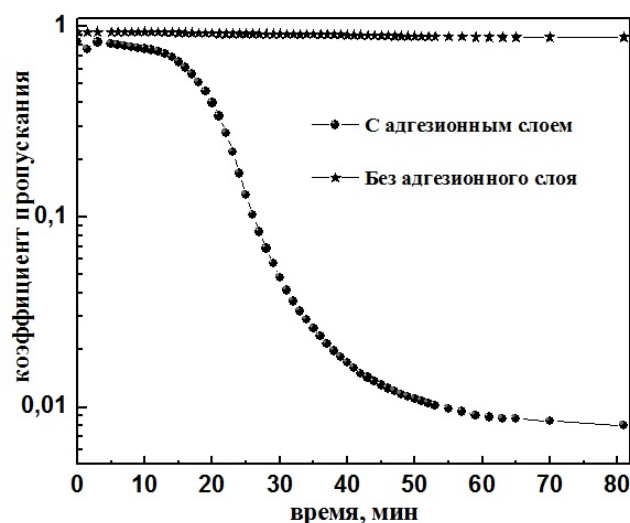


Рис. 2.21. Сравнение зависимости коэффициента пропускания образца композитного материала с адгезионным слоем и без адгезионного слоя, от времени, при охлаждении от температуры 95 до 23°C, на длине волны 633 нм

3. Стекло, фоторезист и наночастицы в нем имеют разные коэффициенты теплового расширения, что при нагревании и охлаждении приводит к появлению в материале механических напряжений и, как следствие, неоднородностей показателя преломления.

4. Из-за разной энергии взаимодействия композита и подложки, механические напряжения в образцах с адгезионным слоем и без него при одинаковых температурах имеют разную подвижность и способность к релаксации.

5. При остывании до комнатной температуры текучесть композита снижается и неоднородности «фиксируются». В результате образец композита на адгезионном слое рассеивает свет, а приготовленный без адгезионного слоя – оптически однороден.

6. При повторном нагревании образца с адгезионным слоем общая подвижность и текучесть композита возрастает, механические неоднородности исчезают и образец становится оптически однородным.

Наличие или отсутствие адгезионного слоя может негативно сказаться на записи в композитном материале трехмерных периодических структур. С одной стороны рассеяние света будет являться препятствием при экспонировании образцов и лучше использовать образцы без адгезионного слоя. В то же время такие структуры будут слабо держаться за поверхность подложки и при проявлении будут легче уходить в проявитель, чем структуры записанные на образце с адгезионным слоем.

Выводы

1. Разработан метод изготовления синтеза суспензий, содержащих до 5 об.% наночастиц диоксида титана.

2. Экспериментально исследованы оптические свойства суспензий наночастиц диоксида титана в воде, метилэтилкетоне и этаноле:

- получена зависимость показателя преломления суспензии от объемной доли наночастиц в диапазоне от 1,0 до 5,5 об.%; показатель преломления изменялся в пределах от 1,345 до 1,382 для водных суспензий и в пределах от 1,395 до 1,436 для суспензий в метилэтилкетоне;
- на основе моделей Максвелла-Гарнетта и Бруггемана определен эффективный показатель преломления используемых наночастиц равный 2,51;
- методом динамического рассеяния света обнаружено, что облучение ультрафиолетовым излучением в течение четырех часов приводит к повышению оптической однородности суспензий и увеличению их времени жизни.

3. Разработан метод изготовления фоточувствительного материала на основе фоторезиста SU-8 и суспензий наночастиц диоксида титана в метилэтилкетоне и этаноле.

4. Исследованы свойства полученного фоточувствительного композитного материала, обнаружено, что:

- показатель преломления увеличился от 1,59 до 1,93 на длине волны 633 нм;
- сохранилась фоточувствительность;
- сохранилась оптическая однородность при температурах запекания выше 30°C;
- при снижении температуры до 30°C наблюдается воспроизводимый эффект опалесценции, связанный с разным коэффициентом расширения композитного материала и адгезионного слоя.

5. Экспериментально исследовано влияние дозы облучения на основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии, обнаружено, что:

- порог полимеризации фоторезиста при постоянной мощности пучка (15 мВт) зависит от времени экспонирования, изменяющегося в диапазоне 2-8 минут;
- порог полимеризации фоторезиста при постоянном времени экспонирования (4 мин) практически не зависит от мощности пучка, изменяющегося в диапазоне 1-15 мВт;

- порог полимеризации фоторезиста при постоянном произведении мощности пучка на время экспонирования не сохраняется;

Глава 3

Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.

3.1 Генерация второй гармоники в изотропных средах. Генерация второй гармоники в фотонных кристаллах. Обзор литературы.

В настоящее время появляется все больше работ, посвященных записи $\chi^{(2)}$ решеток в изотропных средах. Актуальность этой темы обусловлена возможностью изготовления периодических структур из изотропных сред, например, для генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.

Изготовление фотонных кристаллов из нелинейных материалов (кристаллов) сопряжено с определенными технологическими трудностями, а также крайне дорого из-за высокой стоимости самих кристаллов. Самые популярные материалы для изготовления фотонных кристаллов, благодаря их дешевизне и простоте в обработке – полимеры и стекла, которые являются изотропными.

Как известно, в изотропных средах генерация второй гармоники невозможна из-за отсутствия нелинейности второго порядка или $\chi^{(2)}$, которая отвечает за генерацию второй гармоники в среде, и невыполнения условия фазового синхронизма – требования равенства скоростей распространения в среде излучений различных гармоник. Первое и второе условие выполняется в кристаллических средах, второе автоматически выполняется для фотонных кристаллов на границе запрещенной зоны [127]. Эти условия считались одновременно невыполнимыми для изотропных сред до тех пор, пока в 1981 году не была экспериментально обнаружена генерация второй гармоники в изотропной среде [128, 129]. Излучение неодимового лазера с длиной волны 1,064 мкм пропускалось через германосиликатное волокно, на выходе которого наблюдалось излучение с удвоенной частотой и длиной волны 532 нм. Коэффициент

преобразования излучения во вторую гармонику был крайне мал и составлял величину порядка 10^{-8} .

Увеличение коэффициента преобразования излучения во вторую гармонику до 3% [130] было достигнуто за счет предварительного многочасового облучения оптоволокна излучением лазера на основной частоте. Объяснение данного эффекта было дано в 1987 году в работе [131], в которой было предложено обобщение голографии на многочастотные поля и позволило объяснить наблюдаемое увеличение эффективности преобразования во вторую гармонику [130]. При воздействии излучения с неравным нулю средним кубом поля на изотропную среду с $\chi^{(2)} = 0$ записывается решетка [131]:

$$\chi^{(2)}(R) = \alpha \cdot E_{2\omega}(R)E_{\omega}^*(R)E_{\omega}^*(R), \quad (3.1)$$

В этом случае условие фазового синхонизма удовлетворяется автоматически [131].

При взаимодействии оптических полей с отличным от нуля средним по времени $\langle E^3 \rangle$ с веществом, имеющим нелинейную кубическую восприимчивость, возникает нелинейность второго порядка. Примером поля с $\langle E^3 \rangle \neq 0$ служит двухчастотное световое поле $E_{\omega} + E_{2\omega}$, обладающее полярной асимметрией, которая состоит в том, что действие куба светового поля в данной точке пространства имеет необладающее направление.

На рисунке 3.1 показан результат сложения колебаний с равными амплитудами, и частотами, отличающимися в 2 раза. Если проанализировать распределение поля (3.1) или проинтегрировать сумму напряженностей поля первой и второй гармоники, то становится ясно, что среднее значение электрического поля равно нулю. Однако, средний куб суммарного поля первой и второй

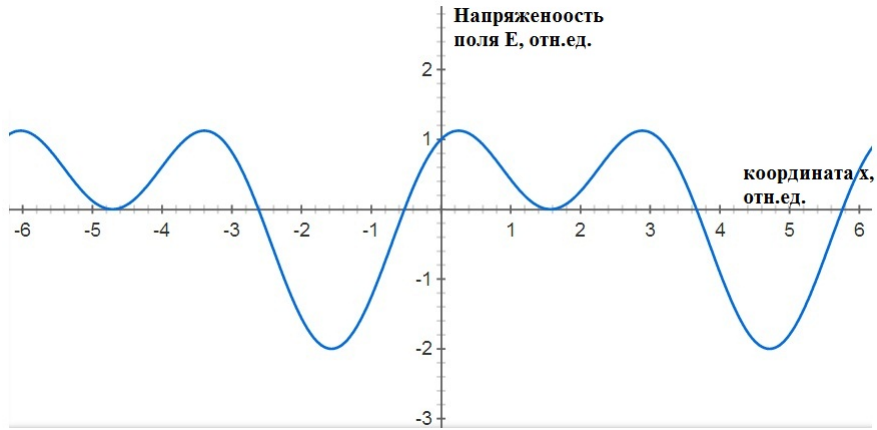


Рис. 3.1. Распределение амплитуды поля, полученного в результате сложения полей с частотами, отличающимися в 2 раза.

гармоник не равен нулю, а значит имеет выделенное направление (рис.3.2). В

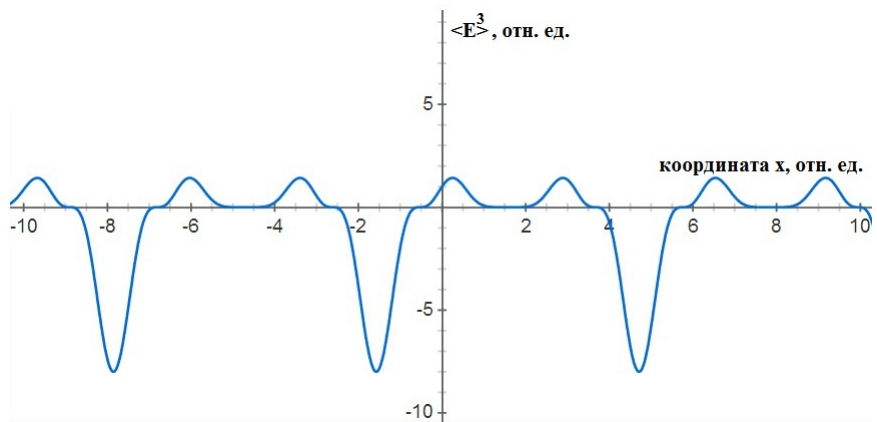


Рис. 3.2. Распределение среднего куба амплитуды поля, полученного в результате сложения полей с частотами, отличающимися в 2 раза.

изотропной среде при взаимодействии излучения первой и второй гармоник происходит упорядоченная переориентация дефектов, имеющих $\chi^{(2)} \neq 0$, что приводит к наведению в среде статической поляризации P второго поряд-

ка [132]:

$$P = -\frac{3}{4}\chi^{(3)}E(2\omega)^* * E(\omega)E(\omega)\cos(\Delta * k * z), \quad (3.2)$$

где $\Delta * k$ — так называемая расстройка волнового вектора. Записанная этой поляризацией решетка «считывается» двумя фотонами первой гармоники:

$$P(2\omega) = -\chi^{(2)}E^2(\omega)e^{i2k(\omega)z} \quad (3.3)$$

Выполнение условия фазового синхронизма обеспечивалось тем, что в местах локального совпадения максимумов первой и второй гармоник упорядочение дефектов шло интенсивнее [132]. Для проверки данной теории был проведен эксперимент по записи $\chi^{(2)}$ решетки в волокне основным излучением и его второй гармоникой. Времени записи около 5 минут было достаточно для достижения коэффициента преобразования излучения во вторую гармонику равного 0,03%.

Увеличение пиковой мощности используемого излучения приводит к появлению эффектов самомодуляции, которые, к счастью, не влияют на генерацию второй гармоники в волокне, в котором записана $\chi^{(2)}$ решетка [133].

