

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. Б. Пикулев, С. В. Логинова

НАНОФОТОНИКА

Учебное пособие

Петрозаводск
Издательство ПетрГУ
2012

УДК 535
ББК 22.34
ПЗ23

Рецензент
доктор педагогических наук, доцент *А. И. Назаров*

Издаётся в рамках реализации комплекса мероприятий
Программы стратегического развития ПетрГУ
на 2012–2016 годы

ISBN 8-921-8021-1476-6

© Пикулев В. Б., Логинова С. В., 2012
© Петрозаводский государственный
университет, 2012

Оглавление

| | |
|---|----|
| Глава 1. Введение в терминологию | 4 |
| 1.1. Понятия «фотоника» и «нанопотоника» | 4 |
| 1.2. Взаимодействие света и вещества | 6 |
| 1.3. Дифракционный предел | 10 |
| Глава 2. Свет и наночастицы | 14 |
| 2.1. Люминесценция на уровне наноструктур | 14 |
| 2.2. Активация и тушение люминесценции кремниевых наночастиц | 23 |
| Глава 3. Фотонные кристаллы | 31 |
| 3.1. Основы теории фотонных кристаллов | 31 |
| 3.2. Моделирование оптических эффектов в фотонных кристаллах | 46 |
| 3.3. Способы получения реальных фотонных кристаллов | 55 |
| 3.4. Идея и принципы создания метаматериалов | 65 |
| Глава 4. Субволновая микроскопия | 72 |
| 4.1. Конфокальный флуоресцентный микроскоп | 72 |
| 4.2. Развитие методов субволновой оптической микроскопии | 79 |
| Список литературы | 87 |

1. Введение в терминологию

1.1. Понятия «фотоника» и «нанофотоника»

Фотоника – наука, изучающая различные формы излучения, поглощения и преобразования света, иными словами, фактически всё, что связано с понятием *фотон*. Однако данное определение не является общепринятым, поскольку история термина «фотоника» достаточно запутана. Например, академик А. Н. Теренин обозначил этим термином в своей монографии [1] физические процессы превращения энергии и химические реакции, возникающие под действием светового излучения в молекулах сложного строения. В современной научной терминологии получило распространение более позднее и более широкое определение фотоники как раздела науки, изучающего системы, в которых носителями информации являются фотоны. В настоящее время термином «фотоника» в некоторых случаях пытаются заменить понятие «оптика», особенно тогда, когда речь идёт о взаимодействии света и вещества на уровне отдельных атомов, молекул или наночастиц. При описании современных промышленных технологий термин «фотоника» часто употребляется в связи с производством лазерных систем, в медицинской диагностике и терапии, а также в сфере телекоммуникаций и в исследованиях оптоволоконных линий передачи информации [2].

Нанофотоникой называют совокупность явлений, связанных с взаимодействием света и вещества на наноуровне, т. е. в диапазоне размеров, не превышающих длину волны видимого света (рис. 1.1). Понимание термина «нанофотоника» во многом соответствует комплексу международных стандартов группы ISO/TC229 [3], определяющих *нанотехнологии* в общем случае. Вкратце напомним, что нанотехнологии означают понимание природы явлений и управление свойствами материалов с размерами фрагментов, как правило, меньше 100 нм в одном или нескольких измерениях, для которых проявляются новые свойства материалов, зависящие от размера соответствующих фрагментов. Эти свойства оказываются присущими только нанофрагментам, а не сплошному материалу и

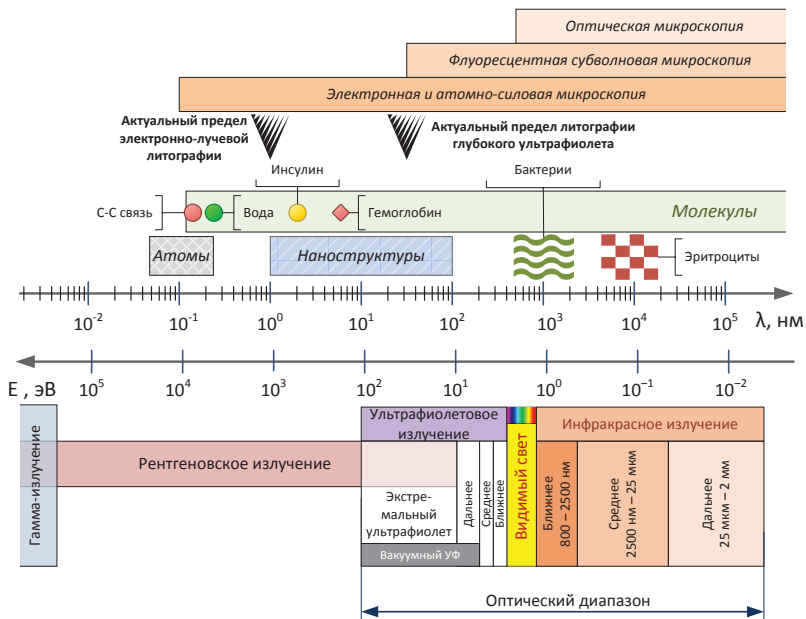


Рис. 1.1. Шкала электромагнитных волн в сравнении с масштабом характерных объектов микромира

не индивидуальным атомам или молекулам, составляющим данное вещество.

В настоящее время принято понимать под *нанооптикой* явления взаимодействия света с веществом в субволновом приближении. Иногда в литературе встречается эпатажное утверждение о том, что наномир «невозможно увидеть», поскольку размеры наночастиц меньше длины волны видимого излучения. Однако если мы сможем зафиксировать фотон, который был испущен отдельным атомом, то мы сможем обнаружить присутствие данного атома, несмотря на то, что его размеры гораздо меньше длины волны испущенного им света. Подобная ситуация проявляется и при поглощении электромагнитного излучения. Таким образом, оптическая активность наноразмерных частиц позволяет успешно развивать направление оптики ближнего поля, позволяя, в частности, регистрировать в видимом свете объекты, размеры которых составляют единицы и десятки нанометров.

Субволновая оптика имеет дело с электромагнитными полями на расстоянии от источника излучения меньше и много меньше длины волны излучаемого света. В некотором смысле понятия *оптика ближнего поля*, *субволновая оптика* и *нанооптика* являются синонимами, а связанная с ними область научных исследований решает парадоксальную задачу показать объекты, которые в силу физических законов невозможно увидеть. И задача эта в настоящее время имеет большое количество оригинальных технических воплощений, ряд из которых будет рассмотрен в главе 4.

1.2. Взаимодействие света и вещества

Значительный успех полупроводниковой оптоэлектроники связан с развитием представлений о генерации, рекомбинации и переносе зарядов в полупроводниках в рамках зонной теории проводимости. Однако совершенно очевидно, что если речь идёт о существенном пространственном ограничении размеров полупроводникового кристалла, пользоваться классическими приближениями зонной теории для расчёта энергетической структуры наночастиц в общем случае нельзя. Расчёты оптических характеристик наночастиц «из первых принципов», т. е. путём вычисления структуры энергетических состояний для атомного кластера ограниченного размера, представляют существенный научный интерес, хотя и весьма нетривиальны. Необходимость в такого рода расчётах связана с тем, что вещества с пространственным ограничением размерности могут демонстрировать либо свойства генерации оптического излучения, либо свойства поглощения, отражения или рассеяния света, которые не присущи ни индивидуальным атомам данного вещества, ни макроскопическим фрагментам соответствующего материала. Такое ограничение размерности может быть: вдоль одного направления – в этом случае мы говорим о *нанослое*, в двух направлениях – тогда это *квантовая проволока*, в трёх направлениях – это *квантовая точка* или *наночастица*. В химии, наряду с указанными определениями, часто используют понятие *супрамолекула*, которая представляет собой ассоциацию конечного числа молекул-олигомеров, связанных вместе межмолекулярными силами.

Наиболее показательным примером проявления специфических свойств наночастиц является эффект люминесценции, наблюдаемый в квантовых точках или квантовых проволоках ряда полупроводниковых материалов, в том числе кремния, арсенида галлия, селенида кадмия. *Люминесценцией* принято называть излучение вещества, которое не является тепловым и связано с преобразованием внутри вещества переданной ему энергии возбуждения в энергию квантов излучения. Энергия возбуждения может быть передана различным образом: облучением материала высокоэнергетичными фотонами либо электронами, приложением электрического поля и т. п. Суть эффекта заключается в существовании зависимости энергии люминесцентных квантов от размера наночастицы (или от диаметра квантовой проволоки), при этом чем меньше эффективный размер наночастицы, тем выше энергия люминесценции. Данный эффект особенно интересен для кремния, поскольку данный материал в монокристаллическом состоянии практически не обладает люминесцентными свойствами.

Что же касается явлений взаимодействия излучения оптического диапазона с наночастицами, то здесь развитие научных и технических знаний в области нанопотоники определяется в первую очередь индустрией полупроводниковой микроэлектроники. Тенденция к постоянному уменьшению размеров активных элементов в современном микроэлектронном производстве, известная как эмпирический закон Мура (рис. 1.2), приводит в настоящее время к разработке технологии формирования транзисторов с размерами менее 10 нм. С одной стороны, это предпосылка развития оптических литографических методов, поскольку ставится задача создать изображение элемента, размеры которого сравнимы или меньше половины длины волны излучения, используемого для проектирования шаблонов топологии микросхемы на фоторезист.

С другой стороны, с помощью современных микроэлектронных технологий разрабатываются эффективные способы формирования наночастиц или квантовых проволок заданного размера и упорядоченных массивов этих частиц (в т. ч. используя упомянутый метод фотолитографии, а также электронной литографии). Иными словами, речь идёт о практической реализации двумерных и трёхмерных *фотонных кристаллов* и *метаматериалов*, о которых речь пойдёт в главе 3. Основной функцией этих материалов

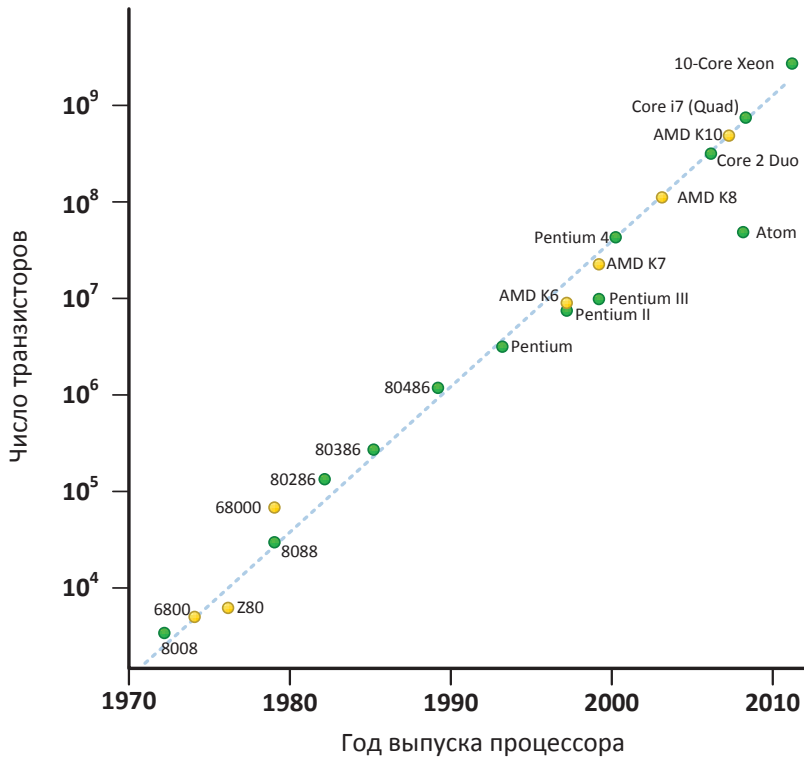


Рис. 1.2. Иллюстрация выполнения закона Мура
«Number of transistors on a chip doubles about every two years»

является управление светом, а именно создание таких топологий (планарных или пространственных изображений массива наноструктур), которые позволяют изменять направление, скорость, фазовый и спектральный состав электромагнитного излучения, проходящего через соответствующие материалы. Выход разработок фотонных кристаллов оптического диапазона на уровень коммерческого применения ожидается в сфере телекоммуникаций, что связано с созданием нового типа оптоволокна со структурой двумерного фотонного кристалла [4]. Экспериментально подтверждено, что такие волокна имеют гораздо меньшие потери мощности оптического излучения, нежели обычное оптоволокно.

Любопытным для фотоники вариантом системы наночастиц являются *коллоидные растворы* – системы дискретных частиц, имеющих размеры от 1 до 1000 нм, распределённые в другой фазе, отличающейся по своему агрегатному состоянию и свойствам от фазы наночастиц. Исследования отражения и рассеяния света в таких растворах позволяют обнаружить эффекты, не типичные для оптически изотропной среды, несмотря на то, что размеры этих частиц намного меньше длины волны света. В частности, в последнее время повышенное внимание уделяется исследованию поверхностного плазменного резонанса в металлических наночастицах (прежде всего это золото и серебро), который хорошо проявляется в спектрах поглощения и рассеяния излучения.

Плазмон – квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа. Плазмоны как волны электронной плотности возникают в твердых телах или вблизи их поверхности в результате коллективных колебаний электронов проводимости относительно ионов. Объёмные плазмоны описывают колебания электронов проводимости внутри ионной решётки кристалла. В свою очередь поверхностные плазмоны – это кванты колебаний плотности свободных электронов металла, распространяющиеся только вдоль его границы с диэлектриком. Частота плазмона равна плазменной частоте.

Известно, что свет с частотой ниже плазменной частоты отражается от металлической поверхности, поскольку электроны экранируют электрическое поле световой электромагнитной волны. Свет с частотой выше плазменной частоты проходит через металл, поскольку электроны не могут двигаться столь быстро. Для макроскопического объёма металла плазменная частота обычно находится в ультрафиолетовой области спектра, делая его блестящим в видимом диапазоне. Для наночастиц спектральным положением соответствующей частоты можно манипулировать в широком диапазоне путём выбора определённого размера и формы частиц и выбора среды, в которой эти частицы будут находиться.

Сущность представленного явления состоит в резонансе между внутренними коллективными колебаниями электронов в металлических наночастицах с колебаниями, генерируемыми падающей на частицу электромагнитной волной. Возбуждение резонансных

плазменных колебаний сопровождается многократным увеличением электрического поля вблизи соответствующих наночастиц. Последнее является весьма важным для исследования или же для модификации оптических свойств объектов, которые находятся в непосредственной близости от такой наночастицы. Например, возможность усиления локального поля оказалась привлекательной для применения в солнечных элементах, поскольку при этом увеличивается доля поглощенной энергии в среде, пропорциональная интенсивности локального поля [5]. Другое перспективное практическое приложение плазменного резонанса в отдельной металлической наночастице – в оптике ближнего поля для нанофокусировки светового пучка.