Возможно стирание $\chi^{(2)}$ решеток излучением второй гармоники [134] и возможна новая запись $\chi^{(2)}$ решетки после ее стирания. Стирание $\chi^{(2)}$ решетки объяснялось в рамках модели, в соответствии с которой при записи происходит разделение зарядов, а при затирании — их рекомбинация. Мощность генерации второй гармоники $P_{2\omega}$ в волокне была пропорциональна квадрату времени затирания t .

В работе [135] показано, что термическая обработка и гидрогенизация опто-

волокна приводит к значительному увеличению коэффициента преобразования излучения во вторую гармонику по сравнению с необработанным волокном. В работе [136] сообщалось о возможности стирания решеток ультрафиолетовым облучением и нагревом.

В работе [137] была исследована зависимость коэффициента преобразования излучения во вторую гармонику от состояния поляризации и входной интенсивности инфракрасного излучения. Наблюдался процесс насыщения интенсивности сигнала второй гармоники при увеличении интенсивности считываемого излучения, что объясняется эффектом фазовой самомодуляции и кроссмодуляции, которые нарушают условие фазового синхронизма. Также исследовано влияние нелинейного эффекта Керра на фазовый синхронизм [138].

В ранних моделях записи $\chi^{(2)}$ решеток предполагалось, что периодические изменения в изотропной среде происходят из-за оптического выпрямления или других нелинейных процессов третьего порядка. Этот факт проверялся в работе [139], в которой было рассчитано статическое поле E_s , создаваемое поляризацией, описываемой выражением 3.2. Эта величина для плавленого кварца оказалась равной $E_s = 102$ В/м, а внешнее поле величиной порядка 106 В/м не приводит к появлению статической восприимчивости $\chi^{(2)}$.

Была предложена волновая модель генерации второй гармоники с учетом фазовой самомодуляции в одномодовых оптических волокнах со ступенчатым профилем показателя преломления [140]. Для проверки достоверности предложенной теории использовались экспериментальные результаты из более ранней работы [132], в которой было показано, что увеличение длины во-

локна приводит к экспоненциальному росту эффективности преобразования излучения во вторую гармонику.

В работах [141–143] рассмотрено влияние γ -облучения на эффективность генерации второй гармоники в оптическом волокне. Было обнаружено существенное (приблизительно в 20 раз) увеличение эффективности генерации в волокнах, сердцевина которых была легирована германием. Результат объяснялся значительным увеличением концентрации центров окраски после γ -облучения или увеличением концентрации дефектов, которые обладают ненулевой поляризуемостью второго порядка.

В работе [144] исследовалось влияние сильного электрического поля $E \sim 10^8$ В/м на эффективность генерации второй гармоники, значительное увеличение эффективности генерации второй гармоники наблюдалось при отсутствии синхронизма.

В работе [145] сообщалось о записи $\chi^{(2)}$ решеток в заготовках для вытяжки оптоволокна, эффективность преобразования была порядка $\sim 10^{-7}$. В заготовках не удалось наблюдать генерацию второй гармоники при облучении только излучением основной частоты, из чего был сделан вывод о роли волноводных процессов при генерации второй гармоники в волокне. О генерации второй гармоники в различных объемных изотропных материалах сообщалось в работе [146].

Исследование генерации второй гармоники в объемных образцах позволило исключить влияние эффектов, связанных со свойствами волокна. В работе [147] сообщается о записи $\chi^{(2)}$ -решеток в свинцово-силикатном стекле **ЖС-4** и стекле **ЖС-18**, легированном полупроводниковыми микрокри-

сталлитами. Было показано, что конкретный механизм разделения заряда может различаться в разных материалах.

В работе [148] был обнаружен резонансный рост коэффициента преобразования излучения во вторую гармонику до 10^3 раз, если длина волны первой гармоники совпадала с пиком в спектре поглощения исследуемого материала. В работе [149] описано получение фотоиндуцированной генерации второй гармоники в первоначально centrosymmetric монокристаллах перхлората меди $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2$. Исследовалось появление $\chi^{(2)}$ нелинейности при облучении мощным лазерным излучением. Однако генерация второй гармоники в данном случае возможна непродолжительное время сразу после наведения нелинейности, что связано с особенностями структуры перхлората меди.

Генерация второй гармоники возможна в желатине с наночастицами золота, в работе [150] полагалось, что $\chi^{(2)}$ нелинейность возможна в желатине именно благодаря присутствию золотых наночастиц. Возникновение фотоиндуцированной нелинейности на длине волны излучения азотного лазера наблюдалось в стеклах BiB_3O_6 , эффективность преобразования варьировалась степенью кристалличности материала [151]. Исследовались поляризационные свойства фотоиндуцированной второй гармоники в германо-силикатных стеклах [152], а также термостабильность $\chi^{(2)}$ нелинейности в свинцово-фосфатных стеклах [153].

Сообщается об изготовлении периодических структур с нелинейностью второго и третьего порядка и исследовании нелинейно-оптических свойств таких периодических сред [154, 155]. Впервые о нелинейных процессах в условиях периодических сред было заявлено в работе [156]. Рассматривалась периодически модулированная нелинейность второго порядка, которая приводила

к брегговской дифракции излучения оптических гармоник, вследствие чего направление распространения луча гармоники отличалось от направления основного излучения. Процесс получил название нелинейной дифракции. После появления термина «фотонный кристалл», среды с периодической оптической нелинейностью, но без модуляции показателя преломления, стали обозначать термином «нелинейный фотонный кристалл». Для одномерного фотонного кристалла, состоящего из материала с нелинейностью второго порядка, возможна генерация второй гармоники прошедшего и отраженного излучения накачки. Нелинейное взаимодействие волн зависит как от фазовых соотношений между волнами разных гармоник, так и от дисперсии показателей преломления в среде фотонного кристалла, а также от несогласованности фазовых и групповых скоростей в нелинейной части фотонного кристалла [156].

Все известные работы по генерации второй гармоники в фотонных кристаллах можно разделить на две группы. Первая – генерация второй гармоники в средах с периодически модулированной нелинейностью. Вторая – генерация второй гармоники с использованием фотонных кристаллов из нелинейно-оптических материалов.

Работы первой группы направлены на создание в нелинейной среде фазового синхронизма. Для эффективного протекания нелинейного процесса на большой длине взаимодействия необходимо равенство скоростей распространения исходной и полученной волны (например, первой и второй гармоник). Это условие называется фазовым синхронизмом и всегда трудно выполнимо из-за дисперсии материала. В нелинейной среде преобразование излучения во вторую гармонику происходит на длине $L = \lambda_0^\omega / 4(n_{2\omega} - n_\omega)$, называемой эффективной длиной взаимодействия. При достижении этой длины начинается

обратный процесс перекачки энергии. Если по достижении длины L сменить знак нелинейности, то процесс продолжится еще на расстояние L . Таким образом, если сделать нелинейность периодической по знаку, то будет достигнуто условие фазового синхронизма. Этот метод увеличения эффективности преобразования впервые был предложен в работе [157], а в работе [158] была впервые получена подобная структура.

Работы второй группы направлены на создание фотонных кристаллов с запрещенной зоной для генерации второй гармоники. Генерация может происходить как на границах раздела диэлектриков, где локально нарушается симметрия, связанная с центром инверсии, так и в нелинейной среде одного из диэлектриков. Для удовлетворения условию фазового синхронизма используется возникновение на длинах волн вблизи запрещенной зоны полосы аномальной дисперсии [159].

Фотоннокристаллические волокна для генерации второй гармоники были рассмотрены в работе [160]. Для удовлетворения условия фазового синхронизма использовалась межмодовая дисперсия. Анализ литературы дает основания утверждать, что нет работ, посвященных исследованию генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах, изготовленных из изотропного материала, в котором $\chi^{(2)}$ нелинейность создавалась бы динамически одним из способов, описанными выше. В то же время изготовить фотонный кристалл из изотропного материала гораздо проще, чем из нелинейно-оптических материалов, нелинейные процессы в которых хорошо исследованы и промоделированы [161]. Таким образом, моделирование нелинейно-оптических процессов в одномерных фотонных кристаллах из изотропного материала является актуальной задачей современной физики конденсированного состояния .

Основная цель настоящей главы – расчет эффективности генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала (стекла). Для достижения поставленной цели необходимо было сделать следующее:

1. Подобрать программную среду для реализации поставленной задачи и проверить работоспособность метода на простейших задачах по распространению электромагнитных волн
2. Задать структуру одномерного фотонного кристалла и промоделировать пространственное распределение интенсивности волн первой и второй гармоники в такой структуре
3. Задать распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в указанной структуре, наведенной за счет эффекта оптического выпрямления, возникающего при освещении такой структуры первой и второй гармониками излучения оптического диапазона длин волн
4. Провести расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику при облучении структуры с записанной $\chi^{(2)}$ решеткой излучением с длиной волны, соответствующей излучению первой гармоники

3.2 Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала

Для использования структурированных сред в качестве метаматериалов в прикладных задачах требуется оптимизация геометрии их структурных эле-

ментов, подбор типа и периода решетки, а также выбор материала, обладающего подходящими оптическими свойствами. Как показывают экспериментальные и теоретические исследования, оптические свойства таких материалов очень чувствительны ко всем перечисленным параметрам. Именно этим определяется особая роль моделирования и компьютерного конструирования этих свойств. Одним из наиболее популярных методов для численного решения задач электродинамики является FDTD (Finite Difference Time Domain) – КРВО (метод конечных разностей во временной области), описанный в работах [162–164].

3.2.1 Метод конечных разностей во временной области

Быстрые темпы развития вычислительной техники привели к возможности создания компьютерных программ, реализующих абстрактную модель некоторой системы, в которой распространяется электромагнитное излучение. Одним из наиболее популярных методов для численного решения уравнений Максвелла является FDTD (Finite-Difference Time-Domain) или Временной Метод Конечных Разностей. FDTD метод включает в себя множество самых разнообразных возможностей и преимуществ перед другими вычислительными методами:

1. Возможность моделирования сред с дисперсными и нелинейными свойствами.
2. Возможность задания сред из сложных геометрических объектов, а также анизотропных, дисперсных и нелинейных сред.
3. Возможность применения различных типов вычислительных сеток в зави-

симости от особенностей вычислительных алгоритмов (помимо первично предложенной прямоугольной сетки [165]), использования методов пост-процессорной обработки результатов.

4. Возможность проведения расчетов больших задач на кластерных вычислительных системах благодаря присущей FDTD методу высокой параллельной эффективности.
5. FDTD представляет возможность наблюдать реальное поведение полей во времени

FDTD-метод, возможно, самый популярный численный метод решения нестационарных задач электродинамики. Впервые алгоритм этого метода был предложен Кейном Ий в 1966 году [165]. В данный момент существует большое число модификаций данного метода. Рассмотрим вариант, основанный на явной разностной схеме. Этот метод позволяет явно выразить значения компонент электромагнитного поля на следующем временном слое через значения на текущем слое. Недостатком метода является ограничение шага по времени и требование больших вычислительных ресурсов.

Рассмотрим уравнения Максвелла в ТМ случае $E_x = E_z = H_y = 0$ в отсутствие токов и свободных зарядов:

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \times \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \times \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \times \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad (3.6)$$

Задача решается в прямоугольной двумерной области $S = \{(x, z) : 0 \leq x \leq a, 0 \leq z \leq b\}$.

Введем в этой области разностную сетку $w_h = \{x_i = ih_x, z_j = jh_z, i, j = 0, 1, \dots, N_z\}$.

Отрезок времени, на котором рассматривается решение задачи, также разбивается на конечное число интервалов – вводится сетка по временной переменной $w_s = \{t_s = st, s = 0, 1, \dots\}$.