1.3. Дифракционный предел

В соответствии с волновой теорией света *дифракционный предел* – это минимально возможный размер светового пятна, которое можно получить, фокусируя электромагнитное излучение (свет) с длиной волны λ в среде с некоторым показателем преломления n . В случае некогерентного света, падающего на объект, наименьшее линейное расстояние, которое может разрешить оптическая система, определяется соотношением

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2NA}. \quad (1.1)$$

Данная формула связывается с именем немецкого физика Эрнста Аббе (Ernst Abbe), который в 1873 г. установил, что увидеть в микроскоп объекты с размерами меньше половины световой волны нельзя. Аббе ввёл широко используемое в оптике понятие числовой апертуры $NA = n \cdot \sin(u/2)$, где u – угловая апертура объектива микроскопа, т. е. угол между крайними лучами конического светового пучка на входе оптической системы. Эта величина связана как со светосилой, так и с разрешающей способностью объектива микроскопа. Иногда, в целях упрощения, угловую апертуру полагают близкой к 90° и *критерий Аббе* формулируют в виде $d_{min} = \lambda/2n$. Апертурный угол $\pi/2$ является предельно возможным для оптических систем. Иммерсионные объективы (работающие в

среде с показателем преломления большим, чем соответствующий показатель для воздуха) дают числовую апертуру $NA = 1.45$.

В теории Аббе в первую очередь рассматривается дифракция на предмете, а влияние апертуры учитывается во вторую очередь. Теория Аббе для когерентного внешнего освещения объекта определяет связанное с волновой природой света ограничение на минимальный размер объекта, который можно разрешить с помощью оптического микроскопа, как $d_{min} = 0.77 \lambda / NA$ [6]. Поскольку форма объекта играет существенную роль при расчёте числового коэффициента, мы ограничимся наиболее часто упоминаемым видом критерия Аббе с коэффициентом 0.5 (формула 1.1). Влияние иных факторов, и прежде всего аберраций оптической системы, здесь не учитывается. Таким образом, теоретическим пределом разрешения для оптической микроскопии можно считать размер ~ 200 нм.

Иной подход к формированию критерия предельного разрешения в оптическом приборе двух изображений удалённых источников света был представлен Дж. Рэлеем (John Rayleigh) в 1896 г. Рэлей утверждал, что для источников с равной яркостью в случае, если центральное световое пятно дифракционной картины одного источника света удалено от центрального светового пятна другого источника на расстояние не менее радиуса первой тёмной дифракционной полосы, эти два источника света можно считать различными (рис. 1.3).

В математическом представлении критерий Рэля может быть записан так:

$$\varphi_{min} = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{D}. \quad (1.2)$$

Здесь φ_{min} – угловое расстояние между изображениями источников света, D – входная линейная апертура, т. е. максимальный диаметр светового пучка, попадающего в объектив. Предполагая, что $\varphi_{min} = d/r$, где d – расстояние между светящимися точками, f – расстояние до источников света (фокусное расстояние), величина предельного линейного разрешения определится следующим выражением:

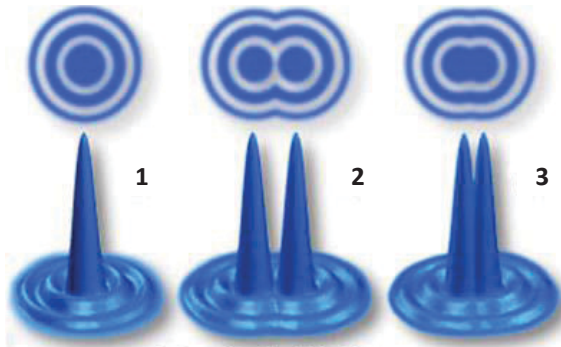


Рис. 1.3. Изображение дисков Эйри (дифракционная картина от двух точечных источников): 1 – изображения неразличимы, 2 – изображения хорошо различимы, 3 – условие дифракционного предела

$$d = 1.22 \cdot \frac{\lambda f}{D}. \quad (1.3)$$

Оба представленных выше метода дают значения дифракционного предела и являются теоретически обоснованными. Однако в случае применения критерия Рэля числовой коэффициент в формуле (1.1) следует полагать равным не 0.5, а 0.61 [7]. Считается, что критерий Аббе применим к несветящимся объектам, в то время как критерий Рэля – к самосветящимся.

Можно представить ещё один вариант оценки дифракционного предела – исходя из соотношения неопределённостей Гейзенберга, согласно которому любая попытка повысить точность локализации положения источника света приводит к возрастанию неопределённости связанного с этим источником значения импульса фотонов.

Рассмотрим несколько упрощённый способ оценки дифракционного предела для линзы с известной апертурой (рис. 1.4). Представим соотношение Гейзенберга в проекции на плоскость изображения для выбранного фотона в виде $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$, где h – постоянная Планка. Модуль проекции импульса на ось x любого попавшего в апертуру фотона $|p_x| = p_0 \sin \vartheta \leq p_0 \sin(u/2) \leq p_0$ для максимально возможной величины апертурного угла.

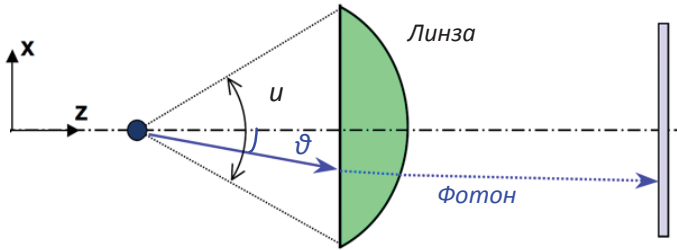


Рис. 1.4. К выводу формулы дифракционного предела

Тогда можно предположить, что для захваченного линзой фото-на максимальная неопределённость импульса вдоль оси x в общем случае будет в два раза больше, чем модуль проекции импульса, т. е. $\Delta p_x = 2p_0 \sin(u/2)$. В соответствии с уравнением де Бройля в виде $p_0 = h/\lambda$ при распространении волны в среде с показателем преломления n получаем $\Delta p_x = 2(h/\lambda) \cdot NA$. Подставляя полученное значение Δp_x в соотношение неопределённостей, получаем в итоге

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{2 NA}. \quad (1.4)$$

Следует также упомянуть, что в микроскопии широко используется функция PSF (Point Spread Function – функция размытия точки). Значение PSF определяет распределение интенсивности света в фокальной плоскости линзы, обусловленное дифракцией Фраунгофера на входной диафрагме. Для оценки размера соответствующего максимума интенсивности анализируют ширину пика на половине высоты (FWHM – Full Width at Half-Maximum). Примеры PSF микроскопов приведены на рис. 4.4.

2. Свет и наночастицы

2.1. Люминесценция на уровне наноструктур

Фотолюминесценцию молекул и наночастиц, так же как и в случае твёрдых тел, подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция характеризуется малой длительностью (менее 10^{-6} с) и обусловлена испусканием фотонов при переходе системы из возбужденного состояния в основное. Фосфоресценция представляет собой длительное свечение (от долей до нескольких десятков секунд) и чаще всего наблюдается у органических молекул или молекулярных групп. Это свечение возникает при переходе в основное состояние из возбужденного состояния иной мультиплетности; такой переход происходит с нарушением спинового правила отбора. Для большинства органических молекул с четным числом электронов основное состояние является синглетным, а низшие возбужденные состояния имеют мультиплетность 1 и 3, т. е. могут быть синглетными и триплетными. Флуоресценция – одно из важнейших явлений, активно применяемых в биологии и медицине. Способы фотоактивации и измерения флуоресценции в настоящее время позволяют фиксировать сигналы от одиночных молекул.

Впервые видимая люминесценция кремниевых нанокластеров была обнаружена в пористом кремнии в 1990 г. и сразу же была интерпретирована как квантовый эффект, связанный с ограничением размеров нанокристаллитов в двух или трёх направлениях [8]. Исключительной новизной открытия Кэннэма являлась демонстрация свечения материала, который всегда считался «оптически мёртвым», поскольку монокристаллический кремний является непрямозонным полупроводником с запрещёнными в силу специфики структуры энергетических зон излучательными переходами носителей заряда при их рекомбинации между зонной проводимости и запрещённой зоной. Поскольку реализовать излучательный переход с изменением квазиимпульса возможно только при участии третьей частицы – например, фонона, – то вероятность такого процесса для монокристаллического кремния весьма мала. Собственная люминесценция монокристаллическо-

го кремния в инфракрасной области с энергией ~ 1.1 эВ обладает *квантовым выходом* (отношение числа люминесцентных квантов к числу квантов возбуждающего излучения) порядка $10^{-4}\%$, тогда как при аналогичном уровне фотовозбуждения квантовый выход люминесценции пористого кремния обычно составляет единицы процентов, т. е. свечение пористого кремния хорошо видно невооружённым глазом.

Типичный вид спектров фотолюминесценции пористого кремния показан на рис. 2.3 (А). С момента открытия видимой люминесценции пористого кремния эта тема стала весьма популярной в научной периодике, и даже хорошо известные обзоры [9–11] не в состоянии обобщить все экспериментальные и теоретические результаты, полученные в данной области исследований.

Поскольку ключевым моментом, отличающим оптические свойства кремния пористого от нанокристаллического, явилась высокая *пористость* (выраженное в процентах отношение доли пустот к доле исходного вещества), то именно в особенностях строения данного материала необходимо искать причину его люминесцентной активности.

Пористый кремний представляет собой редкий случай наноструктурированного материала, получаемого простым и дешевым способом из монокристаллического кремния, со 100% совместимостью с современными кремниевыми микроэлектронными технологиями. Наиболее известным и широко применяемым на протяжении уже нескольких десятилетий способом приготовления пористого кремния является травление монокристаллической кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты при анодной поляризации кремниевой пластины. Чаще всего травление осуществляется при стабилизации значения анодного тока, если не требуется специфический вид пористого слоя. На начальной стадии травления происходит «выедание» дефектов и примесей на поверхности кремниевой пластины, затем идёт углубление ямок травления и ветвление пор в связи с образованием новых затравочных центров внутри растравливаемого канала.

Технология получения пористого кремния была выведена на промышленный уровень ещё задолго до открытия люминесценции данного материала, поскольку пористый кремний обладает хорошими диэлектрическими свойствами, что нашло своё применение

в производстве интегральных схем. В зависимости от выбора условий травления размеры пор могут простираться от 1 нм до 10 мкм, а их морфология – от кораллоподобной структуры до идеально-цилиндрической (рис. 2.1). Интенсивной люминесценцией обладают слои пористого кремния, имеющие пористость выше 50 %.

Исходной модельной топологией для теоретического исследования свойств материала являлся массив кремниевых квантовых проволок квадратного или круглого сечения, выходящих из монокристаллической подложки. Однако такой массив нанопроволок вырастить довольно непросто, и лишь в последние годы это стало реальным благодаря предварительному нанесению на поверхность кремния наночастиц золота (либо алюминия), играющих роль «зародышей» при формировании нанопроволоки с помощью эпитаксиального осаждения кремния из газовой фазы.

Обычные способы травления кремния приводят к формированию существенно неоднородных по расположению и структуре пор, поэтому интерпретация многочисленных экспериментальных данных потребовала более широкого теоретического взгляда. В частности, было высказано предположение, что наблюдаемая в высокопористом слое структура кремниевого остова (возможно, частично окисленная) – лишь каркас для сидящих на ней квантовых точек (рис. 2.2), хотя суть излучательной рекомбинации последних такая же, как и в случае одномерных квантовых проволок.

Из базовых принципов теории твёрдого тела следует, что нарушение пространственной периодичности кристаллической решётки в пористом слое и ограничение движения носителей заряда хотя бы в одном из пространственных направлений должны трансформировать структуру энергетических зон для электронов и дырок. Для квантовой проволоки ограничены два направления, для квантовой точки – три. *Квантовыми точками* (или нульмерными) называют структуры, размер атомного кластера которых в любом направлении сопоставим с дебройлевской длиной волны электрона и дырки или с боровским радиусом экситона. Энергия носителей заряда для таких структур не имеет плавной зависимости ни от одной компоненты волнового вектора. При этом собственные значения энергии будут являться функциями размера наноструктуры для любого направления движения заряженной частицы.