Значение сеточной функции F в некотором узле сетки (x_i, z_j) в момент времени t_s обозначим через

$$F_{i,j}^s = F(ih_x, jh_z, s\tau). \quad (3.7)$$

Компонента поля E_y рассматривается в узловых точках области (i, j) и в моменты времени s . Компоненты поля H_x, H_z – в промежуточных точках области $(i, j + 0,5), (i + 0,5, j)$ и в промежуточные моменты времени $s + 0,5$.

Такое рассмотрение позволяет записать пространственные и временные производные в уравнениях через центральные разности. Например, для функции F в точке $(x_i = ih_x, z_j = jh_z)$ в момент времени $t = st$ производные по x и по t будут иметь вид:

$$\frac{F_{i,j}^s}{\partial x} = \frac{F_{i+\frac{1}{2},j}^s - F_{i-\frac{1}{2},j}^s}{\partial x} + O[(h_x)^2] \quad (3.8)$$

$$\frac{F_{i,j}^s}{\partial t} = \frac{F_{i,j}^{s+\frac{1}{2}} - F_{i,j}^{s-\frac{1}{2}}}{\partial t} + O[(\tau)^2] \quad (3.9)$$

Если представить в таком виде все производные в уравнениях Максвелла (3.4)-(3.6), то они приобретают следующий вид:

$$\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s-\frac{1}{2}}}{\tau} = \frac{(E_y)_{i,j+1}^s - (E_y)_{i,j}^s}{\mu * h_z} \quad (3.10)$$

$$\frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s-\frac{1}{2}}}{\tau} = \frac{(E_y)_{i+1,j}^s - (E_y)_{i,j}^s}{\mu * h_x} \quad (3.11)$$

$$\frac{(E_y)_{i,j}^{s+1} - (E_y)_{i,j}^s}{\tau} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j-\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}}}{h_z} - \frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i-\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}}}{h_x} \right] \quad (3.12)$$

Уравнения 3.10-3.12 позволяют явно выразить значения компонент электромагнитного поля на следующем временном слое через значения на текущем слое:

$$(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} = (H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s-\frac{1}{2}} + \frac{\tau * [(E_y)_{i,j+1}^s - (E_y)_{i,j}^s]}{\mu * h_z} \quad (3.13)$$

$$(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} = (H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s-\frac{1}{2}} - \frac{\tau}{\mu * h_x} [(E_y)_{i+1,j}^s - (E_y)_{i,j}^s] \quad (3.14)$$

$$(E_y)_{i,j}^{s+1} = (E_y)_{i,j}^s - \frac{\tau}{\varepsilon} \left[\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j-\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}}}{h_z} - \frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i-\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}}}{h_x} \right] \quad (3.15)$$

Аналогично рассматривается случай для ТЕ мод ($H_x=H_z=E_y=0$).

3.2.2 Решение модельных задач методом конечных разностей во временной области

Для того, чтобы убедиться, что выбранный метод дает адекватные результаты для рассматриваемой задачи, необходимо проверить его работоспособность на постейших примерах, а именно, для отражения электромагнитной волны от поверхности идеального диэлектрика, от идеального проводника и от границы раздела воздух-поглощающая среда. Для реализации метода конечных разностей была выбрана программная среда МЕЕР, описанная в работах [162–164].

Отражение излучения от границы раздела идеального диэлектрика и воздуха

Для идеального диэлектрика проводимость $\sigma = 0$. Величина $\varepsilon' = \varepsilon + i * 2\sigma/\nu$ является действительной величиной, $\varepsilon' = \varepsilon$. При $\varepsilon > 0$ показатель преломления n - действительная величина и $n' = n$. Коэффициент отражения при нормальном падении R_{\perp} оказывается равным:

$$R_{\perp} = \left| \frac{E_{\text{отр.}}}{E_{\text{пад.}}} \right|^2 = \frac{\left| \sqrt{\varepsilon'} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\varepsilon'} + 1 \right|^2} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (3.16)$$

Это выражение представляет собой частный вид формул Френеля. Уравнение, описывающее распространение плоской волны при $\sigma = 0$ с учетом $v = c/\sqrt{\varepsilon}$

принимает вид:

$$E(z) = E_0 e^{-i\omega(t - \frac{n}{c}z)} \quad (3.17)$$

свидетельствующий о распространении волны в среде без изменения амплитуды вдоль оси z . Перед поверхностью среды в результате интерференции падающей и отраженной волн образуется стоячая волна, с минимумом или максимумом поля $|E|$ на границе. Часть энергии поступает в среду в виде бегущей волны. На рис.3.3 представлено распределение напряженности электрического поля при отражении плоской волны от идеального диэлектрика с показателем преломления $n = 1,5$ в 3, 14 и 40 моменты времени МЭЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-диэлектрик показана черной вертикальной линией и находится в середине структуры. Кроме того приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени.

Из рис. 3.3 видно, что электромагнитная волна, встречая на своем пути границу раздела воздух-диэлектрик проходит в диэлектрическую среду с уменьшением длины волны в n раз, согласно показателю преломления диэлектрика.

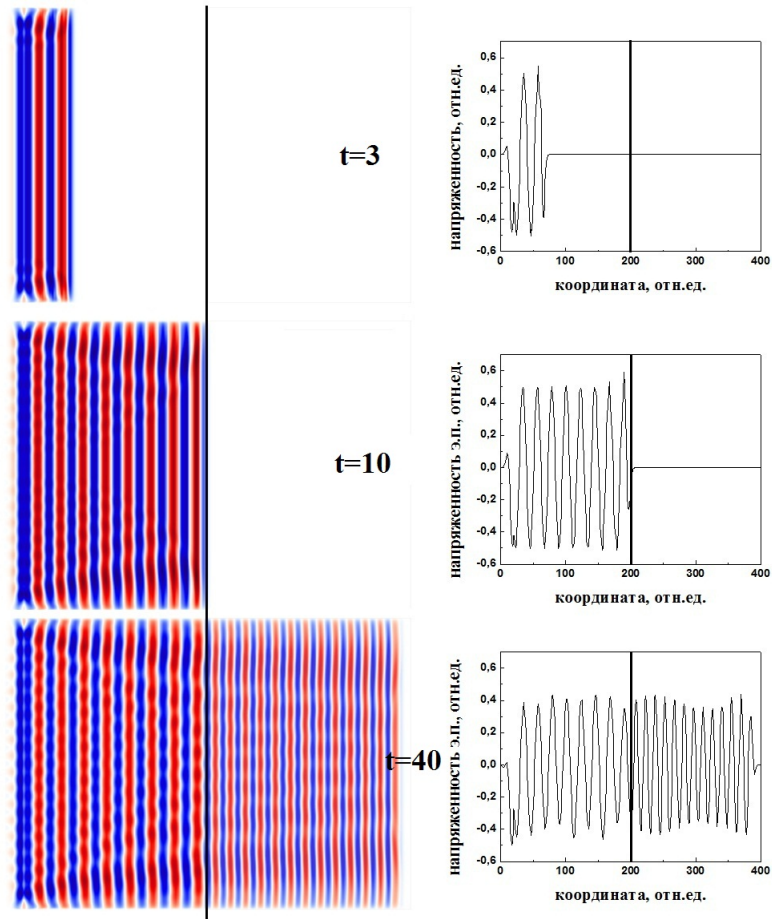


Рис. 3.3. Распределение напряженности электрического поля при отражении плоской монохроматической волны от идеального диэлектрика в 3, 14 и 40 моменты времени.

Отражение излучения от границы раздела поглощающей среды и воздуха

Для поглощающей среды диэлектрическая проницаемость равна $\varepsilon' = \varepsilon + i\frac{2\sigma}{\nu}$, а показатель преломления: $\sqrt{\varepsilon'} = n + ink$. Коэффициент отражения от такой поверхности при нормальном падении R_{\perp} равен:

$$R_{\perp} = \frac{\left| \sqrt{\varepsilon'} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\varepsilon'} + 1 \right|^2} = \frac{(n-1)^2 + n^2k^2}{(n+1)^2 + n^2k^2} \quad (3.18)$$

Выражение 3.18 можно представить в другом виде, учитывая что:

$$\varepsilon + i\frac{2\sigma}{\nu} = (n + ink)^2 \quad (3.19)$$

Разделяя действительную и мнимую части в 3.19, находим:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{4\sigma^2}{\nu^2}} + \varepsilon \right), n^2 k^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{4\sigma^2}{\nu^2}} - \varepsilon \right) \quad (3.20)$$

Если проводимость σ велика, как это имеет место в случае металлов, то $\varepsilon \ll \sigma/\nu$. Тогда вместо выражения 3.20 получаем:

$$n \approx nk \approx \sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \quad (3.21)$$

С учетом соотношения 3.21 коэффициент отражения выражаемый формулой 3.18 равен

$$R_{\perp} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \approx 1 - \frac{2}{n} \approx 1 - \frac{2}{nk} \quad (3.22)$$

В области малых частот и при большой величине σ коэффициент отражения близок к единице. Выражение для электрического поля в среде с комплексной диэлектрической проницаемостью можно получить из 3.18:

$$E(z) = E_0 e^{-\left(\frac{2\pi \cdot n \cdot k}{c\lambda}\right)z} e^{-i\omega\left(t - \frac{n}{c}z\right)} \quad (3.23)$$

Выражение 3.23 описывает волну, распространяющуюся вдоль оси z с ослаблением амплитуды по экспоненциальному закону. Расстояние δ , на котором

амплитуда волны убывает в e раз, называет толщиной скин-слоя

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi nk} \quad (3.24)$$

Ослабление волны в поглощающей среде удобнее записывать для мощности (потока энергии излучения) $P(z)$, а не для амплитуды волны

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{4\pi n\beta z}{\lambda}} = P_0 e^{-\beta z} \quad (3.25)$$

где β коэффициент поглощения, имеющий размерность обратной длины

$$\beta = \frac{4\pi nk}{\lambda} \quad (3.26)$$

Величина $1/\beta$ представляет собой расстояние, на протяжении которого мощность убывает в e раз. На рисунке 3.4 представлено распределение напряженности поля плоской монохроматической волны при распространении через поглощающую среду в 3, 14 и 40 моменты времени МЭЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-поглощающая среда, проводимость которой $\sigma = 1$, показана черной вертикальной линией и находится в середине структуры. Кроме того приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени. Из рисунка 3.4 видно, что при попадании в поглощающую среду электромагнитная волна быстро затухает.

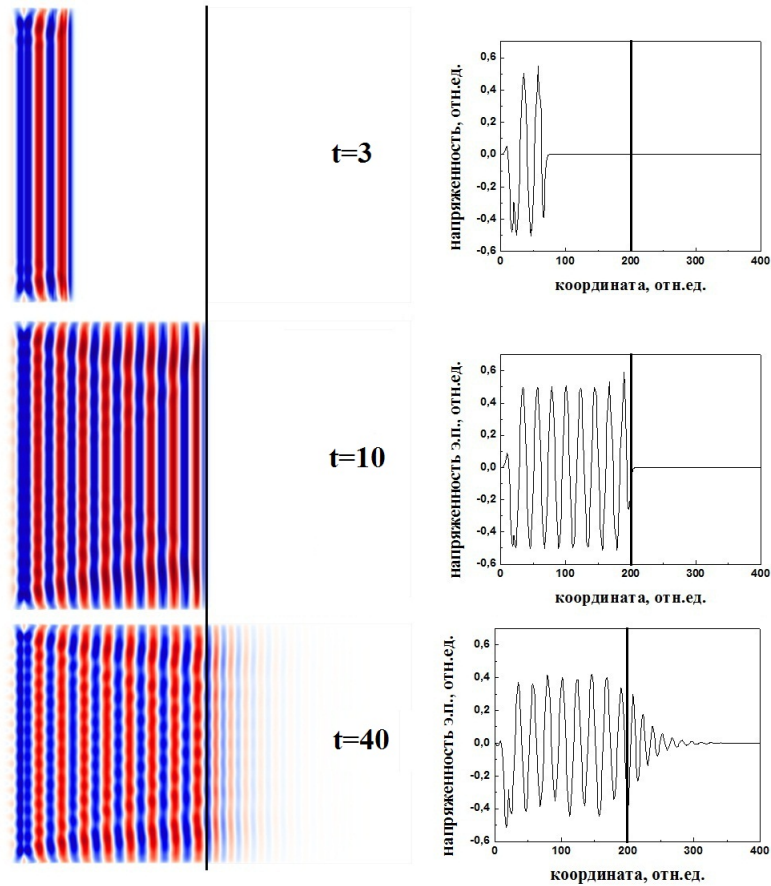


Рис. 3.4. Распределение напряженности электрического поля при распространении плоской монохроматической волны через поглощающую среду в 3, 14 и 40 моменты времени.