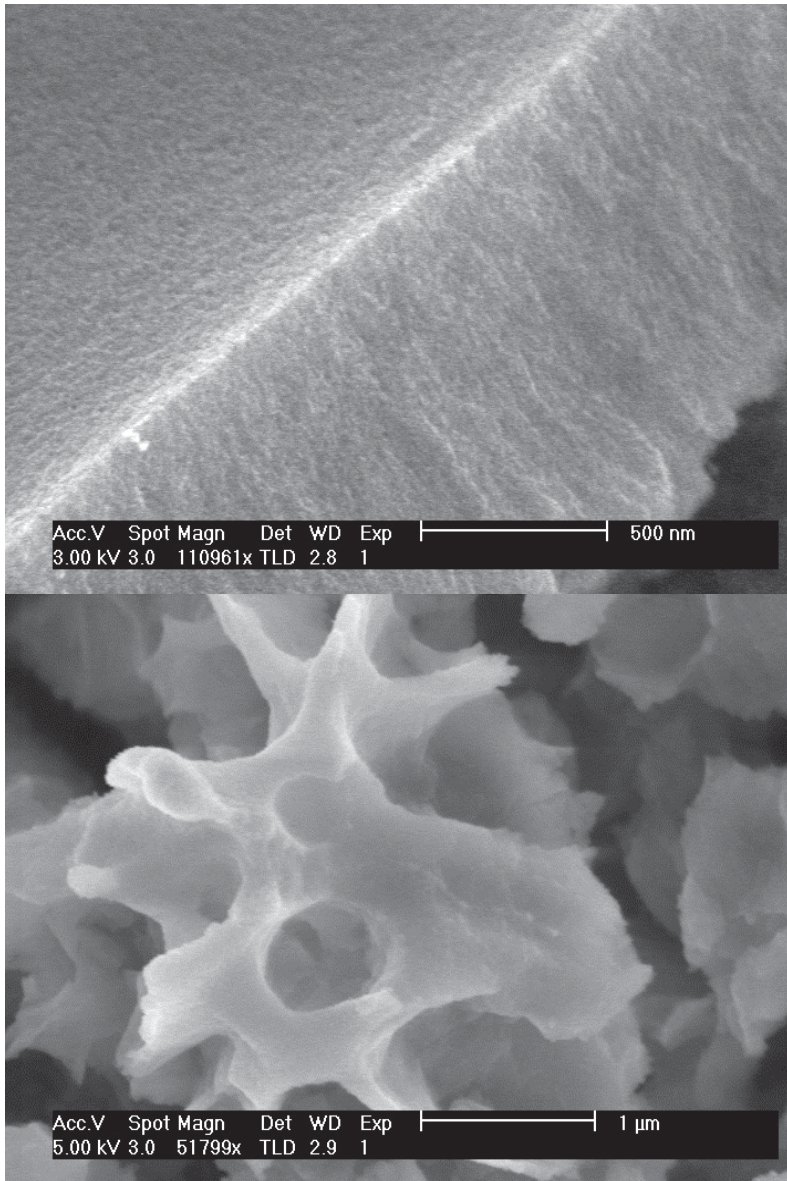


Рис. 2.1. Различные варианты микроstructures пористого кремния, обладающего видимой люминесценцией (сканирующий электронный микроскоп)

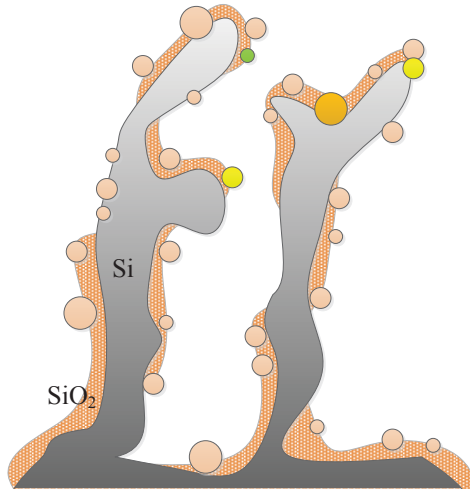


Рис. 2.2. Одна из моделей формирования наночастиц кремния в матрице пористого слоя

Существует достаточно много способов интерпретации квантоворазмерного эффекта как такового. В самом общем случае можно сказать, что энергия размерного квантования является следствием принципа неопределённости в квантовой механике. Если частица ограничена в пространстве в пределах расстояния a , неопределённость соответствующей проекции импульса возрастает на величину порядка h/a . Соответствующее увеличение кинетической энергии носителя заряда с эффективной массой m^* в общем случае задаётся выражением

$$\Delta E = \frac{p_z^2}{2m^*} = \frac{h^2 k_{zn}^2}{2m^*} = \frac{h^2 n^2 \pi^2}{2m^* a^2}. \quad (2.1)$$

Здесь p_z и k_z – проекции квазиимпульса и квазиволнового вектора вдоль некоторого направления, $n = 1$ – энергия основного состояния. Аналогичным образом можно установить изменение ширины запрещённой зоны из анализа поведения заряженной частицы в бесконечной квадратной потенциальной яме [12], где a – расстояние между барьерами с бесконечной потенциальной энергией, ограничивающими движение частицы в одном направлении.

Выражение (2.1) будет являться решением уравнения Шрёдингера (2.2) с граничными условиями $\psi(0) = \psi(a) = 0$:

$$E\psi = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \quad (2.2)$$

Форма пика люминесценции пористого кремния в виде распределения Гаусса (в шкале длин волн пик не симметричен) свидетельствует о существующем в пористом слое достаточно широком распределении размеров излучающих нанокристаллитов. На рис. 2.3 (Б) по оси абсцисс отложена энергия максимума спектра фотолюминесценции, а по оси ординат – пороговая энергия, рассчитанная из спектров фотовозбуждения люминесценции (т. е. спектров интегральной интенсивности люминесценции от энергии возбуждающего излучения).

Из графика видно, что рост пороговой энергии пропорционален увеличению энергии люминесцентных квантов. Энергия максимума спектра фотолюминесценции есть наиболее вероятная энергия излучения, соответствующая максимуму распределения нанокристаллитов по размерам. Величину пороговой энергии можно считать оценкой ширины запрещённой зоны, усреднённой по всем люминесцирующим кристаллитам. Таким образом, с ро-

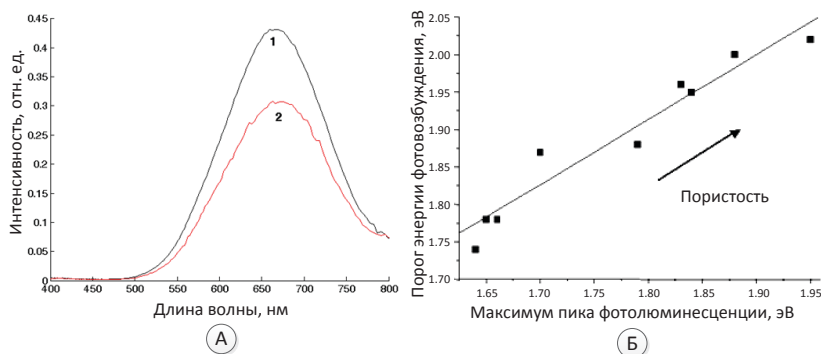


Рис. 2.3. А – типичный спектр фотолюминесценции пористого кремния. Кривая 1 соответствует 75% пористости, кривая 2 – 65%. Б – корреляция значения пороговой энергии фотовозбуждения и положения максимума люминесцентного пика для образцов с различной пористостью

стом пористости образца происходит уменьшение среднего характеристического размера кристаллитов, что и приводит к коррелированному коротковолновому сдвигу пороговой энергии и энергии максимума люминесцентного пика.

Для сферической наночастицы с радиусом, который намного больше межатомного расстояния, энергию возбужденного состояния носителя заряда можно представить следующей формулой:

$$E_{eh} = E_g + \frac{\hbar^2}{2a^2} \left(\frac{\alpha_{n_e, L_e}^2}{m_e^*} + \frac{\alpha_{n_h, L_h}^2}{m_h^*} \right) - \frac{e^2}{\epsilon a}. \quad (2.3)$$

Здесь $\alpha_{n,L}$ – корень n -го порядка функции Бесселя L -го порядка, ϵ – диэлектрическая проницаемость материала наночастицы. Последнее слагаемое учитывает кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой.

Весьма интересным является подход, описывающий энергию излучения в нанокластере как рекомбинацию электрон-дырочной пары, связанной в *экситон*. В этом случае соответствующее приращение к энергии электрона и дырки, за вычетом энергии связи экситона, определяет энергию излучённого фотона [13].

В отличие от локализации экситонов на примесях, нарушения фазы стоячей блоховской волны в данном случае не происходит, и волновой вектор частицы принимает дискретные значения. Максимальное значение a для возникновения квантоворазмерного эффекта определяется средней длиной свободного пробега экситона. При уменьшении значения a энергия связи экситона увеличивается, поскольку электрон и дырка вынуждены располагаться ближе друг к другу. В любом случае уменьшение размера кремниевого кристаллита, находящегося в среде с меньшей диэлектрической проницаемостью, например в вакууме или воздухе, приводит к усилению кулоновского взаимодействия между носителями заряда, что позволяет считать весьма вероятным формирование экситонов в наночастицах кремния.

Однако наноструктуры кремния можно получать не только травлением кремниевой подложки. Существует постоянно расширяющийся набор методик, позволяющий получать кремниевые наночастицы с размерами, при которых возможна их люминесценция [12, 14]. Например, хорошо известен метод *лазерной абляции*. В

этом методе происходит взрывное испарение вращающейся кремниевой мишени под действием лазерного излучения с последующим осаждением паров на подложку в атмосфере инертного газа либо в вакууме. Для создания ультрамалых кремниевых кластеров используется сочетание электрохимического процесса и ультразвуковой обработки, при этом наночастицы диспергируются в коллоидный раствор, который можно отфильтровать, разделив частицы по размеру (рис. 2.4).

Обычно в такой технологии в качестве растворителя выступает поверхностно-активное вещество, при диспергировании частиц в котором формируется внешняя полимерная оболочка, препятствующая обратному слипанию частиц. Размеры таких ультрамалых частиц определяются *магическими числами*, представляющими собой количества атомов, которые могут сформировать устойчивый к внешним воздействиям нанокластер. Значения магических чисел связаны с конфигурациями наиболее плотной упаковки атомов соответствующего вещества и наиболее устойчивой конфигурации внешних электронных орбит.

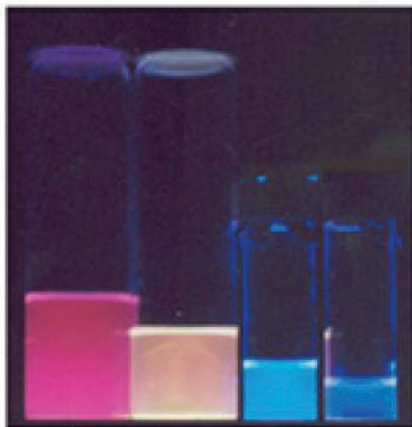


Рис. 2.4. Люминесценция коллоидных растворов кремниевых наночастиц с диаметрами 2.9, 2.15, 1.67 и 1 нм (на фото справа налево) под действием ультрафиолетового возбуждения с длиной волны 365 нм [14]

Очевидно, что если наночастицы кремния показывают квантово-размерную природу излучения, то и наночастицы других полупроводников должны подчиняться тем же самым правилам. Экспериментальные результаты являются тому подтверждением. Так, в настоящее время находят разнообразное практическое применение (прежде всего в качестве люминесцентных маркеров для органических соединений) наночастицы CdSe/ZnS, представляющие собой ядро из CdSe и стабилизирующую свойства ядра оболочку из ZnS.

Технология приготовления таких наночастиц весьма хорошо известна [15]. Она позволяет, в зависимости от размеров ядра, получать люминесцентный сигнал во всей области видимого спектрального диапазона. При этом для таких частиц влияние внешней среды, т. е. адсорбционный покров частицы, в отличие от случая наночастиц кремния, не приводит к исчезновению люминесцентного сигнала. Поскольку ширина запрещённой зоны сульфида цинка больше, чем у селенида кадмия, и эта ситуация сохраняется для случая наночастиц, оболочка локализует носители заряда внутри CdSe и препятствует переносу энергии через центры поверхностной безызлучательной рекомбинации.

Получают ядра методом высокотемпературного химического синтеза в виде коллоидных наночастиц с размером от ~ 2 до ~ 6 нм. На поверхности наночастиц сорбируется слой поверхностно-активных молекул *ТОРО* (три-октил-фосфин-оксид), что позволяет получать растворы наночастиц в неполярных органических соединениях. Затем в раствор нанокристаллов, очищенных от оболочки, добавляют металлорганические соединения, содержащие Zn и S. В результате последующей реакции пиролиза образуется сульфид цинка на поверхности селенида кадмия. Готовые наночастицы также образуют коллоидный раствор, в котором оболочка из молекул ТОРО на их поверхности препятствует слипанию наночастиц.

Ширина спектра люминесценции в первую очередь зависит от распределения наночастиц в люминесцирующем ансамбле по размерам. Технология допускает различие в диаметре частиц $\sim 5\%$. Указанный выше интервал размеров ядер позволяет наблюдать люминесценцию во всём видимом диапазоне. При этом типичные значения квантового выхода фотолюминесценции составляют 40–50 % [15].

Однако, возвращаясь к пористому кремнию, следует признать, что теория квантовой природы его люминесценции изначально не была бесспорной, и в настоящее время подвергается периодической критике. Возникают проблемы, в частности, при интерпретации температурного тушения люминесценции пористого кремния, а также при объяснении длинновременных кинетик затухания. В качестве альтернативных претендентов на роль люминесцирующих агентов в системах, содержащих нанокластеры кремния, чаще всего рассматриваются химические соединения на поверхности кремния, такие как силосен ($H_6O_3Si_6$) и различные дефекты в оксиде кремния, создающие дополнительные энергетические уровни с высокой вероятностью излучательной рекомбинации. В частности, форма и положение спектра люминесценции силосена близки к характеристикам пика, наблюдаемого при свечении для por-Si [16].

Безусловно, подобные гипотезы интересны, поскольку изначально базируются на идее *покрытой поверхности* кремниевых нанокристаллитов. Несмотря на достаточную химическую инертность, поверхность кремния в контакте с атмосферой взаимодействует с водородом, гидроксильными группами, углеродом, кислородом и др. В результате может происходить как формирование устойчивых кремний-кислородных связей (водородная пассивация), так и окисление кремниевой поверхности. Как будет показано далее, роль пассивации поверхности наночастиц оказывает существенное влияние на люминесцентные свойства наночастиц различных полупроводниковых материалов.

2.2. Активация и тушение люминесценции кремниевых наночастиц

В модели сферических наночастиц радиуса R легко видеть, что отношение площади поверхности к объёму наночастицы $\sim 3/R$. Иными словами, влияние поверхностной адсорбции будет тем сильнее, чем меньше радиус наночастицы. Предполагая, что центры безызлучательной рекомбинации, создающие дополнительные электронные уровни в запрещённой зоне полупроводника, пространственно локализованы на поверхности наночастицы, можно обратимо изменять вклад соответствующих поверхностных состо-

яний в люминесцентный сигнал, стимулируя различные механизмы физической адсорбции/десорбции на поверхности наночастиц.

В большинстве случаев свежеприготовленные образцы пористого кремния, находясь в контакте с атмосферой, не обнаруживают в себе присутствия значительного количества оксидной фазы. Методом ИК-спектроскопии в них детектируется наличие различных Si–H_x и Si–OH групп, т. е. *водородная пассивация* поверхности нанокристаллитов. При этом образцы обладают эффективной люминесценцией [17].

Однако эти образцы, как и созданные различными способами кремниевые наноструктуры, подвержены определённому модификациям своего состояния. Образец пористого кремния может храниться в нормальных условиях в течение нескольких лет без изменения своих оптических свойств. Естественное старение образцов в атмосфере ведёт к медленному изменению водородной пассивации на кислородную, а за этим процессом следует необратимое окисление нанокристаллитов.

Изначально водородная или частично водородная пассивация поверхности нанокластеров при воздействии высоких температур, влажности или присутствия окислителей (например, озона или активных форм кислорода) приводит к окислению кремния и смене пассивации поверхности. В свою очередь окисленная поверхность кристаллитов приводит к уменьшению их среднего размера, что влечёт за собой изменение их физических свойств и, прежде всего, смещение максимума люминесцентного сигнала в коротковолновую область. При этом изменяется и интенсивность люминесценции, чаще всего уменьшаясь, что говорит о формировании канала безызлучательной рекомбинации по дефектам неоднородно пассивированной поверхности нанокристаллитов.

В рассмотренном случае процесс необратим и представляет собой явление *деградации* люминесценции кремниевых нанокристаллитов. Этот эффект имеет как положительную, так и отрицательную сторону. Положительным качеством является возможность уменьшить размеры нанокремниевых частиц, тем самым заставив их светиться в необходимой спектральной области. Кроме того, люминесценция нанокристаллитов фактически является индикатором влияния определённых внешних факторов на поверхность, так что по изменению параметров пика люминесцен-

ции можно определить интенсивность внешнего воздействия. Отрицательная сторона явления в том, что в случае прямого контакта кремниевой поверхности нанокристаллитов с атмосферой процесс окисления происходит неконтролируемым образом, в связи с чем оптические свойства исследуемого материала исчезают без возможности их восстановления.

Эксперименты с различными способами внедрения кремниевых кристаллитов в слой оксида кремния показывают, что эффект деградации фотолюминесценции в наночастицах, изолированных в слое оксида, выражен существенно слабее, чем для тех же частиц в атмосфере. Однако и спектр, и интенсивность люминесценции кремниевых наночастиц при этом претерпевают изменения. В [18] представлен обзор моделей окисленных кремниевых кластеров, с учётом модификации структурных, электронных и оптических свойств кремниевых кристаллитов, внедрённых в матрицу SiO_2 . Расчёты авторов свидетельствуют о существенном влиянии на люминесцентные свойства кремниевых кластеров вида поверхностного покрова, что изменяет проявление эффектов зависимости энергии люминесцентных квантов от размера наночастицы. Результаты показывают, что присутствие оборванных связей на поверхности кремниевых кластеров приводит к формированию канала безызлучательной рекомбинации, т. е. к исчезновению люминесцентных свойств.

Одной из хорошо известных методик является *быстрое термическое окисление* пористого кремния (RTO – Rapid Thermal Oxidation). Суть метода состоит в очень коротком (от 1 с до 5 мин) цикле нагрева наноструктуры до температур порядка 900 °С в атмосфере окислителя или, в самом простом случае, на воздухе. Интенсивность фотолюминесценции полученных образцов на воздухе остаётся на одинаковом уровне за время, в течение которого интенсивность свечения неокисленного пористого кремния уменьшается на порядок [19]. При этом в образцах, подвергнутых быстрому термическому окислению, не регистрируется присутствия водородных соединений.

Любопытным фактом является наблюдаемый эффект деградации при нагреве образца пористого кремния в условиях вакуума. Оксидный слой в этом случае не образуется, поскольку кислород отсутствует. Однако пассивация поверхности нанокластеров изме-

няется, так как происходит десорбция атомов водорода, и связанное с этим возрастание количества дефектов в виде оборванных связей кремния.

Возвращаясь к процессу смены пассивации поверхности кремниевых нанокристаллитов в атмосфере, следует отметить, что он идёт гораздо быстрее в случае, если происходит высвечивание люминесцентных квантов. Фактически люминесценция стимулирует окисление нанокристаллитов, что приводит к изменению положения и высоты люминесцентного пика, т. е. к деградации люминесцентного сигнала. Причина этого эффекта, в согласии с точкой зрения авторов [20], заключается в генерации вблизи кремниевых наночастиц под действием излучения активной двухатомной формы кислорода – *синглетного кислорода*. В отличие от основного состояния молекулярного кислорода – триплетного – синглетный кислород имеет избыточную энергию $\sim 1,6$ эВ. Очевидно, что данный запас энергии обеспечивает синглетному кислороду повышенную реакционную способность.

Известны специфические способы восстановить люминесцентную активность образца, подвергнутого частичному окислению. Один из них – стравливание оксидного слоя путём помещения образца на короткое время в пары HF. Плавиковая кислота в условиях атмосферы удаляет окисел с поверхности наночастиц, при этом вновь формируется водородная пассивация поверхности. В результате увеличивается интенсивность люминесценции и спектр смещается в коротковолновую сторону, поскольку средний размер нанокристаллитов уменьшился, а пористость увеличилась.

Другим вариантом увеличения люминесцентной активности образца является, наоборот, «мягкое» окисление при воздействии O_3 . Озон является мощным окислителем, способным окислять все металлы и многие неметаллы, однако молекула озона быстро разлагается в условиях атмосферы, переходя в двухатомное состояние. Окисление наводороженной поверхности пористого кремния, в общем случае, может протекать в двух направлениях: прямым взаимодействием с гидридным покровом и путём окисления боковых $-Si-Si-$ связей поверхностных гидридных групп. Признанной моделью окисления пористого кремния является внедрение кислорода в боковые связи на поверхности кремния, так что на начальной стадии окисления озоном сохраняется и кислородная, и

водородная пассивация поверхности нанокристаллитов. Кратковременное воздействие озона в определённых условиях может приводить к устранению поверхностных дефектов, в ином случае после этапа «мягкого» окисления можно провести упомянутое выше травление в парах HF.

Однако воздействие озона на кремниевые наночастицы проявляется ещё в одном уникальном свойстве – в появлении люминесценции, возбуждаемой распадом молекулы озона на поверхности нанокристаллов [17]. Рис. 2.5 показывает нормированные спектры люминесценции при озоновом воздействии и спектры люминесценции при фотовозбуждении для кремния с различной пористостью. Случай (б) соответствует более высокой пористости образца, чем (а). Коротковолновое смещение фотолюминесцентной полосы с ростом пористости слоя сопровождается монотонным сдвигом озон-индуцированного спектра в том же направлении, свидетельствуя о наличии тесной связи между обоими процессами. Это до-

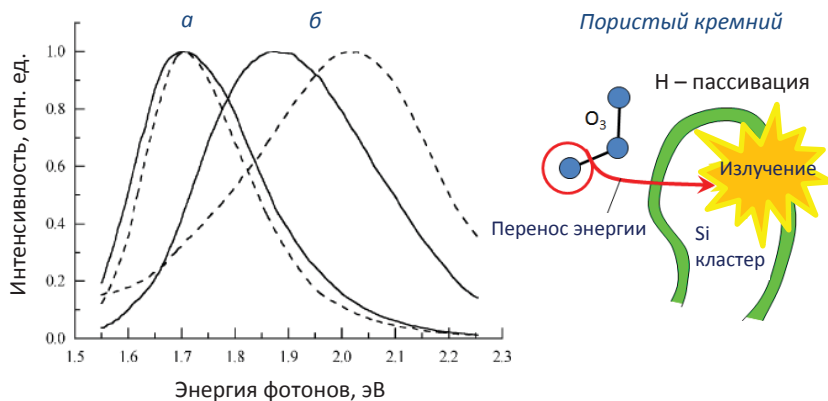


Рис. 2.5. Люминесценция пористого кремния при воздействии озона.

Слева показаны нормированные спектры люминесценции при комнатной температуре: сплошные кривые – при воздействии потока воздуха, обогащенного озоном, пунктир – при фотовозбуждении; набор (а) – для низкопористого (~ 65 %), (б) – для высокопористого (~ 85 %) образцов. Справа иллюстрируется механизм озон-индуцированной люминесценции. По материалам работы [17]

казывает, что светится не сам озон, а именно наночастица, которой была экспортирована энергия, выделившаяся при распаде молекулы озона.

Появление люминесцентной активности наночастиц при воздействии озона можно пояснить следующим образом (рис. 2.6). На первой стадии процесса происходит адсорбция озона на поверхность кремниевого нанокристалла и последующая диссоциация метастабильной молекулы с образованием атома кислорода в возбужденном состоянии. Атомарный кислород получает от диссоциировавшей молекулы озона энергию, достаточную для преодоления активационного барьера в реакции окисления боковых связей в реакции окисления боковых связей. На второй стадии кислородный радикал вступает в реакцию с боковой $-\text{Si}-\text{Si}-$ связью, формируя силоксановый мостик $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. При этом выделяется энергия ~ 2 эВ. Выделившаяся энергия может быть израсходована на возбуждение электрон-дырочной пары в наночастице с последующей излучательной рекомбинацией.

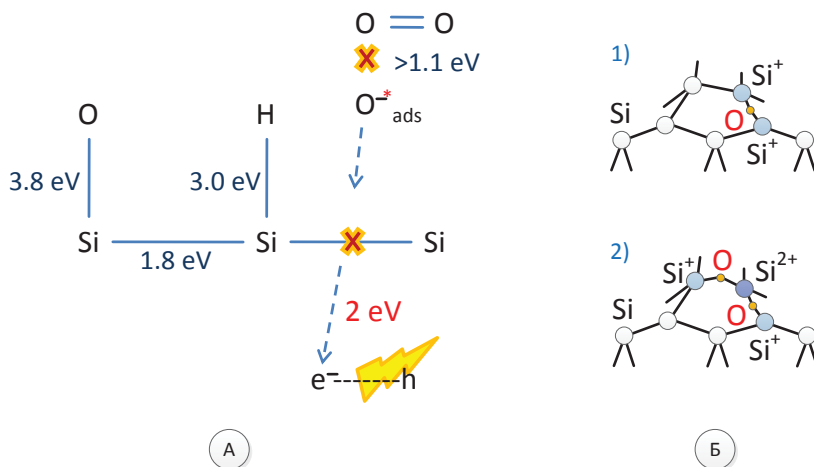


Рис. 2.6. *А* – предложенная авторами [17] модель люминесценции пористого кремния в случае диссоциации молекулы озона вблизи поверхности кремниевой наночастицы;
Б – схема начальных стадий окисления кремния путём последовательного разрыва боковых связей [21]

Рассмотренные выше явления активации и тушения люминесценции на уровне наночастиц свидетельствуют о весьма сильной зависимости люминесцентных свойств кремниевых нанокластеров от их поверхностного покрова. При создании коммерческих устройств – например, светоизлучающих либо детекторов газов – слишком короткий срок их эксплуатации при достаточно низком квантовом выходе люминесценции приводит к отсутствию коммерческого интереса к данному материалу. В этой связи продолжают исследования, связанные с разработкой нанокompозитных материалов, в которых или кремниевые наночастицы выступают в качестве наполнителя для какой-либо среды-матрицы, или, наоборот, поры в пористом кремнии заполняются некоторыми веществами, обычно также наноструктурированными.

В качестве матрицы для наночастиц с целью стабилизации их свойств часто используются полимеры. Полимеры обладают хорошей прозрачностью, препятствуют агрегации наночастиц и могут играть роль проводника в случае возбуждения электролюминесценции. Существенная особенность молекул полимеров заключается в том, что при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев в молекулу свойства материала остаются практически неизменными. Тепловые флуктуации, легко разрушающие наноструктуры из небольших подвижных молекул, часто оказываются слабыми для того, чтобы разорвать множественные межмолекулярные взаимодействия в ассоциациях макромолекул. Однако полимерные матрицы сами по себе должны обладать устойчивостью к агрессивным факторам внешней среды (в первую очередь – к воздействию излучения), с одной стороны, и обеспечивать однородное пассивирующее покрытие кремниевых нанокристаллов – с другой.

Возможно, к области создания композитных материалов при­мыкает и исследование перспектив использования матрицы пористого кремния, легированной ионами эрбия [14]. В данном случае речь обычно идёт о переносе энергии возбуждённых наночастиц кремния в полосу 1532–1545 нм излучения эрбия, которая попадает в удобный для оптоволоконных коммуникаций диапазон минимальных потерь кварцевого стекла. Волновод с примесью Er представляет собой активную оптическую среду, в которой излучение может распространяться без существенных потерь интенсивности.

Заключение

- ◇ Квантовое ограничение движения квазичастиц в наноструктурах приводит к значительному отличию свойств наноструктур от соответствующих свойств для объемных материалов. Данный эффект получил название *эффект размерного квантования*.
- ◇ Существенной чертой материалов, содержащих кластеры полупроводникового вещества с размерами от единиц до десятков нанометров, является их видимая люминесценция, наблюдаемая при различных способах возбуждения. При этом энергетическое положение максимума люминесцентной полосы путем изменения условий приготовления материала, влияющих на среднее значение и дисперсию размеров нанокристаллитов, можно изменять от величины, близкой к значению запрещенной зоны объемного материала, до коротковолнового края диапазона видимого излучения.
- ◇ Негативное влияние атмосферы, приводящее к окислению кремниевых нанокристаллитов, ведёт к *деградации* люминесцентного сигнала, что предполагает использование нанокремния в составе композитных материалов, защищающих нанокристаллы от агрессивных факторов внешней среды.
- ◇ Потенциальные возможности и существующие сферы применения наночастиц полупроводников достаточно обширны. Если наночастицы CdSe/ZnS в основном удобны как люминесцентные маркеры, то область применения кремниевых наноматериалов простирается от газовых и акустических сенсоров до наночистот и пассивных элементов интегральных схем. В качестве перспективных остаются направления использования данного материала в качестве светоизлучающего элемента в светодиодах, интегральных схемах, оптических волноводах и фотонных кристаллах.

3. Фотонные кристаллы

3.1. Основы теории фотонных кристаллов

Фотонный кристалл – периодическая по своим оптическим свойствам субмикронная пространственная структура (*crystal superlattice*), которая влияет на распространение в ней фотонов точно так же, как периодическая атомная структура полупроводникового кристалла оказывает влияние на движение в нём электронов. Иными словами, это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях.

Фотонные кристаллы встречаются в природе в различных видах (опал $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ с разнообразными включениями, кальцит, лабрадор) и изучаются уже на протяжении ста последних лет. Искусственные фотонные кристаллы делают различными методами, чаще всего из обычного оксида кремния (*silica*). Первый искусственный трёхмерный фотонный кристалл был создан и исследован в начале 1990-х гг. Эли Яблоновичем (*Eli Yablonovitch*).

Если на фотонный кристалл падает фотон, энергия которого находится внутри *фотонной запрещённой зоны* (*photonic band gap*), определяемой структурой его сверхрешётки, то он не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. Это можно описать с точки зрения волновой оптики как результат брэгговской дифракции. И наоборот, если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией, соответствующей его разрешённым зонам, то он может двигаться в нём. Наличие фотонной запрещённой зоны обуславливает эффект локализации света в определённой области кристалла, что позволяет осуществлять контроль распространения излучения внутри фотонного кристалла. При этом можно направлять лучи по сложной траектории, содержащей изгибы практически под прямым углом, в заданную точку, а также, при определённых условиях, менять длину волны проходящего света.