Отражение излучения от границы раздела идеального проводника и воздуха

В идеальном проводнике $1/\sigma = 0$. В этом случае $n = \sqrt{\epsilon'} \rightarrow \infty$. Толщина скин-слоя δ стремится к нулю. Коэффициент отражения от поверхности равен единице. Перед поверхностью образуется стоячая волна. На рис. 3.5 представлено распределение напряженности поля плоской электромагнитной волны при отражении от идеального проводника в 3, 14 и 40 моменты времени МЭЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-диэлектрик показана черной вертикальной линией и находится в

середине структуры. Кроме того приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени.

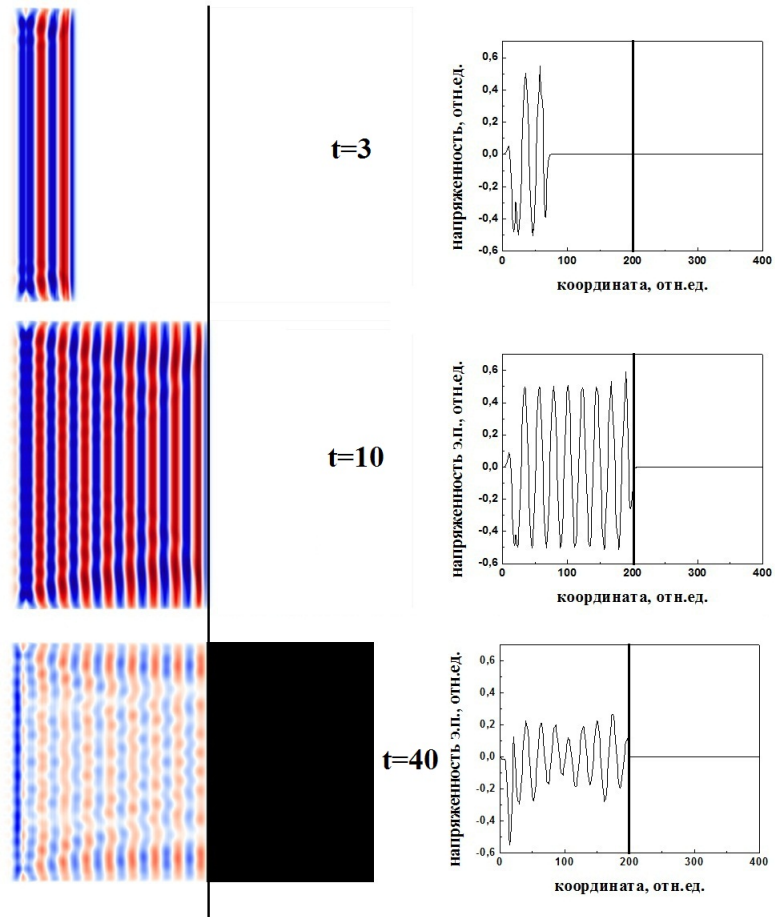


Рис. 3.5. Распределение напряженности электрического поля при отражении плоской монохроматической волны от идеального проводника в 3, 14 и 40 моменты времени.

Из рис.3.5 видно, что поле не проникает внутрь идеального проводника, а практически полностью от него отражается.

Таким образом, методом конечных разностей проведено моделирование распространения электромагнитных волн в простейших случаях, связанных со взаимодействием излучения с различными средами. Результаты моделирования согласуются с теоретическими и эмпирическими представлениями о таком взаимодействии.

3.2.3 Формирования $\chi^{(2)}$ решеток в одномерном фотонном кристалле

В соответствии с принятой моделью Б.Я. Зельдовича формирования $\chi^{(2)}$ решеток [131], описанной в параграфе 3.1, при взаимодействии излучения с неравным нулю средним кубом $\langle E^3 \rangle$ со средой с $\chi^{(2)} = 0$ записывается решетка, описываемая следующим выражением:

$$\chi^{(2)}(R) = \alpha \cdot E_{2\omega}(R)E_{\omega}^*(R)E_{\omega}^*(R), \quad (3.27)$$

Анализ литературы по генерации второй гармоники в стеклах дает основания полагать коэффициент α малой величиной порядка 0,01 [153]. Из выражения 3.27 можно определить распределение наведенной $\chi^{(2)}$ - нелинейности в среде фотонного кристалла. Рассчитав распределение нелинейности второго порядка можно промоделировать процесс генерации второй гармоники в среде. Для выполнения вычислений распределения нелинейности второго порядка методом конечных разностей необходимо:

1. Задать структуру с периодическим показателем преломления - одномер-

ный фотонный кристалл, представленный на рис.3.6. Использовались стекло и воздух с показателями преломления $n = 1,5$ и $n = 1,0$. Размер стеклянных пластинок задавался равным $\lambda_0/6 = 0,177$ мкм, а расстояние между ними задавалось равным $\lambda_0/4 = 0,266$ мкм, где $\lambda_0/4 = 1,064$ мкм.

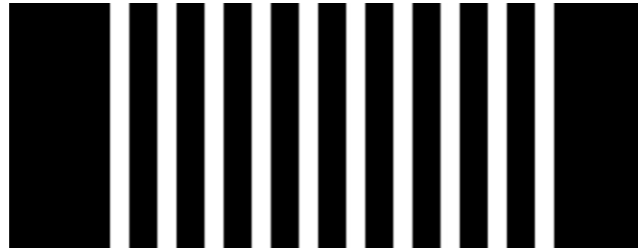


Рис. 3.6. Распределение показателя преломления в модельном одномерном фотонном кристалле. Белым изображен материал с $n=1,5$, черным изображена воздушная среда с $n=1,0$.

2. Поместить в среду источник плоских монохроматических волн с излучаемой длиной волны λ . В единицах измерения МЕЕР частота излучения равна $f = a/\lambda$, где a – параметр, определяющий размеры системы или период решетки.
3. Запустить моделирование 531 моментов времени в единицах измерения МЕЕР для распространения двух электромагнитных волн с длинами λ и $\lambda/2$, отличающимися в 2 раза – первой и второй гармоники.
4. «Снимать» в каждый момент времени с «детекторов» программы значения полей первой и второй гармоники, после обработки которых вычислять результирующее распределение поля в среде, а также средний куб этого поля.

Был проведен ряд численных экспериментов по распространению двух

волн с длинами волн, отличающимися в 2 раза, для описанной структуры одномерного фотонного кристалла и разных наборов длин волн. В качестве длин волн первой гармоники были рассмотрены все длины волн в диапазоне от 10 нм до 10 мкм с шагом 10 нм. Подробнее стоит рассмотреть 4 длины волны, на область которых приходится наиболее эффективная генерация второй гармоники. В качестве первой гармоники были выбраны длины волн $\lambda_1 = 1,206$ мкм, $\lambda_2 = 1,226$ мкм, $\lambda_3 = 1,246$ мкм, $\lambda_4 = 1,266$ мкм. На рисунке 3.7 представлено пространственное распределение интенсивности первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле для длин волн λ_3 и λ_4 и их вторых гармоник.

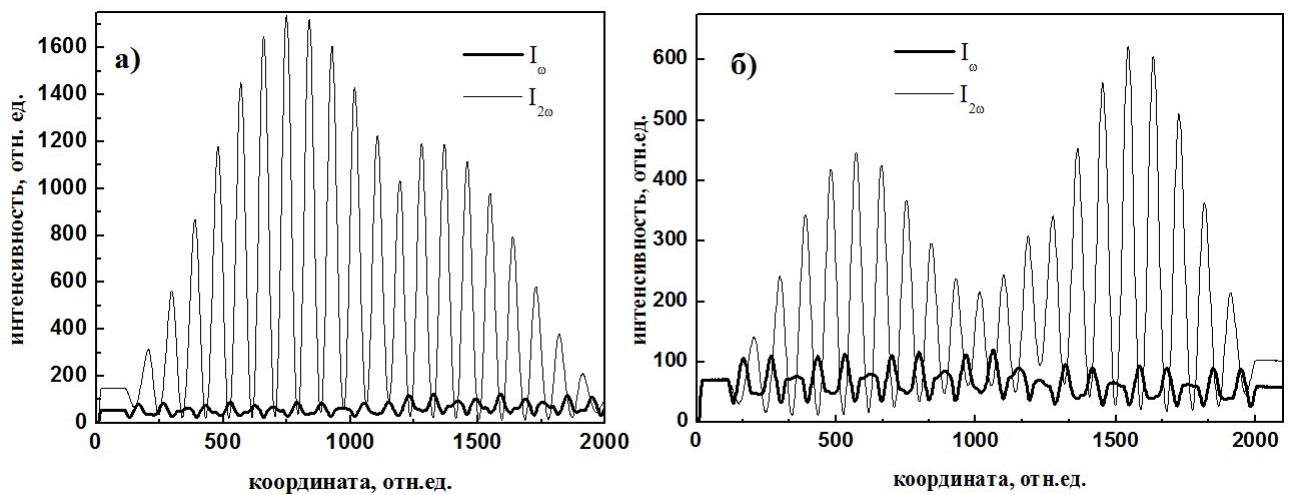


Рис. 3.7. Пространственное распределение интенсивности первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, длина волны: а) 1,246 мкм и 0,623 мкм б) 1,266 мкм и 0,633 мкм.

Из рисунка 3.7а) видно, что первая гармоника с длиной волны $\lambda_3 = 1,246$ мкм имеет значительные модуляции по амплитуде, максимум ее располагается в центре структуры, а минимумы – на ее краях. Из рисунка 3.7б) видно, что первая гармоника с длиной волны $\lambda_4 = 1,266$ мкм также имеет про-

пространственное распределение с незначительными изменениями амплитуды, в то время как вторая гармоника имеет значительные модуляции по амплитуде, наблюдается два максимума в структуре, и спад интенсивности в ее центре и на краях.

Учитывая, что в процессе записи $\chi^{(2)}$ решетки, согласно выражению 3.27, участвует квадрат напряженности поля первой и напряженность второй гармоники, то для получения равномерного распределения значения наведенной $\chi^{(2)}$ нелинейности необходимо, чтобы пространственное распределение полей первой и второй гармоник было как можно более равномерным, а также среднее значение амплитуды интенсивности первой и напряженности поля второй гармоник должны быть максимальны.