Фотонные кристаллы по *характеру изменения коэффициента преломления* обычно разделяют на три основных класса (рис. 3.1).

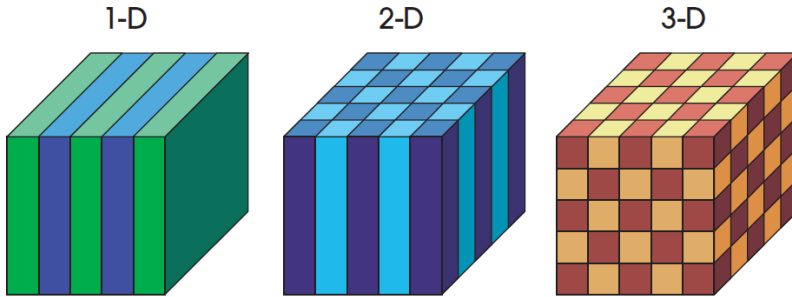


Рис. 3.1. Иллюстрация из [22], наглядно представляющая модели фотонных кристаллов, с периодичностью в одном, двух и трёх направлениях соответственно

1. Одномерные, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении. Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев с разными коэффициентами преломления и проявляют свои специфические оптические свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям. Часто на практике для формирования одномерных фотонных кристаллов используется технология последовательного нанесения плёнок различных материалов, однако иногда встречаются варианты модификации оптических свойств одного и того же материала, например формируя внутри слоя локальный массив нанопор. К одномерным фотонным кристаллам можно отнести, в частности, плёночные структуры типа *брэгговского зеркала*. Это периодические одномерные структуры, в которых толщина каждого оптического слоя соответствует четверти длины волны, для которой это зеркало разрабатывается. В результате интерференции отражённых от границ раздела слоёв волн создаётся качественное избирательное отражение.

2. Двумерные (планарные структуры), в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях. Обычным объектом для моделирования свойств являются непересекающиеся периодически расположенные на плоскости топологические элементы с показателем преломления n_1 , которые находятся в среде с коэффициентом преломления n_2 . Реальным аналогом такой модели выступают фотонные кристал-

лы, сформированные в виде периодической структуры проволок или стержней, длина которых намного больше расстояния между ними. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях, при этом картина оптических эффектов существенно усложняется.

3. Трёхмерные (структуры в виде сверхрешёток), в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трёх пространственных направлениях. Такие кристаллы можно моделировать в виде трёхмерных фигур с показателем преломления n_1 , имеющих периодическое пространственное расположение в среде с коэффициентом преломления n_2 . Реально создать такие кристаллы чрезвычайно сложно, однако в большинстве случаев встречаются методики, основанные на явлении самоупорядочения нано- и микрочастиц при их самосборке в пространственные структуры. Подобные фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в трёх пространственных направлениях и, в перспективе, являются самыми востребованными в плане применения их оптических свойств. Для данного типа фотонных кристаллов характерно наличие полной (во всех пространственных направлениях распространения электромагнитных волн) фотонной запрещённой зоны. Наличие *полной фотонной запрещённой зоны* является уникальным свойством фотонного кристалла, что отличает его, например, от дифракционной решётки.

Проводя аналогию между движением электронов в обычных кристаллических веществах и фотонов в фотонных кристаллах, последние также можно разделить на «проводники» – способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, «изоляторы» – практически идеальные зеркала и «полупроводники» – т. е. вещества, способные выборочно отражать фотоны определённой длины волны.

Аналогия между электронами в кристаллических веществах и фотонами в фотонных кристаллах будет ещё более полной, если рассмотреть понятие дефекта в том и в другом случае. Любой дефект в кристаллической структуре означает нарушение её локальной периодичности, а значит, приводит к изменению значений компонент скорости движения частиц в кристалле и к формированию дополнительных энергетических уровней в зонной схеме материала. Это особенно важно, если связанные с дефектами уровни

энергии располагаются в запрещённой зоне кристалла, поскольку приводят к существенному изменению электрических и оптических свойств материала. Как известно, дефекты в кристалле можно классифицировать по их размерности: нульмерные (например, вакансии атома или лишний атом), одномерные (например, дислокации), двумерные (плоскости двойникования) или трёхмерные (макродефекты).

Подобная ситуация имеет место и для фотонного кристалла, поскольку лежащие в основе расчёта его зонной структуры принципы аналогичны. Любой дефект или набор дефектов, даже если локальные размеры частицы меньше длины волны света, может сыграть существенную роль в изменении оптических свойств фотонного кристалла. При расчётах зонной структуры фотонного кристалла также можно наблюдать формирование энергетических подзон, соответствующих введённым в структуру дефектам.

Увлекательность ситуации состоит в том, что при моделировании структуры фотонного кристалла можно вводить любые типы дефектов и смотреть, как при этом изменяются характеристики проходящего через периодическую структуру электромагнитного излучения. К дефектам можно отнести отсутствие элемента топологии фотонного кристалла на своём месте в решётке, изменение формы и размеров отдельного элемента или их группы, смещение позиции элемента. Путём формирования набора дефектов можно строить внутри фотонного кристалла, например, волноводы или резонаторы, разделители пучков, аналоги оптических призм и линз. Таким образом, искусственно созданный фотонный кристалл теоретически может заменить любую оптическую систему и, приближаясь к фантастическим перспективам, сделать то, что современные системы линейной или нелинейной оптики сделать не в состоянии – например, локализовать группу фотонов в некоторой области пространства либо сформировать материал с отрицательным показателем преломления.

Для расчётов фотонных кристаллов используют классическую систему уравнений Максвелла, строя алгоритм, позволяющий вычислять распространение электромагнитного поля через периодическую структуру с локально нарушенной периодичностью (нестационарная задача электродинамики, решаемая, обычно, одним из методов конечно-разностной аппроксимации на периодиче-

ской сетке). Используются два основных подхода к рассмотрению свойств фотонных кристаллов – методы исследования пространственно-временной картины распространения электромагнитной волны через фотонный кристалл, и методы спектрального анализа электромагнитного излучения, т. е. расчёт дисперсионных энергетических кривых для фотонных кристаллов.

Система дифференциальных уравнений Максвелла в классическом виде представлена в [23]. Ниже эту систему макроэкономических уравнений мы приведём в удобной для инженерных расчётов системе СИ [22]. Первое уравнение показывает связь вектора напряжённости магнитного поля \vec{H} с вектором электрической индукции \vec{D} и вектором плотности электрического тока \vec{j} . Смысл уравнения заключается в том, что наличие локальных электрических токов и изменение электрической индукции в некоторой точке пространства порождают вихревое магнитное поле (ротор \vec{H}).

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (3.1)$$

Второе уравнение (3.2) устанавливает связь ротора вектора напряжённости электрического поля \vec{E} с изменяющимся во времени вектором магнитной индукции \vec{B} и символизирует факт возникновения вихревого электрического поля при изменении индукции магнитного поля.

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (3.2)$$

Третье и четвёртое уравнения (3.3–3.4) представляют собой закон Гаусса для электрического и магнитного полей:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (3.4)$$

Здесь ρ – плотность электрического заряда. Нуль в (3.4) связан с отсутствием в природе элементарных магнитных монополей.

Даже при отсутствии зарядов ($\rho = 0$) и токов ($\vec{j} = 0$) эти уравнения имеют отличные от нуля решения, что говорит о возможности самостоятельного существования электромагнитного поля, рас-

пространяющегося в виде волны. Форма волнового фронта может быть различной, частотный спектр – сколь угодно сложным. Простейшим случаем электромагнитной волны является плоская монохроматическая волна, вектор напряжённости электрического поля которой в пространстве и во времени описывается уравнением:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (3.5)$$

Здесь $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$ – волновой вектор для некоторой частоты ω , определяющий направление распространения монохроматической волны. Волновой вектор имеет размерность, обратную длине волны λ , и определяется скоростью v распространения электромагнитной волны в веществе. Вектор \vec{r} определяет координаты точки пространства, через которую движется волна. Для такой волны при соответствующей ориентации системы координат значения векторов \vec{E} и \vec{H} периодически изменяются как функции одной координаты. Обычно аналогичное уравнение для синфазного изменения вектора напряжённости магнитного поля не рассматривают, поскольку основные оптические эффекты при взаимодействии света и вещества возникают вследствие изменения электрической составляющей электромагнитной волны.

Однако уравнений (3.1–3.4) недостаточно для создания системы, необходима связь между величинами, описывающими электромагнитное поле, и свойствами среды, в которой распространяется электромагнитная волна. Эта связь задаётся посредством так называемых материальных уравнений (случай линейного приближения):

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \epsilon_0 \vec{E}, \quad (3.6)$$

$$\vec{B} = \hat{\mu} \mu_0 \vec{H}, \quad (3.7)$$

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}. \quad (3.8)$$

Здесь $\hat{\epsilon}$ – тензор (в общем случае) относительной диэлектрической проницаемости среды, $\hat{\mu}$ – тензор магнитной проницаемости, $\hat{\sigma}$ – тензор проводимости (коэффициент удельной электропроводности среды). В случае оптически изотропных сред тензорные величины будем считать скалярными. Как принято в системе СИ,

константа $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м характеризует магнитную проницаемость вакуума, константа $\varepsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1}$ Ф/м есть электрическая постоянная, определяющая напряжённость электрического поля в вакууме. Диэлектрическая и магнитная проницаемость характеризуют показатель преломления среды $n^* = \sqrt{\varepsilon\mu}$. Иными словами, они являются основными характеристиками, которые определяют распространение электромагнитных волн в веществе, поскольку входят в дисперсионное уравнение, определяющее связь между частотой ω монохроматической волны и её волновым вектором \vec{k} [24]:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n^{*2}. \quad (3.9)$$

Это дисперсионное уравнение изотропной среды. Мы сохраним квадраты в левой и правой частях выражения, поскольку можем предположить в общем случае комплексный вид показателя преломления $n^* = n + ik$, где k характеризует способность вещества поглощать падающее излучение. В общем случае для тензорных величин выражение (3.9) принимает более сложный вид:

$$\left| \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij} \mu_{ij} - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0. \quad (3.10)$$

Здесь δ_{ij} – символ Кронекера. В зависимости от свойств среды, в которой распространяется электромагнитное излучение, уравнения (3.6–3.8) могут быть существенно изменены: усложнены либо, напротив, упрощены. При этом для многих сред, которые являются «проводниками света», показатель преломления в первую очередь определяется поведением вещественной части относительной диэлектрической проницаемости вещества (т. е. обычно полагаем $\mu \approx 1$ и $k \approx 0$).

Наиболее популярным методом для расчёта эффектов в фотонных кристаллах в настоящее время является метод FDTD. Данная аббревиатура расшифровывается как «finite-difference time-domain» – *метод конечных разностей во временной области*. Это один из методов решения дифференциальных уравнений, позволяющий явно выразить значения компонент электромагнитного поля в некоторый момент времени через значения соответствующих компонент в предыдущий момент времени. Дающая минимальную ошибку метода пространственно-временная сетка, используемая в

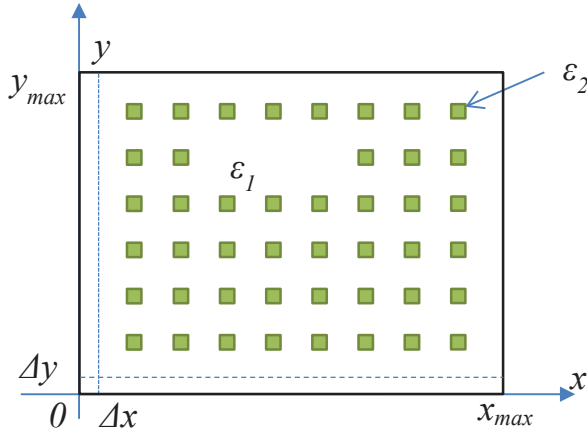


Рис. 3.2. Способ построения модели двумерного фотонного кристалла

расчётах, основана, в свою очередь, на алгоритме Йи (Yee) [25]. Рассмотрим суть представленного подхода к решению в соответствии с [26], а также [22, 27].

Рассматриваем двумерный фотонный кристалл в виде периодической структуры из стержней квадратного сечения (с длиной стороны l) бесконечной высоты с диэлектрической проницаемостью ε_2 , пересекающих под прямым углом модельную плоскость xu тела с диэлектрической проницаемостью ε_1 (см. рис. 3.2). Периодичность стержней в одном месте показана нарушенной в виде линейного дефекта (отсутствия стержней).

Предположим, что в системе нет токов и нет свободных зарядов, что существенно упрощает решение уравнений Максвелла. Введём прямоугольную сетку с постоянным шагом по осям координат и равномерную сетку по времени: $x_i = i \cdot \Delta x, i = 0 \dots N_x; y_j = j \cdot \Delta y, j = 0 \dots N_y; t_n = n \cdot \Delta t, n = 0 \dots n_{max}$. Обозначим далее $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / \varepsilon_2$, а $\mu = \mu_0$.

Общий вид системы дифференциальных уравнений Максвелла, используемых для численного анализа, без учёта токов и зарядов будет таким:

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} [\vec{\nabla} \times \vec{E}], \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} [\vec{\nabla} \times \vec{H}]. \quad (3.12)$$

Распишем уравнения по каждой из трёх координатных компонент для \vec{E} и \vec{H} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_x}{\partial t} &= \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right), \\ \frac{\partial H_y}{\partial t} &= \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right), \\ \frac{\partial H_z}{\partial t} &= \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right); \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right), \\ \frac{\partial E_y}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial E_z}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Сведём задачу к двумерному случаю, предполагая, что моделируемая структура простирается в бесконечность по оси z , не изменяя своих свойств, заданных в плоскости xy . В этом случае падающая волна также однородна в z -направлении, т. е. все частные производные по координате z (но не по времени!) должны быть равны нулю.

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{-1}{\mu} \frac{\partial E_z}{\partial y}, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial E_z}{\partial x}, \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right), \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial H_z}{\partial y}, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon} \frac{\partial H_z}{\partial x}, \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right). \quad (3.20)$$

Набору уравнений (3.15, 3.16, 3.20) присвоим аббревиатуру TM_z (transverse-magnetic mode), а набору уравнений (3.17–3.19) – соответственно TE_z (transverse-electric mode). Эти два режима, как видно из представленных соотношений, не имеют общих компонент и могут быть рассчитаны независимо один от другого. Физическая сущность разделения этих наборов уравнений определяется наличием двух вариантов ориентаций для E - и H -компонент поля относительно xy -поверхности моделируемой структуры.

Для TE_z вектор электрического поля находится в плоскости, перпендикулярной оси z . Такой вариант ориентации поля характерен для металлов. Для TM_z вектор электрического поля параллелен оси z .

Дискретизацию полученной системы уравнений (для решения численными методами) проведём по алгоритму Йи. Пространственная (в общем случае) ячейка для формирования разностной схемы приведена на рис. 3.3. Особенность подхода заключается в том, что начала всех компонент векторов напряжённости электрического и магнитного полей разнесены в пространстве с точностью до половины основного шага дискретизации.

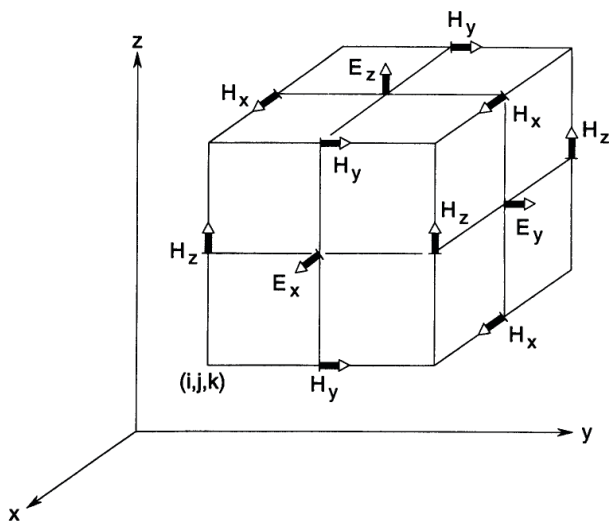


Рис. 3.3. Пространственная ячейка Йи для дискретизации системы дифференциальных уравнений Максвелла [25]

Таким образом, пространственные координаты каждой компоненты каждого вектора в нашем двумерном случае выражаются в порядковом номере i и j шага сетки, однако с точностью до полшага. Кроме того, векторы \vec{E} и \vec{H} рассчитываются со смещением на полшага по временной сетке, так что начальные условия в момент $t = 0$ могут быть установлены либо для \vec{E} , либо для \vec{H} .

Напишем разностные уравнения и расчётные формулы для случая TE_z , пользуясь обычными правилами численного дифференцирования [28]:

$$\begin{aligned} \frac{E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} &= \frac{1}{\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{H_{z,i,j+1}^n - H_{z,i,j}^n}{\Delta y}, \\ \frac{E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}} - E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} &= \frac{-1}{\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j+1}} \cdot \frac{H_{z,i,j+1}^n - H_{z,i-1,j+1}^n}{\Delta x}, \\ \frac{H_{z,i,j+1}^{n+1} - H_{z,i,j+1}^n}{\Delta t} &= \frac{1}{\mu_{i,j+1}} \left(\frac{E_{x,i,j+\frac{3}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta y} - \frac{E_{y,i+\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}} - E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x} \right). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Выразим из этих уравнений соотношения для расчёта изменения компонент \vec{E} и \vec{H} во времени:

$$\begin{aligned} E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} &= E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{H_{z,i,j+1}^n - H_{z,i,j}^n}{\Delta y}, \\ E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}} &= E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j+1}} \cdot \frac{H_{z,i,j+1}^n - H_{z,i-1,j+1}^n}{\Delta x}, \\ H_{z,i,j+1}^{n+1} &= H_{z,i,j+1}^n + \frac{\Delta t}{\mu_{i,j+1}} \left(\frac{E_{x,i,j+\frac{3}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - E_{x,i,j+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta y} - \frac{E_{y,i+\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}} - E_{y,i-\frac{1}{2},j+1}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x} \right). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Разностные уравнения и расчётные формулы для случая TM_z выводятся аналогичным образом, их мы приводить не будем. В итоге получим три уравнения для трёх неизвестных на одной временной точке с итерационным расчётом по времени: для вычисления значений на текущем шаге используются значения на предыдущем. Поскольку начальные значения компонент \vec{E} либо \vec{H} известны во всех узлах сетки для $t = 0$, промежуточные значения на полушаге по пространственной сетке могут быть рассчитаны линейной аппроксимацией вида

$$H_{y_{i,j+\frac{1}{2}}}^0 = \frac{1}{2} (H_{y_{i,j+1}}^0 + H_{y_{i,j}}^0). \quad (3.23)$$

Условие устойчивости для явной конечно-разностной схемы формулируется следующим образом:

$$\Delta t \leq \left(v \sqrt{\Delta x^{-2} + \Delta y^{-2}} \right)^{-1}, \quad (3.24)$$

где v – максимальная скорость распространения электромагнитных волн в рассчитываемом материале.

Можно видеть, что при численном решении данной системы уравнений значения μ и ε берутся в каждой точке сетки и, в принципе, могут быть различными для различных компонент векторов напряжённости, поэтому моделируемое вещество может быть оптически неоднородным и/или анизотропным.

При численном моделировании открытых систем, для которых решается волновое уравнение, важна постановка правильных граничных условий. Существует достаточно много моделей постановки граничных условий, однако условия PML наиболее широко известны. Граничные условия типа «Perfectly Matched Layer» – *идеально согласованный слой* для реализации условий поглощения на границах расчётной области – часто используются для устранения некорректностей при расчёте поведения электромагнитной волны вблизи границ рассчитываемого пространства. Упрощение вычислений на границе в большинстве случаев приводит к серьёзному искажению картины распространения электромагнитной волны в анализируемом веществе, поскольку происходит отражение или ретрансляция электромагнитной волны от границ расчётной области.

Для реализации метода PML каждая компонента электромагнитного поля разделяется на две части. В декартовых координатах получается шесть подкомпонент для каждого из векторов напряжённости электрического и магнитного полей. Для двумерного случая TM_z в силу симметрии условий ситуация выглядит более просто (ср. с 3.15, 3.16, 3.20):

$$\begin{aligned}
\mu \frac{\partial H_x}{\partial t} + \sigma_y^* H_x &= -\frac{\partial E_z}{\partial y}, \\
\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} + \sigma_x^* H_y &= -\frac{\partial E_z}{\partial x}, \\
\varepsilon \frac{\partial E_{zx}}{\partial t} + \sigma_x E_{zx} &= \frac{\partial H_y}{\partial x}, \\
\varepsilon \frac{\partial E_{zy}}{\partial t} + \sigma_y E_{zy} &= -\frac{\partial H_x}{\partial y}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Здесь $E_z = E_{zx} + E_{zy}$, $\sigma^* = \sigma \cdot \mu / \varepsilon$ («магнитная проводимость»). Значения параметров σ (электрической проводимости, а с точки зрения постановки граничных условий – параметра затухания) зависят от расположения точки в области: внутри PML-слоя они отличны от нуля, а вне – равны нулю. Таким образом, метод FDTD должен быть применён именно к этой системе уравнений.

Разностная схема для случая TM_z будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}
E_{zx}^{n+\frac{1}{2}}{}_{i,j+\frac{1}{2}} &= \left(\frac{\sigma_x{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{1 - \frac{\sigma_x{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \cdot E_{zx}^{n-\frac{1}{2}}{}_{i,j+\frac{1}{2}} + \left(\frac{\frac{\Delta t}{\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}}{1 + \frac{\sigma_x{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \cdot \frac{H_y^n{}_{i,j+1} - H_y^n{}_{i,j}}{\Delta x}, \\
E_{zy}^{n+\frac{1}{2}}{}_{i,j+\frac{1}{2}} &= \left(\frac{\sigma_y{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{1 - \frac{\sigma_y{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \cdot E_{zy}^{n-\frac{1}{2}}{}_{i,j+\frac{1}{2}} - \left(\frac{\frac{\Delta t}{\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}}{1 + \frac{\sigma_y{}_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\varepsilon{}_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \cdot \frac{H_x^n{}_{i,j+1} - H_x^n{}_{i,j}}{\Delta y},
\end{aligned} \tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}
H_{x_{i-\frac{1}{2},j+1}}^{n+1} &= \\
&= \left(\frac{1 - \frac{\sigma_y^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i-\frac{1}{2},j+1}}}{1 + \frac{\sigma_y^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i-\frac{1}{2},j+1}}} \right) \cdot H_{x_{i-\frac{1}{2},j+1}}^n - \left(\frac{\frac{\Delta t}{\mu_{i-\frac{1}{2},j+1}}}{1 + \frac{\sigma_y^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i-\frac{1}{2},j+1}}} \right) \frac{E_z^{n+\frac{1}{2}}_{i-\frac{1}{2},j+\frac{3}{2}} - E_z^{n+\frac{1}{2}}_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}}}{\Delta y}, \\
H_{y_{i,j+\frac{1}{2}}}^{n+1} &= \\
&= \left(\frac{1 - \frac{\sigma_x^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i,j+\frac{1}{2}}}}{1 + \frac{\sigma_x^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \cdot H_{y_{i,j+\frac{1}{2}}}^n + \left(\frac{\frac{\Delta t}{\mu_{i,j+\frac{1}{2}}}}{1 + \frac{\sigma_x^*_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t}{2\mu_{i,j+\frac{1}{2}}}} \right) \frac{E_z^{n+\frac{1}{2}}_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}} - E_z^{n+\frac{1}{2}}_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}}}{\Delta x}.
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Для случая TE_z уравнения строятся аналогичным образом, при этом на две компоненты делится z -проекция вектора напряжённости магнитного поля. Границы областей в случае PML можно представить в следующем виде (рис. 3.4):

- 1: $x_1 \leq x < x_2; y_1 \leq y < y_2 \rightarrow \sigma_x = 0; \sigma_y = 0;$
- 2, 3: $0 \leq x < x_1; x_2 \leq x < x_{max}; y_1 \leq y < y_2 \rightarrow \sigma_y = 0;$
- 4, 5: $x_1 \leq x < x_2; 0 \leq y < y_1; y_2 \leq y < y_{max} \rightarrow \sigma_x = 0.$

Для областей 6–9 обнуления величин электрической и магнитной проводимости не происходит.

На внешней границе $E_z = 0$. Условия на пространственное изменение величины σ устанавливаются из идеального предположения, что коэффициент отражения будет равен нулю для электромагнитной волны, падающей на слой под любым углом и имеющей любую частоту и поляризацию. Условия на σ_x и σ_y можно, как вариант, установить в соответствии с формулой (3.27).

Константа C подбирается эмпирически. Другим приемлемым вариантом может являться экспоненциальное увеличение проводимости вглубь слоя.

Наиболее простой случай моделирования генерации падающей электромагнитной волны – плоская волна с определённой шириной фронта, запускаемая под углом $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ к оси абсцисс,

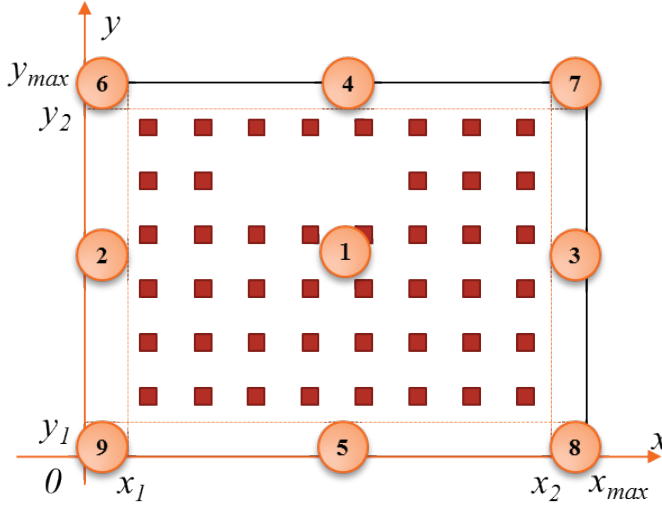


Рис. 3.4. Постановка двумерных граничных условий PML

$$\sigma_x = \begin{cases} C \left(\frac{x_1 - x}{x_1} \right)^4; & 0 \leq x \leq x_1 \\ 0; & x_1 \leq x \leq x_2 \\ C \left(\frac{x - x_2}{x_2} \right)^4; & x_2 \leq x \leq x_{max}. \end{cases} \quad (3.27)$$

который определяется значениями компонент волнового вектора \vec{k} . В более сложном случае рассматривают падение волнового пакета на фотонный кристалл (для расчёта дисперсионных кривых), вводимое, например, как колебательное движение зарядов вдоль некоторого направления.

Поскольку при взаимодействии падающей на некие модельные объекты электромагнитной волны образуется рассеянное поле, то результатом вычислений будет суперпозиция падающего и рассеянного полей, т. е. полное поле. В расчётах обычно дополнительно ограничивают пространство, включающее исследуемую структу-

ру, где важно считать полное поле, и периферийную область, где удобнее использовать алгоритм Яй только для вычисления рассеянного поля. Это приводит к повышению устойчивости численного расчёта и лучшему выполнению граничных условий.

Таким образом, на основании полученных соотношений нетрудно разработать алгоритм численного расчёта эффектов распространения электромагнитной волны в средах со сколь угодно сложной топологией, в том числе и в фотонных кристаллах. Примеры расчётов «из первых принципов» по указанной схеме приведены далее.

3.2. Моделирование оптических эффектов в фотонных кристаллах

Поскольку базовые алгоритмы метода FDTD разработаны достаточно давно, в настоящее время существует несколько популярных реализаций таких алгоритмов, которыми можно воспользоваться для моделирования структуры фотонного кристалла с дефектами. Наиболее известными являются разработки группы Массачусетского технологического института (MIT) под руководством проф. J. Joannopoulos – это программные продукты *МЕЕР* и *МРВ*, распространяемые по принципу GNU GPL [29]. Программа МЕЕР является трёхмерным FDTD-симулятором с постановкой PML-условий с возможностью проведения параллельных (кластерных) вычислений. Результатом работы программы являются пространственно-временные карты распространения электромагнитной волны в исследуемой среде (которые особенно хорошо визуализируются для случая двумерного фотонного кристалла) и расчёты энергетического спектра волнового пакета в выбранной точке пространства. Программа МРВ используется для расчёта фотонной запрещённой зоны в исследуемых пространственных периодических диэлектрических структурах.