Результаты представленные на рис.3.7, позволили вычислить поле $\langle E^3 \rangle$ и, в соответствии с выражением 3.27, и с учетом коэффициента $\alpha = 0,01$ – пространственное распределение $\chi^{(2)}$ в одномерном фотонном кристалле. Пример полученного распределения $\chi^{(2)}$ для длины волны $\lambda_2 = 1,226$ мкм и ее второй гармоники представлен на рис. 3.8. На рисунке 3.8 отражено то, что $\chi^{(2)}$ нелинейность в воздушных промежутках приравнена к нулю, так как коэффициент пропорциональности α для стекла и воздуха отличается на несколько порядков. Природа нелинейных сред такова, что при малых полях нелинейными считаются среды со статической $\chi^{(2)}$ нелинейностью. При увеличении полей и определенной обработке материалов, как описано в настоящей работе, нелинейно-оптические свойства способны проявлять уже изотропные материалы и стекла, в которых наводится динамическая $\chi^{(2)}$ решетка. Используя теоретический подход Б.Я. Зельдовича [131] нельзя утверждать, что $\chi^{(2)}$ нелинейность в воздухе не наводится вовсе, однако, можно смело утвер-

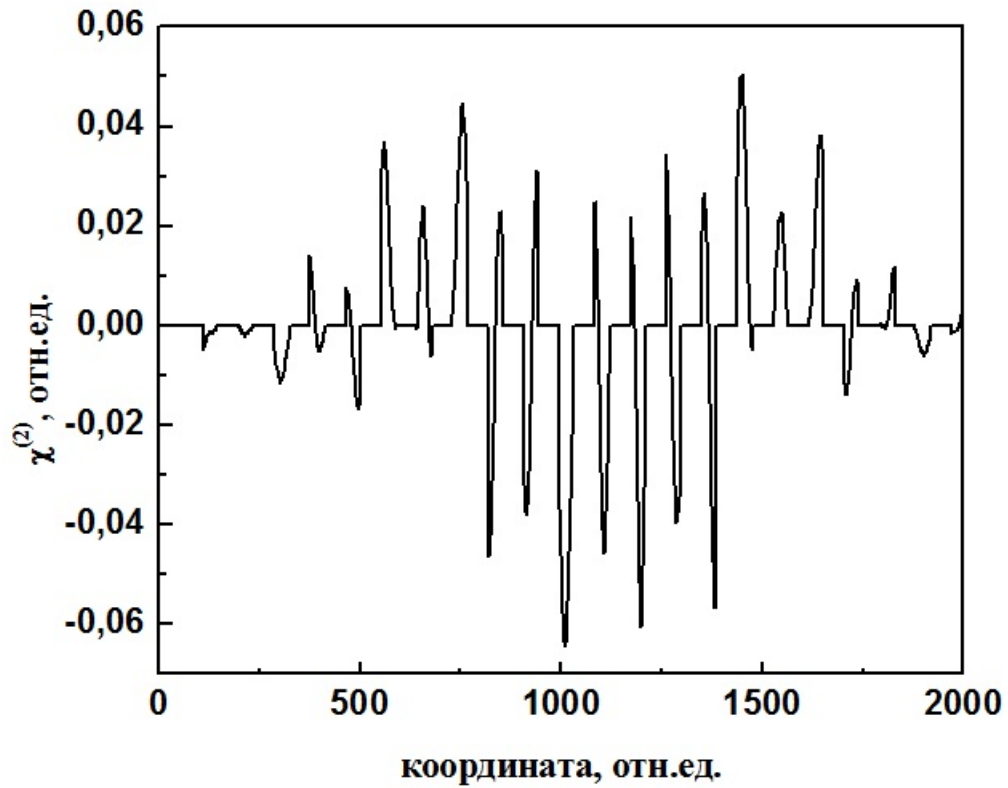


Рис. 3.8. Пространственное распределение $\chi^{(2)}$ в фотонном кристалле при записи $\chi^{(2)}$ решетки длинами волн $\lambda_2 = 1,226$ мкм и ее второй гармоникой.

ждать, что там она меньше на несколько порядков по сравнению с наведенной $\chi^{(2)}$ нелинейностью в стекле из-за малой плотности самой среды и, как следствие, ничтожно малым разделением зарядов при воздействии на среду сколь угодно сильными полями.

3.2.4 Расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала

Полученное в предыдущем параграфе пространственное распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле использовалось для определения эффективности генерации второй гармоники в указанной структуре. При распространении пучка Гаусса с длиной волны первой гармоники в фотонной структуре с наведенной $\chi^{(2)}$ решеткой на выходе из структуры наблюдалось излучение не только на основной, но и на удвоенной частоте. На вход подавался гауссов пучок единичной мощности.

На рисунке 3.9 представлена зависимость мощности излучения на выходе из фотонной структуры от частоты для трех длин волн первой гармоники: $\lambda_1 = 1,206$ мкм, $\lambda_3 = 1,246$ мкм, $\lambda_4 = 1,266$ мкм. Как видно из рисунка 3.9, на выходе из структуры наблюдается излучение на удвоенной частоте, но гораздо меньшей мощности, чем мощность прошедшего излучения первой гармоники. Коэффициент преобразования излучения во вторую гармонику η составил величину:

$$= 0,62 \cdot 10^{-7} \text{ для длины волны } \lambda_1 = 1,206 \text{ мкм}$$

$$= 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ для длины волны } \lambda_3 = 1,246 \text{ мкм}$$

$$= 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ для длины волны } \lambda_4 = 1,266 \text{ мкм}$$

При этом незначительные колебания мощности порядка 10^{-9} наблюдаются в частотной области, соответствующей третьим гармоникам излучения с указанными длинами волн.

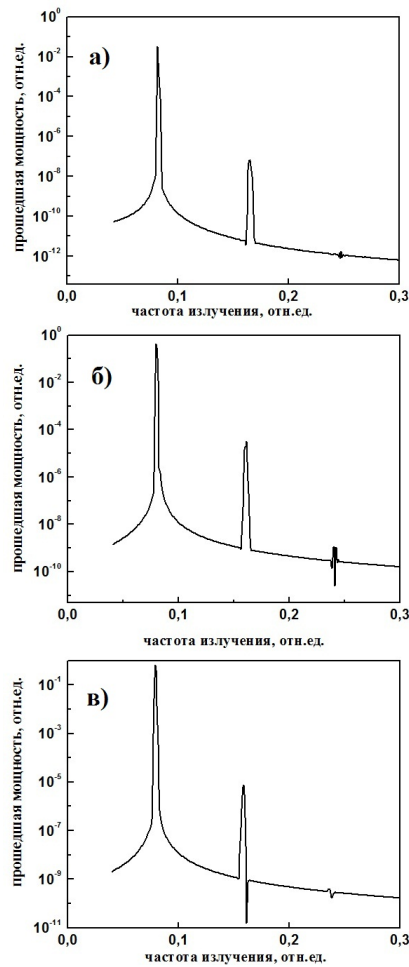


Рис. 3.9. Зависимость мощности излучения на выходе из фотонного кристалла от частоты. На входе в фотонный кристалл длина волны подаваемого пучка Гаусса: а) 1,206 мкм, б) 1,246 мкм, в) 1,266 мкм.

Рассмотрим отдельно генерацию второй гармоники при облучении структуры гауссовым пучком с длиной волны $\lambda_2 = 1,226$ мкм. На рисунке 3.10 представлена зависимость мощности излучения на выходе из фотонной структуры от частоты. Прошедшая мощность, как и в предыдущих случаях, нормирована на единицу подаваемой мощности. Из рисунка 3.10 видно, что кроме излучения на удвоенной частоте с эффективностью преобразования во вто-

рую гармонику $\eta = 0,22 \cdot 10^{-2}$, наблюдается излучение на утроенной частоте с эффективностью преобразования в третью гармонику $\xi = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

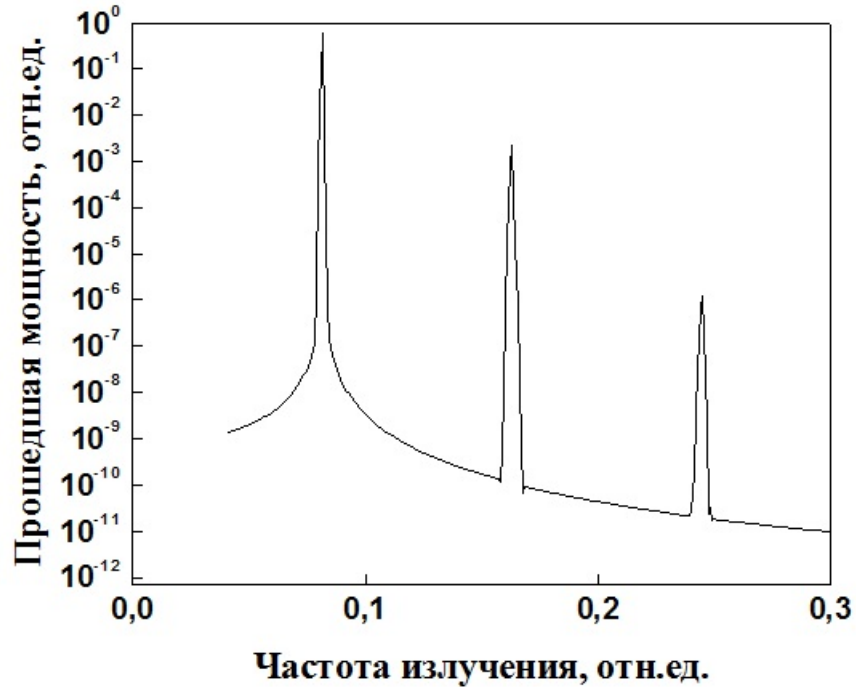


Рис. 3.10. зависимость мощности излучения на выходе из фотонного кристалла при облучении его длиной волны 1.226мкм

Полученные результаты позволяют предполагать, что для данной длины волны можно подбирать структуру таким образом, чтобы увеличить эффективность генерации второй гармоники, а также получить генерацию высших гармоник. При длине волны падающего излучения $\lambda_2 = 1,226$ мкм эффективность нелинейного взаимодействия волн настолько высока, что наблюдается генерация не только второй, но и третьей гармоники. Этот результат говорит о том, что с помощью наведенной нелинейности второго порядка в фотонном кристалле можно вызвать генерацию не только второй но и третьей гармоники, однако со значительно меньшим коэффициентом преобразования, который для длины волны $\lambda_2 = 1,226$ мкм составил $1,3 \cdot 10^{-6}$, что сравни-

мо с коэффициентом преобразования во вторую гармонику на длине волны $\lambda_1 = 1,206$ мкм.

Выводы

Разработана методика моделирования генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле:

1. Проведено моделирование распространения длин волн первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала.
2. Найдено распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала, наведенной суммарным полем первой и второй гармоники.
3. Рассчитана эффективность преобразования излучения во вторую гармонику при воздействии на структуру фотонного кристалла с $\chi^{(2)}$ нелинейностью излучением первой гармоники на длинах волн $\lambda_1 = 1,206$ мкм, $\lambda_2 = 1,226$ мкм, $\lambda_3 = 1,246$ мкм, $\lambda_4 = 1,266$ мкм
4. Для длины волны $\lambda_3 = 1,246$ мкм наблюдалась эффективность преобразования излучения во вторую гармонику $\eta = 0,22 \cdot 10^{-2}$.
5. Для длины волны $\lambda_3 = 1,246$ мкм обнаружена генерация третьей гармоники с коэффициентом преобразования $\xi = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

Заключение

I.

Исследована модификация оптических свойств суспензий наночастиц диоксида титана, композитного материала фоторезист-наночастицы и фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов:

а) Разработана методика создания и стабилизации суспензий наночастиц диоксида титана в различных растворителях. Обнаружено повышение качества суспензий, увеличение их времени жизни, уменьшение среднего размера наночастиц в суспензии при облучении ультрафиолетом за счет фнэшного фотоэффекта в наночастицах диоксида титана.

б) Исследованы оптические свойства суспензий. Зафиксирована зависимость показателя преломления суспензий от концентрации наночастиц. Определен эффективный показатель преломления наночастиц диоксида титана в согласии с табличными данными. Методом измерения динамического рассеяния света в суспензии определено распределение наночастиц в суспензии по размерам. Исследованы спектры пропускания суспензий наночастиц диоксида титана, обнаружен максимум в красной области спектра.

в) Разработана методика создания композитного материала фоторезист SU-8–наночастицы диоксида титана. Исследованы оптические свойства по-

лученного нанокompозитного материала. Исследована зависимость рассеяния композитного материала от длины волны. Обнаружено переключение рассеяния в пленке композитного материала в зависимости от температуры, предложен механизм этого явления.