Наиболее удобно использовать данные программные продукты в BCD-подобных Linux-системах, например в *Ubuntu Linux* актуальной версии, для которой необходимые библиотеки и сами программы загружаются из сетевого репозитория. Задания для расчёта формулируются с помощью Lisp-подобного языка инструкций. Нормировка, связанная с удобством расчётов, в принятой схеме

расчётов сводится к устранению значений (и размерностей) величин ϵ_0 , μ_0 и c ; единицей расстояния a (и длины волны λ) является микрон, так что частота определяется как $f = 1/\lambda$, а интервал времени («период») – как $1/f$. Обратное пространство и, соответственно, волновой вектор определены в единицах $2\pi/a$.

Для расчёта эффектов, связанных с наличием запрещённой щели энергий для исследуемого фотонного кристалла, используется пространственно-ограниченная волна, например электромагнитный импульс известного спектрального состава. После прохождения импульса через фотонный кристалл его спектральная форма изменяется, поскольку отсутствуют колебания с частотами, соответствующими частотам фотонной запрещённой зоны (для внешней электромагнитной волны можно назвать это отражением в некоторой полосе частот). Поскольку мы остановились на рассмотрении двумерного фотонного кристалла, то фотонная запрещённая зона для него возможна только для определённых направлений волнового вектора. Более того, расчёты для TM_z - и TE_z -поляризаций в общем случае будут давать различные спектры поглощения, как это иллюстрируют результаты расчётов, показанные на рис. 3.5. Символом Γ обозначен центр зоны Бриллюэна квадратной кристаллической решётки, X и M – точки симметрии на границе зоны и, соответственно, направления волнового вектора. В качестве фотонного кристалла в данном случае использовалась модель диэлектрических стержней бесконечной длины с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 12$.

Зонная диаграмма фотонного кристалла, помимо направления и частоты электромагнитной волны, зависит и от нюансов геометрии фотонного кристалла, в частности от формы стержней (или отверстий).

Интересным направлением современной нанофотоники является поиск способов соединения функциональных наноматериалов с фотонными кристаллами. Например, светоизлучающие полупроводниковые наноструктуры в виде наночастиц или квантовых волокон могут одновременно являться элементами фотонного кристалла с чётко установленными параметрами фотонной запрещённой зоны, так что возбуждаемое этими частицами излучение будет проходить через резонаторы и оптические фильтры фотонного кристалла. Можно даже сказать, что фотонные кристаллы позво-

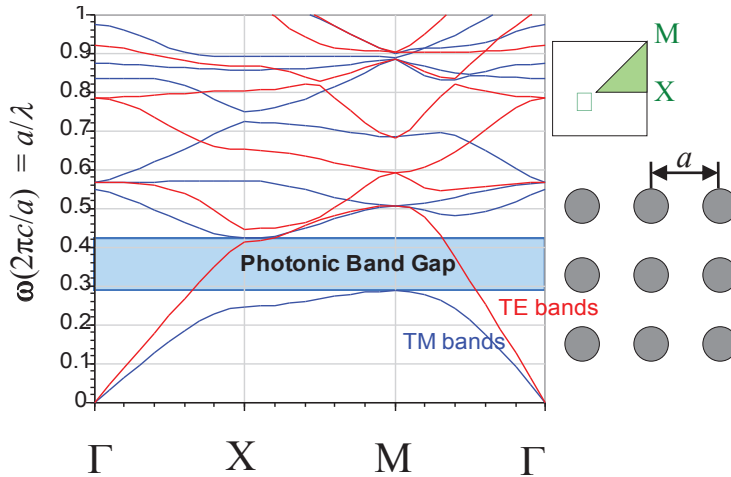


Рис. 3.5. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая наличие фотонной запрещённой зоны двумерного фотонного кристалла для TM_z -поляризации, и отсутствие её для TE_z (по материалам презентации: Johnson S. Photonic Crystals: Periodic Surprises in Electromagnetism, 2003 [29])

ляют управлять элементарными излучательными процессами на уровне внутрицентральной люминесценции атомов или флуоресценции молекул. Известны исследования, позволяющие динамически управлять шириной фотонной запрещённой зоны, формируя фотонные кристаллы на основе жидкокристаллической матрицы [30], элементы которой управляются внешним электрическим полем.

При рассмотрении явлений, связанных с фотонными кристаллами, очевидна значительная аналогия между движением заряженных частиц в реальных полупроводниковых кристаллах и движением фотонов в сверхрешётках. Как продолжение этой аналогии можно предположить, что наличие в структуре фотонного кристалла дефектов различной природы может изменять и направление распространения фотонов, и спектральный состав волнового пакета. При нарушении симметрии фотонного кристалла может сформироваться пространственно ограниченная область, в которой могут существовать электромагнитные волны с частотами, формально находящимися внутри фотонной запрещённой зоны.

Таким образом, можно создать внутри фотонного кристалла волновод, оптический резонатор или спектральный фильтр. Изменяя диэлектрическую проницаемость компонентов матрицы фотонного кристалла, можно управлять свойствами соответствующих оптических устройств. Например, чем ближе к центру запрещённой зоны происходит смещение уровней, образованных дефектами, тем успешнее можно локализовать свет внутри кристалла.

При моделировании влияния дефектов на распространение света в фотонном кристалле используют понятие добротности Q , которое обычно применяют для оценки распространения света в волноводах. Безразмерная величина Q характеризует число периодов t , в течение которых интенсивность электромагнитного поля уменьшается в $e^{-\gamma t}$ раз, где γ символизирует потери энергии. Однако с точки зрения модели фотонного кристалла эти потери связывают лишь с отражением и рассеянием света, в то время как поглощение света веществом, связанное с переходом энергии фотона, например в тепловую энергию, требует моделировать более широкий набор физических явлений.

Наиболее просто (с точки зрения моделирования) можно создать в двумерном фотонном кристалле волновод на основе линейного дефекта путём удаления ряда диэлектрических стержней. Внутри получившегося волновода ширина запрещённой зоны уменьшается или полностью исчезает, в то время как стенки волновода начинают играть роль отражающих зеркал. Любопытной особенностью полученной топологии является возможность резко повернуть путь распространения света, например на 90° при ширине волновода порядка длины волны света, что невозможно реализовать для твёрдотельных волноводных структур (см. рис. 3.6)*.

В представленной модели используется структура неинвертированного фотонного кристалла, в которой среда имеет диэлектрическую проницаемость, равную единице, а стержни, имеющие одинаковое квадратное сечение, обладают $\varepsilon_2 = 12$. Волновод создаётся «заменой вещества» с $\varepsilon_2 = 6$ для двух рядов стержней, определяющих путь распространения электромагнитной волны.

* Авторы выражают благодарность А. А. Виноградову за тестирование моделей фотонных кристаллов и проведение вычислений на базе программных продуктов МЕЕР и МРВ.

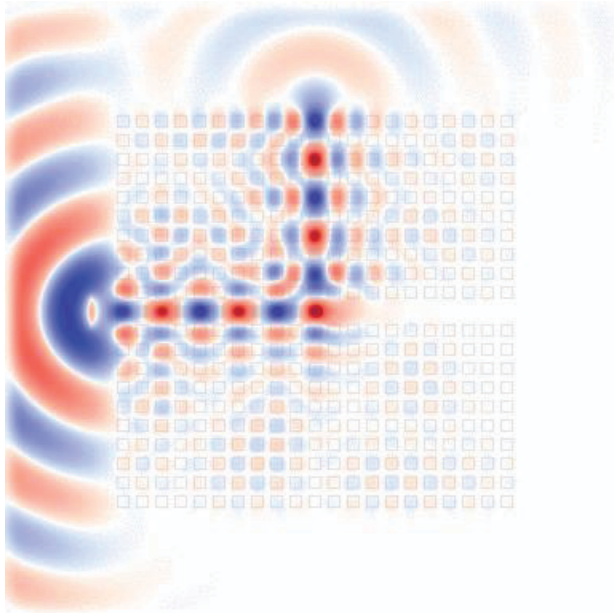


Рис. 3.6. Картина распространения электромагнитной волны в модели волновода на базе фотонного кристалла с дефектами

Источник излучения находился вне фотонного кристалла (на рис. 3.6 – слева).

Один из вариантов устройств на основе волноводов – фильтр с выходным каналом, или так называемый *перебрасывающий фильтр* (*channel-drop filter*). Для функционирования такой схемы необходимо наличие двух волноводов на некотором расстоянии друг от друга и резонансного объема, в котором будет происходить распространение одной или нескольких мод колебаний из основного волновода (*bus*) в выходной волновод (*drop*). Схема представленной системы изображена на рис. 3.7. Волноводы параллельны друг другу и имеют одинаковых коэффициенты затухания для передаваемых частот. Попав в систему резонаторов, часть энергии электромагнитной волны проходит дальше по волноводу, другая часть локализуется в области резонанса.

На рис. 3.8 представлен результат моделирования соответствующего оптического устройства. Верхний и нижний волноводы ре-

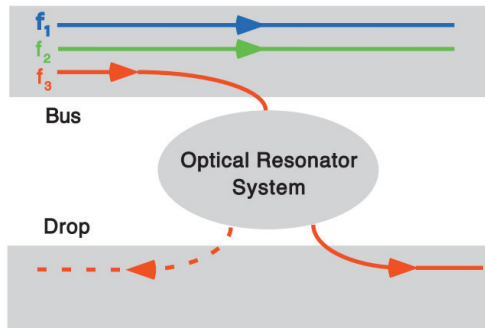


Рис. 3.7. Общая схема фильтра с выходным каналом [31].
 В верхнем канале распространяются электромагнитные волны с различными частотами

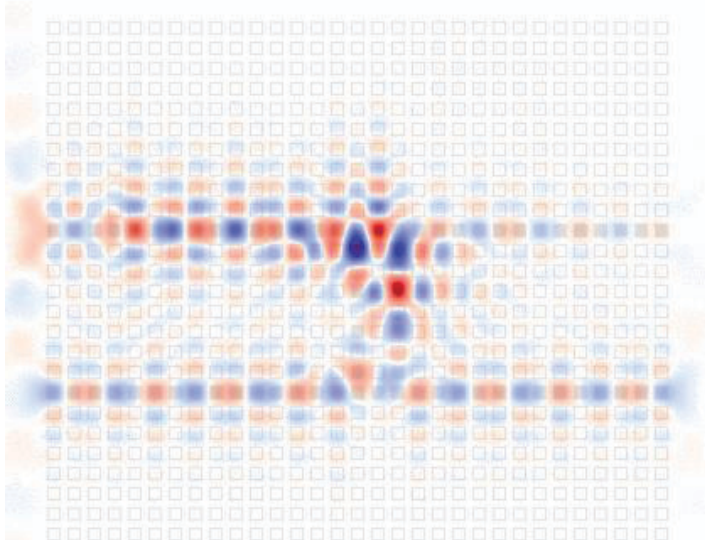


Рис. 3.8. Результаты моделирования фильтра с выходным каналом для фотонного кристалла для света с фиксированной длиной волны

ализованы заменой стержней с $\varepsilon = 13$ на стержни с $\varepsilon = 7$. Область резонатора реализована на трёх вертикальных рядах стержней заменой на материал с $\varepsilon = 5.5$ в шахматном порядке. Созданные условия не позволяют направить свет во втором волноводе в каком-либо одном направлении, поэтому свет распространяется от области резонанса в противоположные стороны с равной интенсивностью.

В случае если волноводы расположены достаточно близко друг к другу, можно подобрать условия эффективного переброса энергии между ними. Полученный эффект иллюстрирует рис. 3.9. Условия матрицы фотонного кристалла те же, что и в предыдущих случаях. Параллельные друг другу волноводы созданы одинаковым изменением диэлектрической проницаемости стержней. Источник электромагнитных волн находится слева в нижнем волноводе на границе фотонного кристалла.

Эффекты, представленные выше, наблюдаются и в случае, например, моделирования инвертированных фотонных кристаллов, где вместо стержней используется поры заданного сечения. При

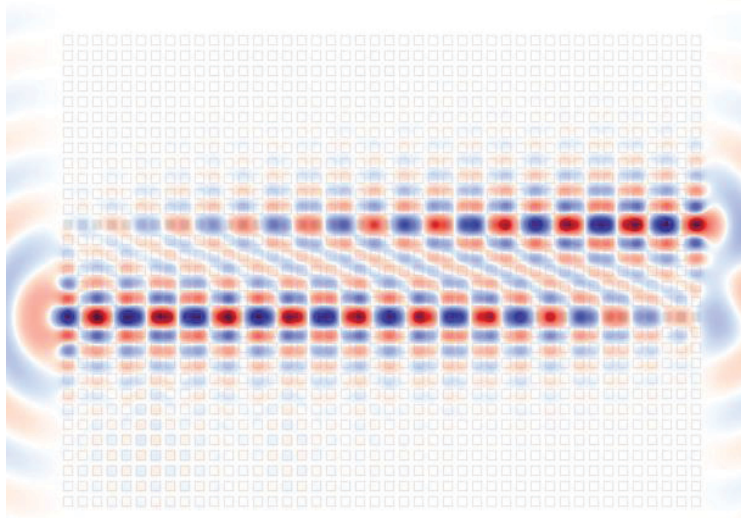


Рис. 3.9. Результаты моделирования эффекта перераспределения интенсивности света, распространяющегося в параллельных волноводах

моделировании дефектов используется не только изменение диэлектрической проницаемости, но также изменение формы и размеров объекта в заданных координатах.