г) Исследован метод интерференционной литографии для создания трехмерных фотонных кристаллов. Обнаружено нарушение известной из литературы зависимости дозы облучения, полученной фоторезистом от мощности пучка и времени экспонирования в комплексе и появление новой зависимости дозы облучения от мощности пучка и времени экспонирования по отдельности.

Получение метаматериала фоторезист SU-8-наночастицы диоксида титана может позволить решить фундаментальную проблему оптики - создание трехмерного фотонного кристалла в видимой области спектра. Кроме того, обнаруженный впервые эффект термодинамического переключения рассеяния в пленке фоторезиста позволит создавать различные переключатели и устройства по созданию некогерентного света из когерентного. Отдельные результаты по созданию трехмерных периодических структур методом интерференционной литографии могут быть использованы при создании топливных ячеек, электродов с большой удельной поверхностью, молекулярных фильтров и сложных рассеивателей оптического излучения.

II.

Исследована генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала:

а) Промоделировано распространение длин волн первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.

б) Найдено распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле, наведенной суммарным полем первой и второй гармоники.

в) Произведен расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику при воздействии на структуру с $\chi^{(2)}$ нелинейностью излучением первой гармоники. Для длины волны $\lambda_3 = 1,246$ мкм наблюдалась эффективность преобразования излучения во вторую гармонику $\eta = 0,22 \cdot 10^{-2}$

г) При той же длине волны $\lambda_3 = 1,246$ обнаружена генерация третьей гармоники с коэффициентом преобразования $\xi = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

Использование одномерных фотонных кристаллов для генерации второй гармоники - одна из наиболее любопытных областей их применения. Возможность генерации второй и высших гармоник в изотропном материале фотонного кристалла вдвойне интересна ввиду дешифизны и легкости в обработке изотропных сред по сравнению с нелинейными материалами. Полученные результаты эффективного преобразования излучения во вторую и третью гармонику позволят продвинутся в вопросе получения новых длин волн когерентного оптического излучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь автор выражает благодарность своим научным руководителям: Наталии Дмитриевне Кундиковой и Юрию Владимировичу Микляеву за плодотворное научное руководство, переданные знания и опыт, а также за колоссальную помощь в работе над текстом диссертации.

Автор выражает благодарность руководителям Южно-Уральского государственного университета и лично проректору по научной работе Сергею Дмитриевичу Ваулину за возможность участия в «Программе воспроизводства кадрового потенциала ЮУрГУ» и за неоценимую поддержку на протяжении обучения в аспирантуре.

Автор выражает благодарность Денису Сергеевичу Исакову за неоценимую помощь в получении экспериментальных данных, передачу экспериментального опыта и за безмерное терпение.

Автор благодарит Дмитрия Анатольевича Жеребцова за помощь по научным вопросам, за отзывчивость и кропотливый труд в исследовании трехмерных периодических структур.

Автор благодарит Дениса Григорьевича Пихулю, Ивана Игоревича Попкова, Максима Вячеславовича Большакова за всяческую помощь и консультации по научным и около научным вопросам, возникавшим в процессе работы над диссертацией.

Автор благодарит Михаила Владимировича Терпугова за помощь и кропотливую работу над расчетами из 3 главы диссертации.

Автор выражает признательность сотрудникам, студентам и аспирантам лаборатории нелинейной оптики за поддержку, содействие и благоприятную рабочую атмосферу.

Литература

1. Joannopoulos J. D., Villeneuve P. R., Fan S. Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature*. — 1997. — Vol. 386, no. 6621. — P. 143–149.
2. Parker G., Charlton M. Photonic crystals. — 2003.
3. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths / Susumu Noda, Katsuhiko Tomoda, Noritsugu Yamamoto, Alongkarn Chutinan // *Science*. — 2000. — Vol. 289, no. 5479. — P. 604–606.
4. Semiconductor three-dimensional and two-dimensional photonic crystals and devices / Susumu Noda, Masahiro Imada, Makoto Okano et al. // *Quantum Electronics, IEEE Journal of*. — 2002. — Vol. 38, no. 7. — P. 726–735.
5. Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal / Shawn-Yu Lin, Edmund Chow, Vince Hietala et al. // *Science*. — 1998. — Vol. 282, no. 5387. — P. 274–276.
6. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure cal-

- culations / Yu V Miklyaev, Daniel C Meisel, Alvaro Blanco et al. // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 82, no. 8. — P. 1284–1286.
7. Sharp D., Turberfield A., Denning R. Holographic photonic crystals with diamond symmetry // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, no. 20. — P. 205102.
 8. Nanowire photonic crystal waveguides for single-atom trapping and strong light-matter interactions / S-P Yu, JD Hood, JA Muniz et al. // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104, no. 11. — P. 111103.
 9. Photonic crystal cavities in cubic silicon carbide / Marina Radulaski, Sonia Buckley, Linda Zhang et al. // CLEO: Science and Innovations / Optical Society of America. — 2014. — P. SM4M-4.
 10. Efficient terahertz emission, detection, and ultrafast switching using one-dimensional photonic crystal microcavity / Hideto Shirai, Kenta Ishii, Hayato Miyagawa et al. // JOSA B. — 2014. — Vol. 31, no. 6. — P. 1393–1401.
 11. Negative refractive index and higher-order harmonics in layered metallodielectric optical metamaterials / Ruben Maas, Ewold Verhagen, James Parsons, Albert Polman // arXiv preprint arXiv:1404.4707. — 2014.
 12. Superlensing effect for surface acoustic waves in a pillar-based phononic crystal with negative refractive index / Mahmoud Addouche, Mohammed A Al-Lethawe, Abdelkrim Choujaa, Abdelkrim Khelif // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 105, no. 2. — P. 023501.

13. Photonic crystal optical filter based on contra-directional waveguide coupling / Min Qiu, Mikael Mulot, Marcin Swillo et al. // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 83, no. 25. — P. 5121–5123.
14. Notomi M., Yamada K., Shinya A. et al. Photonic crystal waveguide. — 2003. — 4. — US Patent 6,643,439.
15. Lin S.-Y., Moreno J., Fleming J. Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation // Applied physics letters. — 2003. — Vol. 83, no. 2. — P. 380–382.
16. Low-threshold photonic crystal laser / Marko Lončar, Tomoyuki Yoshie, Axel Scherer et al. // Applied Physics Letters. — 2002. — Vol. 81, no. 15. — P. 2680–2682.
17. Grot A., Chow K.-C., Mirkarimi L. W., Sigalas M. M. Photonic crystal sensors. — 2009. — 10. — US Patent 7,489,846.
18. Ultracompact biochemical sensor built with two-dimensional photonic crystal microcavity / Edmond Chow, A Grot, LW Mirkarimi et al. // Optics letters. — 2004. — Vol. 29, no. 10. — P. 1093–1095.
19. Grepstad J. O., Borch S. M., Johansen I.-R. et al. Photonic crystal sensor. — 2014. — 4. — US Patent 8,666,201.
20. Быков В. П. Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 6, № 2.
21. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Physical review letters. — 1987. — Vol. 58, no. 20. — P. 2059.

22. Yablonovitch E., Gmitter T., Leung K. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // Physical review letters. — 1991. — Vol. 67, no. 17. — P. 2295.
23. Barclay P., Srinivasan K., Painter O. Nonlinear response of silicon photonic crystal microresonators excited via an integrated waveguide and fiber taper // Optics express. — 2005. — Vol. 13, no. 3. — P. 801–820.
24. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Physical review letters. — 1987. — Vol. 58, no. 23. — P. 2486.
25. Yablonovitch E., Gmitter T. Photonic band structure: The face-centered-cubic case // Physical Review Letters. — 1989. — Vol. 63, no. 18. — P. 1950.
26. Ho K., Chan C., Soukoulis C. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures // Physical Review Letters. — 1990. — Vol. 65, no. 25. — P. 3152.
27. Donor and acceptor modes in photonic band structure / Eli Yablonovitch, TJ Gmitter, RD Meade et al. // Physical Review Letters. — 1991. — Vol. 67, no. 24. — P. 3380.
28. Yablonovitch E. Photonic band-gap structures // Confined Electrons and Photons. — Springer, 1995. — P. 885–898.
29. Microwave propagation in two-dimensional dielectric lattices / SL McCall, PM Platzman, R Dalichaouch et al. // Physical review letters. — 1991. — Vol. 67, no. 15. — P. 2017.

30. Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array / WM Robertson, G Arjavalingam, RD Meade et al. // Physical review letters. — 1992. — Vol. 68, no. 13. — P. 2023.
31. Plihal M., Maradudin A. Photonic band structure of two-dimensional systems: The triangular lattice // Physical Review B. — 1991. — Vol. 44, no. 16. — P. 8565.
32. Villeneuve P. R., Piche M. Photonic band gaps in two-dimensional square and hexagonal lattices // Physical Review B. — 1992. — Vol. 46, no. 8. — P. 4969.
33. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides / Attila Mekis, JC Chen, I Kurland et al. // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — P. 3787.
34. Photonic crystals: molding the flow of light / John D Joannopoulos, Steven G Johnson, Joshua N Winn, Robert D Meade. — Princeton university press, 2011.
35. Three-dimensional metallodielectric photonic crystals exhibiting resonant infrared stop bands / KA McIntosh, LJ Mahoney, KM Molvar et al. // Applied physics letters. — 1997. — Vol. 70, no. 22. — P. 2937–2939.
36. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths / Shawn-yu Lin, JG Fleming, DL Hetherington et al. // Nature. — 1998. — Vol. 394, no. 6690. — P. 251–253.

37. Photoinduced formation of gold nanoparticles into vinyl alcohol based polymers / Andrea Pucci, Marco Bernabò, Paolo Elvati et al. // Journal of Materials Chemistry. — 2006. — Vol. 16, no. 11. — P. 1058–1066.
38. Novel nanoparticle matter: Zrn-nanoparticles / A Reinholdt, R Detemple, AL Stepanov et al. // Applied Physics B. — 2003. — Vol. 77, no. 6-7. — P. 681–686.
39. Mädler L., Stark W., Pratsinis S. Simultaneous deposition of au nanoparticles during flame synthesis of tio2 and sio2 // Journal of materials research. — 2003. — Vol. 18, no. 01. — P. 115–120.
40. Silica-based composite and mixed-oxide nanoparticles from atmospheric pressure flame synthesis / Kranthi K Akurati, Rainer Dittmann, Andri Vital et al. // Journal of Nanoparticle Research. — 2006. — Vol. 8, no. 3-4. — P. 379–393.
41. Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region / Antti-Pekka Hynninen, Job HJ Thijssen, Esther CM Vermolen et al. // Nature materials. — 2007. — Vol. 6, no. 3. — P. 202–205.
42. Fabrication of silica/zinc oxide core-shell colloidal photonic crystals / Xiy-ing Ma, Weilin Shi, Zhijun Yan, Baoping Shen // Applied Physics B. — 2007. — Vol. 88, no. 2. — P. 245–248.
43. Park S. H., Xia Y. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters // Langmuir. — 1999. — Vol. 15, no. 1. — P. 266–273.

44. Park S. H., Gates B., Xia Y. A three-dimensional photonic crystal operating in the visible region // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 6. — P. 462–466.
45. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Yurii A Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C Sturm, David J Norris // *Nature*. — 2001. — Vol. 414, no. 6861. — P. 289–293.
46. Synthesis of inverse opal polymer films / Minmin Cai, Ruilong Zong, Bo Li, Ji Zhou // *Journal of materials science letters*. — 2003. — Vol. 22, no. 18. — P. 1295–1297.
47. Fabrication of three-dimensional photonic crystals with multilayer photolithography / Peng Yao, Garrett Schneider, Dennis Prather et al. // *Optics express*. — 2005. — Vol. 13, no. 7. — P. 2370–2376.
48. Jugessur A., Pottier P., De La Rue R. Engineering the filter response of photonic crystal microcavity filters // *Optics Express*. — 2004. — Vol. 12, no. 7. — P. 1304–1312.
49. Focused ion beam as a nanofabrication tool for rapid prototyping of nanomagnetic devices / S Khizroev, A Lavrenov, N Amos et al. // *Microscopy and Microanalysis*. — 2006. — Vol. 12, no. S02. — P. 128–129.
50. Fu Y., Bryan N. K. A., Shing O. N. Integrated micro-cylindrical lens with laser diode for single-mode fiber coupling // *Photonics Technology Letters, IEEE*. — 2000. — Vol. 12, no. 9. — P. 1213–1215.
51. Matsui S., Ochiai Y. Topical review: focused ion beam applications to solid state devices // *Nanotechnology*. — 1996. — Vol. 7. — P. 247–258.

52. Phaneuf M. W. Applications (fun and practical) of fib nano-deposition and nano-machining // *Microscopy and Microanalysis*. — 2002. — Vol. 8, no. S02. — P. 568–569.
53. Fabrication of two-dimensional coupled photonic crystal resonator arrays by holographic lithography / GQ Liang, WD Mao, YY Pu et al. // *Applied physics letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 4. — P. 041902.
54. Duneau M., Delyon F., Audier M. Holographic method for a direct growth of three-dimensional photonic crystals by chemical vapor deposition // *Journal of applied physics*. — 2004. — Vol. 96, no. 5. — P. 2428–2436.
55. Дьяченко П. Н., Карпеев С. В., Павельев В. С. Формирование и исследование трехмерных металлодиэлектрических фотонных кристаллов инфракрасного диапазона // *Компьютерная оптика*. — 2010. — Т. 34, № 4. — С. 501–506.
56. Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures / Chaitanya K Ullal, Martin Maldovan, Edwin L Thomas et al. // *Applied physics letters*. — 2004. — Vol. 84, no. 26. — P. 5434–5436.
57. Meisel D., Wegener M., Busch K. Three-dimensional photonic crystals by holographic lithography using the umbrella configuration: Symmetries and complete photonic band gaps // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, no. 16. — P. 165104.

58. Sousa V. S., Santos C., Teixeira M. R. Nanofiltration ability to remove copper oxide and silver nanoparticles: The role of surface charge and size // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 44. — P. 2061–2064.
59. Nanocomposite membranes with pd and ag nanoparticles. a new material for catalytic membranes development / B Domènech, M Muñoz, DN Muraviev, J Macanás // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 44. — P. 1264–1267.
60. Synthesis of high surface area tio_2 nanoparticles by mild acid treatment with hclorhi // *Environmental*. — 2014. — Vol. 154–155. — P. 285 — —293.
61. One-pot synthesis of cds nanoparticles exhibiting quantum size effect prepared within a sol–gel derived ureasilicate matrix / Luis FFF Gonçalves, Fehmida K Kanodarwala, John A Stride et al. // *Optical Materials*. — 2013. — Vol. 36, no. 2. — P. 186–190.
62. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment / K Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, George C Schatz // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, no. 3. — P. 668–677.
63. Katz E., Willner I., Wang J. Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles // *Electroanalysis*. — 2004. — Vol. 16, no. 1-2. — P. 19–44.
64. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Quentin A Pankhurst, J Connolly, SK Jones, J Dobson // *Journal of physics D: Applied physics*. — 2003. — Vol. 36, no. 13. — P. R167.

65. Facile fabrication of porous thin films of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanocomposite semiconductors at gas/liquid interface and their photoelectrochemical performances / Xiaoqing Lu, Fang Pu, Yue Xia et al. // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 299. — P. 131–135.
66. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // *Успехи физических наук*. — 2007. — Т. 177, № 6. — С. 619–638.
67. Correlation between irradiation conditions and nanoparticles obtained in case of laser ablation of aluminum targets in liquids / V Damian, I Apostol, D Apostol et al. // *Optics & Laser Technology*. — 2014. — Vol. 59. — P. 93–98.
68. Akbarzadeh H., Abroshan H., Parsafar G. A. Surface free energy of platinum nanoparticles at zero pressure: A molecular dynamic study // *Solid State Communications*. — 2010. — Vol. 150, no. 5. — P. 254–257.
69. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles / Sheng Peng, Chao Wang, Jin Xie, Shouheng Sun // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128, no. 33. — P. 10676–10677.
70. Colloidal synthesis and characterization of tetrapod-shaped magnetic nanocrystals / P Davide Cozzoli, Etienne Snoeck, Miguel Angel Garcia et al. // *Nano letters*. — 2006. — Vol. 6, no. 9. — P. 1966–1972.
71. Enhanced magnetic properties of self-assembled FePt nanoparticles with MnO shell / Shishou Kang, GX Miao, S Shi et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128, no. 4. — P. 1042–1043.

72. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron–cobalt nanoparticles / Céline Desvaux, Catherine Amiens, Peter Fejes et al. // *Nature materials*. — 2005. — Vol. 4, no. 10. — P. 750–753.
73. Schmid G. *Nanoparticles: from theory to application*. — John Wiley & Sons, 2011.
74. Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions / Abbas Afkhami, Shadieh Sayari, Razieh Moosavi, Tayyebeh Madrakian // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2014.
75. Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water / Xiaolei Bao, Zhimin Qiang, Jih-Hsing Chang et al. // *Journal of Environmental Sciences*. — 2014. — Vol. 26, no. 5. — P. 962–969.
76. Effect of induced uniaxial magnetic anisotropy on ferromagnetic resonance frequency of Fe–Co alloy nanoparticle/polystyrene nanocomposite / Hiroaki Kura, Kotaro Hata, Tadaaki Oikawa et al. // *Scripta Materialia*. — 2014. — Vol. 76. — P. 65–68.
77. Development of FePt–Si–N nanocomposite thin films for magnetic recording / Jing Liu, YP Zeng, HY Yu et al. // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 300. — P. 124–128.
78. Boron cross-linked graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposite gel electrolyte for flexible solid-state electric double layer capacitor with high perfor-

- mance / Yi-Fu Huang, Peng-Fei Wu, Ming-Qiu Zhang et al. // *Electrochimica Acta*. — 2014. — Vol. 132. — P. 103–111.
79. Epoxy resin-based nanocomposite films with highly oriented bn nanosheets prepared using a nanosecond-pulse electric field / Hong-Baek Cho, Nguyen Chung Tu, Takeshi Fujihara et al. // *Materials Letters*. — 2011. — Vol. 65, no. 15. — P. 2426–2428.
80. Kim S., Seo J., Drzal L. T. Improvement of electric conductivity of lldpe based nanocomposite by paraffin coating on exfoliated graphite nanoplatelets // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2010. — Vol. 41, no. 5. — P. 581–587.
81. Strong electric field modulation of transport in pvdf/mwcnt nanocomposite near the percolation threshold / Chetan Channal, Meenal Deo, Abhimanyu Rana et al. // *Solid State Communications*. — 2011. — Vol. 151, no. 21. — P. 1612–1615.
82. Electrooptic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal/single walled carbon nanotubes dispersions confined in thin cells / Fedor V Podgornov, Anastasia M Suvorova, Artsiom V Lapanik, Wolfgang Haase // *Chemical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 479, no. 4. — P. 206–210.
83. Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. — 1995.
84. Nicolais L., Carotenuto G. *Metal-polymer nanocomposites*. — John Wiley & Sons, 2004.
85. Gonella F., Mazzoldi P., Nalwa H. *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology* vol. 4, 2000, 81.

86. Shalaev V. M. Optical properties of nanostructured random media. — Springer, 2002. — Vol. 82.
87. Link S., El-Sayed M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods // The Journal of Physical Chemistry B. — 1999. — Vol. 103, no. 40. — P. 8410–8426.
88. Polymer-metal nanocomposites with 2-dimensional au nanoparticle arrays for sensoric applications / C Hanisch, A Kulkarni, V Zaporojtchenko, F Faupel // Journal of physics: Conference series / IOP Publishing. — Vol. 100. — 2008. — P. 052043.
89. Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles / A Sugunan, C Thanachayanont, J Dutta, JG Hilborn // Science and Technology of Advanced Materials. — 2005. — Vol. 6, no. 3. — P. 335–340.
90. Preliminary study of the interaction of metalnanoparticle-containing polyp-xylylene films with ammonia / Gleb Sergeev, Vyacheslav Zagorsky, Marina Petrukhina et al. // Anal. Commun. — 1997. — Vol. 34, no. 4. — P. 113–114.
91. Gold nanoparticle/hydrogel composites with solvent-switchable electronic properties / V Pardo-Yissar, R Gabai, AN Shipway et al. // Advanced Materials. — 2001. — Vol. 13, no. 17. — P. 1320–1323.
92. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications / S Porel, N Venkatram, D Narayana Rao, TP Radhakrishnan // Journal of nanoscience and Nanotechnology. — 2007. — Vol. 7, no. 6. — P. 1887–1892.

93. Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: A new route toward polarization-dependent color filters / Yvo Dirix, Cees Bastiaansen, Walter Caseri, Paul Smith // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 3. — P. 223–227.
94. Protsenko I., Zaimidoroga O., Samoilov V. Heterogeneous medium as a filter of electromagnetic radiation // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. — 2007. — Vol. 9, no. 4. — P. 363.
95. The fabrication of periodic polymer/silver nanoparticle structures: in situ reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure / Tatiana N Smirnova, Lyudmila M Kokhtych, Alexander S Kutsenko et al. // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, no. 40. — P. 405301.
96. Refractive index engineering of nano-polymer composites / Nobuyuki Kambe, Sujeet Kumar, Shiv Chiruvolu et al. // *MRS Proceedings* / Cambridge Univ Press. — Vol. 676. — 2002. — P. Y8–22.
97. Synthesis of nylon 6-clay hybrid / Arimitsu Usuki, Yoshitsugu Kojima, Masaya Kawasumi et al. // *Journal of Materials Research*. — 1993. — Vol. 8, no. 05. — P. 1179–1184.
98. Messersmith P. B., Giannelis E. P. Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 1995. — Vol. 33, no. 7. — P. 1047–1057.
99. Lu K. Theoretical analysis of colloidal interaction energy in nanoparticle suspensions // *Ceramics international*. — 2008. — Vol. 34, no. 6. — P. 1353–1360.

100. Excitation of high energy levels under laser exposure of suspensions of nanoparticles in liquids / GA Shafeev, AV Simakin, F Bozon-Verduraz, M Robert // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 254, no. 4. — P. 1022–1026.
101. Ершов Б. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. 45, № 3. — С. 20–30.
102. Pulsed discharge production of nano-and microparticles in ethanol and their characterization / N Parkansky, B Alterkop, RL Boxman et al. // Powder technology. — 2005. — Vol. 150, no. 1. — P. 36–41.
103. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. АМ Прохорова. — 2004. — Т. 64. — С. 83–107.
104. Контроль характеристик мелкодисперсной твердой фазы никеля в воде методом лазерного зондирования / ВК Гончаров, КВ Козадаев, МИ Маркевич и др. — 2006.
105. Dispersant-assisted low frequency electrophoretically deposited TiO_2 nanoparticles in non-aqueous suspensions for gas sensing applications / Javad Esmaeilzadeh, Sasan Ghashghaie, Babak Raissi et al. // Ceramics International. — 2012. — Vol. 38, no. 7. — P. 5613–5620.
106. Chávez-Valdez A., Herrmann M., Boccaccini A. Alternating current electrophoretic deposition (epd) of TiO_2 nanoparticles in aqueous suspensions // Journal of colloid and interface science. — 2012. — Vol. 375, no. 1. — P. 102–105.

107. Ultrasonic properties of suspensions of TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles in water / Behnaz Tajik, Abbas Abbassi, Majid Saffar-Avval, Mehdi Ahmadi Najafabadi // Powder Technology. — 2012. — Vol. 217. — P. 171–176.
108. Decolorization of beads-milled TiO_2 nanoparticles suspension in an organic solvent / I Joni, Takashi Ogi, Agus Purwanto et al. // Advanced Powder Technology. — 2012. — Vol. 23, no. 1. — P. 55–63.
109. High-refractive-index TiO_2 -nanoparticle-loaded encapsulants for light-emitting diodes / Frank W Mont, Jong Kyu Kim, Martin F Schubert et al. // Journal of applied physics. — 2008. — Vol. 103, no. 8. — P. 083120.
110. The research on syntheses and properties of novel epoxy/polymercaptan curing optical resins with high refractive indices / Zhanchen Cui, Changli Lü, Bai Yang et al. // Polymer. — 2001. — Vol. 42, no. 26. — P. 10095–10100.
111. Okutsu R., Ando S., Ueda M. Sulfur-containing poly (meth) acrylates with high refractive indices and high abbe's numbers // Chemistry of Materials. — 2008. — Vol. 20, no. 12. — P. 4017–4023.
112. Liu B.-T., Yeh W.-D., Wang W.-H. Preparation of low refractive index fluorinated materials for antireflection coatings // Journal of applied polymer science. — 2010. — Vol. 118, no. 3. — P. 1615–1619.
113. Wu S., Zhou G., Gu M. Synthesis of high refractive index composites for photonic applications // Optical Materials. — 2007. — Vol. 29, no. 12. — P. 1793–1797.

114. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals / Jin Joo, Hyon Bin Na, Taekyung Yu et al. // Journal of the American Chemical Society. — 2003. — Vol. 125, no. 36. — P. 11100–11105.
115. Peng Z. A., Peng X. Formation of high-quality cdte, cdse, and cds nanocrystals using cdo as precursor // Journal of the American Chemical Society. — 2001. — Vol. 123, no. 1. — P. 183–184.
116. Qu L., Peng Z. A., Peng X. Alternative routes toward high quality cdse nanocrystals // Nano Letters. — 2001. — Vol. 1, no. 6. — P. 333–337.
117. Aldana J., Wang Y. A., Peng X. Photochemical instability of cdse nanocrystals coated by hydrophilic thiols // Journal of the American Chemical Society. — 2001. — Vol. 123, no. 36. — P. 8844–8850.
118. Suspension of nanoparticles in su-8: Processing and characterization of nanocomposite polymers / HC Chiamori, JW Brown, EV Adhiprakasha et al. // Microelectronics journal. — 2008. — Vol. 39, no. 2. — P. 228–236.
119. Wiener O. Abhandl. math-phys // Kl. Sachs. Akad. Wiss. — 1912. — Vol. 32. — P. 509.
120. Garnett J. M. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character. — 1906. — P. 237–288.
121. Bruggeman V. D. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mis-

- chkörper aus isotropen substanzen // Annalen der physik. — 1935. — Vol. 416, no. 7. — P. 636–664.
122. Завьялов А., Шаповалов В., Шутова Н. Кинетика внутреннего фотоэффекта в пленках оксида титана // Письма в ЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 21.
123. Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with hcl or hi for photocatalytic propene oxidation / M Ouzzine, J.A Macia-Agullo, M.A. Lillo-Rodenas et al. // Applied Catalysis B:Environmental. — 2014. — Vol. 154–155, no. 21. — P. 285–293.
124. Del Campo A., Greiner C. Su-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3d submicron lithography // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2007. — Vol. 17, no. 6. — P. R81.
125. The three-dimensional photonic crystals coated by gold nanoparticles / PN Dyachenko, SV Karpeev, EV Fesik et al. // Optics Communications. — 2011. — Vol. 284, no. 3. — P. 885–888.
126. Su-8 microfluidic channels with porous sidewalls for biological applications / Michael R Padgen, Alison Gracias, Natalya Tokranova et al. // SPIE MOEMS-MEMS: Micro-and Nanofabrication / International Society for Optics and Photonics. — 2009. — P. 720707–720707.
127. Nonlinear diffraction and second-harmonic generation enhancement in silicon-opal photonic crystals / AA Fedyanin, OA Aktsipetrov, DA Kurdyukov et al. // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 87, no. 15. — P. 151111.
128. Sasaki Y., Ohmori Y. Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers // Applied Physics Letters. — 1981. — Vol. 39, no. 6. — P. 466–468.

129. Ohmori Y., Sasaki Y. Two-wave sum-frequency light generation in optical fibers // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 1982. — Vol. 18, no. 4. — P. 758–762.
130. Österberg U., Margulis W. Dye laser pumped by nd: Yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber // Optics letters. — 1986. — Vol. 11, no. 8. — P. 516–518.
131. Баранова Н., Зельдович Б. Расширение голографии на многочастотные поля // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, № 12. — С. 562–565.
132. Stolen R., Tom H. Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers // Optics letters. — 1987. — Vol. 12, no. 8. — P. 585–587.
133. Preparation of long-coherence-length second-harmonic-generating optical fibers by using mode-locked pulses / HWK Tom, RH Stolen, GD Aumiller, W Pleibel // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 6. — P. 512–514.
134. Ouellette F. Polarization-dependent and intensity-dependent phase mismatch of second-harmonic generation in optical fibers // Optics letters. — 1989. — Vol. 14, no. 17. — P. 964–966.
135. Ouellette F., Hill K. O., Johnson D. C. Enhancement of second-harmonic generation in optical fibers by a hydrogen and heat treatment // Applied Physics Letters. — 1989. — Vol. 54, no. 12. — P. 1086–1088.
136. Erasure in frequency-doubling fibers by temperature and by ultraviolet-light treatment / I.C.S Carvalho, P.M.P Gouvea, W Margulis et al. // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America. — 1991. — P. JTuA3.

137. Ouellette F., Hill K. O., Johnson D. C. Light-induced erasure of self-organized χ^2 gratings in optical fibers // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 6. — P. 515–517.
138. Petrachek J., Chmela P. Optimization of second-harmonic generation at a periodical χ^2 grating with regard to detuning and kerr nonlinearity // Optics communications. — 1993. — Vol. 97, no. 1. — P. 100–104.
139. Test of a model of efficient second-harmonic generation in glass optical fibers / Victor Mizrahi, U Osterberg, John E Sipe, George I Stegeman // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 4. — P. 279–281.
140. Jaswani S., Sen P., Mehta H. Second harmonic generation in step index optical fibres // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. — 1996. — Vol. 5, no. 1. — P. 71.
141. Фотоиндуцированная генерация второй гармоники в γ -облученных волоконных световодах / Е.В. Анойкин, Е.М. Дианов, П.Г. Казанский и др. // Письма в ЖТФ. — 1989. — Т. 15, № 23. — С. 78–81.
142. Photoinduced second-harmonic generation in gamma-ray-irradiated optical fibers / E.V. Anokin, E.M. Dianov, P.G. Kazansky, D. Yu Stepanov // Optics letters. — 1990. — Vol. 15, no. 15. — P. 834–835.
143. Weinberger D., Kamal A. Microstructural studies of fibers conditioned for second-harmonic generation // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America. — 1991. — P. JTuB1.

144. Generation of permanent optically induced second-order nonlinearities in optical fibers by poling / M-V Bergot, MC Farries, Martin E Fermann et al. // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 7. — P. 592–594.
145. Lawandy N., Selker M. Observation of seeded second harmonic generation in bulk germanosilicate fiber preforms // Optics Communications. — 1990. — Vol. 77, no. 4. — P. 339–342.
146. Some features of induced χ^2 gratings in glass / VM Churikov, Yu E Kapitzky, VN Lukyanov, B Ya Zeldovich // Sov. Lightwave Commun. — 1991. — Vol. 1, no. 4. — P. 389–394.
147. Photo-induced second-harmonic generation: observation of charge separation from the photovoltaic effect / EM Dianov, PG Kazansky, DS Starodubov et al. // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America. — 1992. — P. JTuA5.
148. Observation of resonant enhancement of photoinduced second-harmonic generation in tm-doped aluminosilicate glass fibers / Denise M Krol, David J Digiovanni, William Pleibel, Roger H Stolen // Optics letters. — 1993. — Vol. 18, no. 15. — P. 1220–1222.
149. Photoinduced second harmonic generation studies on tris (thiourea) copper (i) perchlorate $\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3(\text{ClO}_4)$ / V Krishnakumar, S Kalyanaraman, M Piascki et al. // Journal of Raman Spectroscopy. — 2008. — Vol. 39, no. 10. — P. 1450–1454.

150. Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium / Jérémy Butet, Julien Duboisset, Guillaume Bachelier et al. // Nano letters. — 2010. — Vol. 10, no. 5. — P. 1717–1721.
151. Photoinduced second harmonic generation in partially crystallized biB_3O_6 glass / IV Kityk, W Imiołek, A Majchrowski, E Michalski // Optics communications. — 2003. — Vol. 219, no. 1. — P. 421–426.
152. Mizrahi V., Hibino Y., Stegeman G. Polarization study of photoinduced second-harmonic generation in glass optical fibers // Optics Communications. — 1990. — Vol. 78, no. 3. — P. 283–288.
153. Термостабильность фотоиндуцированной квадратичной нелинейности в свинцово-фосфатных стеклах / АИ Валеев, НД Кундикова, ДГ Пихуля и др. // Известия Челябинского научного центра. — 2007. — № 3.
154. Генерация второй оптической гармоники в структурах с фотонной запрещенной зоной на основе пористого кремния / ЛА Головань, АМ Желтиков, ПК Кашкаров и др. // Письма в ЖЭТФ. — 1999. — Т. 69, № 4. — С. 274–279.
155. Тарасишин А., Желтиков А., Магницкий С. Синхронная генерация второй гармоники сверхкоротких лазерных импульсов в фотонных кристаллах // Письма в ЖЭТФ. — 1999. — Т. 70, № 12. — С. 800–805.
156. Freund I. Nonlinear diffraction // Physical Review Letters. — 1968. — Vol. 21, no. 19. — P. 1404.
157. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric / JA Armstrong, N Bloembergen, J Ducuing, PS Pershan // Physical Review. — 1962. — Vol. 127, no. 6. — P. 1918.

158. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances / Martin M Fejer, GA Magel, Dieter H Jundt, Robert L Byer // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 1992. — Vol. 28, no. 11. — P. 2631–2654.
159. Martorell J., Vilaseca R., Corbalan R. Second harmonic generation in a photonic crystal // Applied physics letters. — 1997. — Vol. 70, no. 6. — P. 702–704.
160. Analysis of second harmonic generation in photonic-crystal-assisted waveguides / Antonella D’Orazio, Domenico de Ceglia, Marco De Sario et al. // Journal of applied physics. — 2006. — Vol. 100, no. 4. — P. 043110.
161. Maksymov I. S., Marsal L. F., Pallares J. Modeling of two-photon absorption in nonlinear photonic crystal all-optical switch // Optics communications. — 2007. — Vol. 269, no. 1. — P. 137–141.
162. Meep: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the fdtd method / Ardavan F Oskooi, David Roundy, Mihai Ibanescu et al. // Computer Physics Communications. — 2010. — Vol. 181, no. 3. — P. 687–702.
163. Improving accuracy by sub-pixel smoothing in fdtd / A Farjadpour, David Roundy, Alejandro Rodriguez et al. // SPIE Optics+ Photonics / International Society for Optics and Photonics. — 2006. — P. 63220G–63220G.
164. Oskooi A. F., Kottke C., Johnson S. G. Accurate finite-difference time-domain simulation of anisotropic media by subpixel smoothing // Optics letters. — 2009. — Vol. 34, no. 18. — P. 2778–2780.
165. Yee K. S. et al. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media // IEEE Trans. Antennas Propag. — 1966. — Vol. 14, no. 3. — P. 302–307.