Одним из интересных способов изменения диэлектрической проницаемости вещества, составляющего, например, основу фотонного кристалла, может послужить использование естественных нанопористых материалов или материалов с управляемой пористостью. Если размеры пор в несколько раз меньше длины волны света, то такой материал для электромагнитной волны является оптически изотропным, однако его диэлектрическая проницаемость будет зависеть от пористости. Наиболее известным подходом к изучению таких веществ является теория Максвелла-Гарнета [32] для модели эффективной среды, в которой вводится комплексный показатель преломления эффективной среды n_e , определяемый из соотношения

$$\frac{n_e^2 - n_a^2}{n_e^2 + 2n_a^2} = q \frac{n_f^2 - n_a^2}{n_f^2 + 2n_a^2}. \quad (3.28)$$

Здесь n_f и n_a – комплексные показатели преломления вещества матрицы и нановключений другого вещества соответственно; q – относительный объем, занимаемый сферическими частицами одного сорта. Принято считать, что модель Максвелла-Гарнета даёт достоверный результат в случае, когда один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения. В настоящее время наиболее известным развитием данной модели является изотропная модель Бруггемана [33]. В частности, уравнение Бруггемана для образца, содержащего фазу кремния и воздух в нанопорах (модель пористого кремния), записывается следующим образом:

$$f_v \cdot \frac{n_v^2 - n_{eff_v}^2}{n_v^2 + 2 \cdot n_{eff_v}^2} + f_{Si} \cdot \frac{n_{Si}^2 - n_{eff_v}^2}{n_{Si}^2 + 2 \cdot n_{eff_v}^2} = 0. \quad (3.29)$$

Величина n_{Si} представляет собой действительную часть показателя преломления для кремния, n_v – соответственно для воздуха, n_{eff_v} есть результат измерения эффективного показателя прелом-

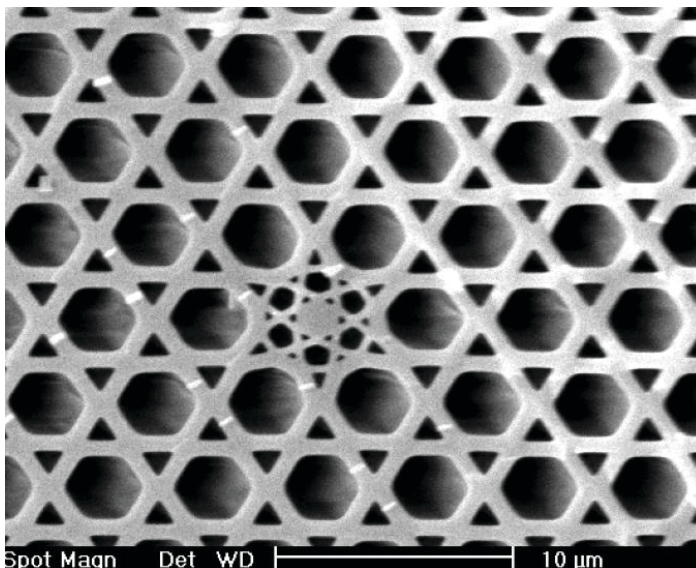


Рис. 3.10. Фотонно-кристаллический волновод под электронным микроскопом (по материалам доклада: Zheltikov A. Photonic-crystal fibers in ultrafast optical science. Erice, 2011)

ления для такого образца. Объемная доля кремния – f_{Si} , объемная доля воздуха – f_v . При этом $f_{Si} + f_v = 1$, что позволяет определить пористость образца как относительную долю фазы воздуха. При этом, в отличие от предыдущей модели, два или более компонентов, формирующих эффективную среду, равноправны. Однако обе представленные модели не учитывают возможное влияние на оптические свойства квантоворазмерных эффектов в системах с квантовым ограничением размерности, что предполагает ограничение минимальных размеров частиц или пор (обычно не меньше 10 нм).

Высокое качество моделирования свойств фотонных кристаллов в первую очередь достигается увеличением числа узлов фотонной кристаллической решетки. Однако хорошо известно, что наиболее близкие к практической реализации фотонные кристаллы в виде «дырчатых волноводов» (рис. 3.10) отличаются небольшим (около 100) количеством каналов, симметрично расположен-

ных относительно центрального дефекта (вещества с отличным от оболочки показателем преломления). Тем не менее такая структура приводит к наблюдаемому появлению фотонной запрещённой зоны в спектре пропускания волновода, измеренному в поперечном к распространению света направлении.

3.3. Способы получения реальных фотонных кристаллов

По принципу формирования методы создания фотонных кристаллов можно условно разделить на две большие группы: методы «сверху-вниз» (*top-down*) и методы «снизу-вверх» (*bottom-up*). К первой группе относят методы литографии. Ко второй – методы самосборки или самоорганизации частиц. Рассмотрим некоторые из них.

Одно- и двумерные кристаллы достаточно просто сформировать, применяя методы литографии [34]. Воздействуя пучком ионов или электронов на фоторезист в определённых местах, формируют пространственную маску. Затем обработанная пучком часть фоторезиста смывается, а оставшаяся подвергается дальнейшей обработке. Так, одномерный фотонный кристалл можно создать, вытравливая в полосе кремния с прямоугольным сечением отверстия, расположенные на равном расстоянии друг от друга. Полоса кремния наносится на подложку из диоксида кремния. Двумерный кристалл можно получить, например, создавая периодическую структуру вертикальных кремниевых стержней на подложке из SiO_2 .

Методы анодного окисления используют для получения пористых плёнок оксида алюминия. Высокоупорядоченные на достаточно больших участках пористые плёнки Al_2O_3 представляют собой двумерный фотонный кристалл с фотонной запрещённой зоной в видимой области спектра. Для получения таких плёнок первоначально проводят очистку поверхности металла, рекристаллизационный отжиг и полировку поверхности пластины. Отжиг необходим для укрупнения зёрен Al, это приводит к увеличению размеров упорядоченных областей в плёнке.

Анодное окисление проводят в несколько этапов. В результате первого окисления формируется упорядоченная структура пор на нижней границе плёнки. Затем осуществляют селективное травле-

ние плёнки для образования на поверхности металлической пластины периодического рельефа. Повторное анодное окисление при тех же условиях позволяет получить высокоупорядоченную пористую структуру. Кроме того, дополнительное травление в кислотах приводит к расширению пор [35].

Современные технологии получения пористых плёнок окисла алюминия с высокой упорядоченностью пор на больших участках используют предтекстурирование алюминия и последующее анодное окисление. Текстурирование необходимо для контролируемого роста пористой структуры. Наносят механические дефекты на алюминиевую пластину путем её прессования с шаблонами Si_3N_4 или SiC , которые имеют заданную периодичность поверхности на мезоуровне. Прецизионные штампы с разрешением до 25 нм, полученные методами рентгеновской или электронной литографии, позволяют получать высокоупорядоченные пористые пленки оксида алюминия с размерами упорядоченных областей порядка 1 мкм [35].

Исторически первым способом создания трёхмерного фотонного кристалла принято считать метод, описанный в работе [36]. Авторы данной работы сконструировали пространственно-периодическую структуру в диэлектрическом материале путём высверливания миллиметровых цилиндрических отверстий в объёме материала (рис. 3.11).

Каждое из отверстий рассверливалось по трём направлениям, совпадающим с тремя векторами примитивной ячейки гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки, под углом 35.26° к вертикали и 120° друг к другу. Эти отверстия образовывали гранецентрированную кубическую решётку пустот. В работе [36] было показано, что совпадение масштабов модуляции диэлектрической проницаемости и длины волны зондирующего излучения приводит к тому, что спектры пропускания содержат полосы, обусловленные брэгговским отражением электромагнитных волн. Данная структура получила название «яблоновит» или кристалл Яблоновича.

Изготовление такой трёхмерной периодической структуры – задача достаточно трудоёмкая, поэтому многими исследователями предпринимались иные попытки создания фотонного кристалла.

Так, в методе Лина – Флеминга [37] (рис. 3.12) на кремниевую подложку наносят слой диоксида кремния, в котором затем «на-

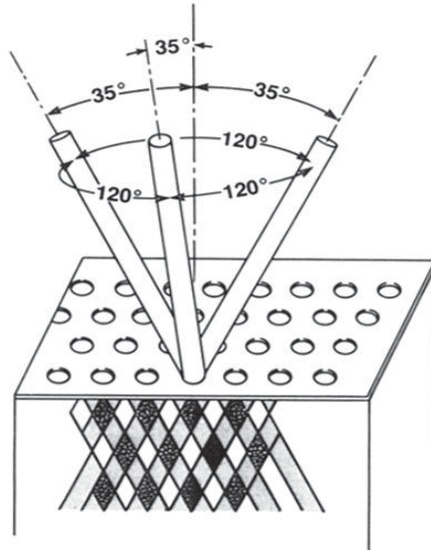


Рис. 3.11. Структура трехмерного фотонного кристалла Яблоновича [36]

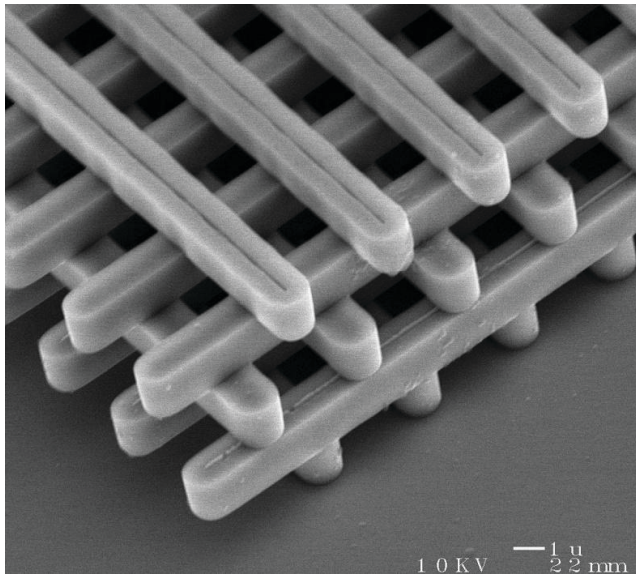


Рис. 3.12. Трёхмерная фотонная структура, полученная в Sandia National Laboratories [37]

резают» параллельные полосы, заполняемые поликремнием. Далее процесс нанесения диоксида кремния повторяется, но полосы нарезают в перпендикулярном направлении. После создания необходимого числа слоёв SiO_2 удаляется. В результате образуется «поленница» из поликремниевых стержней.

Как отмечено в [38], использование современных методов субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления позволяет получать фотонные кристаллы с толщиной менее 10 структурных ячеек.

Широко распространены методы создания фотонных кристаллов для видимого диапазона, основанные на использовании самоорганизующихся структур.

Сама идея «сборки» фотонных кристаллов из глобул (шаров) заимствована у природы: природные опалы, перламутр обладают свойствами фотонных кристаллов. Природный минерал опал по химическому составу – это гидрогель двуокиси кремния $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием воды: SiO_2 – 65–90 масс. %; H_2O – 4.5–20 %; Al_2O_3 – до 9 %; Fe_2O_3 – до 3 %; TiO_2 – до 5 % [35]. Характерное для фотонных кристаллов явление *иризации* (радужная игра света) позволяет выделить целый ряд разновидностей благородного опала.

Методами электронной микроскопии было установлено, что природные опалы образованы плотноупакованными однородными по размеру сферическими частицами $\alpha\text{-SiO}_2$ диаметром 150–450 нм (рис. 3.13, а). Каждая частица состоит из более мелких глобулярных образований диаметром 5–50 нм (рис. 3.13, б). Пустоты упаковки глобул заполнены аморфным оксидом кремния. На интенсивность дифрагированного света влияют два фактора: первый – «идеальность» плотнейшей упаковки глобул, второй – различие в показателях преломления аморфного и кристаллического оксида SiO_2 . Лучшей иризацией обладают благородные черные опалы (для них различие в значениях показателей преломления составляет ~ 0.02) [35].

Создавать глобулярные фотонные кристаллы из коллоидных частиц возможно различными способами: естественной седиментацией, упорядочением частиц под действием центростремительных сил, центрифугированием, фильтрованием с использованием мембран, электрофорезом и т. д. [39]. В качестве коллоидных

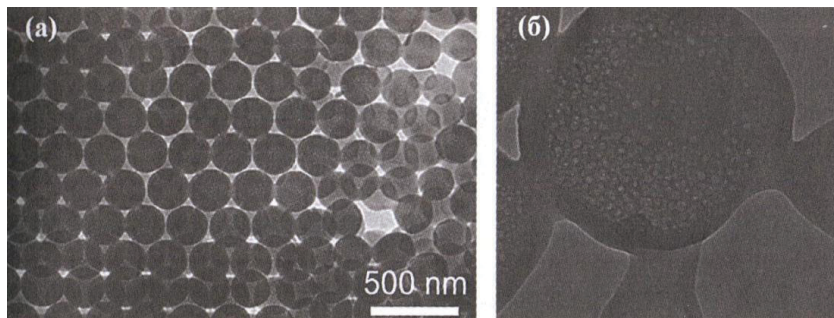


Рис. 3.13. Микрофотографии природного опала:

а) упаковка микросфер; б) внутренняя структура опаловых шаров [35]

частиц выступают сферические частицы полистирола, полиметилметакрилата, частицы диоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_2$ и т. д. Метод естественного осаждения – очень медленный процесс, требующий нескольких недель или даже месяцев. В значительной степени ускоряет процесс формирования коллоидных кристаллов центрифугирование, но полученные таким способом материалы хуже упорядочены, так как при высокой скорости осаждения разделение частиц по размерам не успевает произойти. Для ускорения процесса седиментации используют электрофорез: создают вертикальное электрическое поле, которое «изменяет» силу тяжести частиц в зависимости от их размера. Также применяют методы, основанные на использовании капиллярных сил [39, 40]. Основная идея заключается в том, что под действием капиллярных сил кристаллизация происходит на границе мениска между вертикальной подложкой и суспензией, и по мере испарения растворителя происходит образование тонкой упорядоченной структуры. Дополнительно используют вертикальный градиент температур [40], позволяющий лучше оптимизировать скорость процесса и качество создаваемого кристалла за счет конвекционных потоков. В целом, выбор методики определяется требованиями к качеству получаемых кристаллов и временными затратами на их изготовление.

Технологический процесс выращивания синтетических опалов методом естественной седиментации можно разделить на несколько стадий (рис. 3.14). Изначально изготавливается моносферная ($\sim 5\%$ отклонения по диаметру) суспензия сферических глобул из

оксида кремния. Средний диаметр частиц может варьироваться в широком диапазоне: от 200 до 1000 нм. Наиболее известным методом получения монодисперсных коллоидных микрочастиц диоксида кремния является метод Штёбера [41]. Он основан на гидролизе алкоксидов кремния (тетраэтоксисилан – ТЭОС) в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора [42]. Различные усовершенствования метода Штёбера позволяют получать частицы с гладкой поверхностью практически идеальной сферической формы с высокой степенью монодисперсности ($< 3\%$ отклонения по диаметру), а также создавать частицы с размерами менее 200 нм с узким распределением по размеру [42]. Внутренняя структура таких частиц фрактальная: частицы состоят из плотноупакованных сфер меньшего размера (диаметр несколько десятков нанометров), а каждая такая сфера образована полигидроксикомплексами кремния, состоящими из 10–100 атомов [35].

Следующий этап – осаждение частиц (рис. 3.14). Он может длиться несколько месяцев. Рассмотрим особенности этого процесса, определяющие столь длительный характер его протекания.

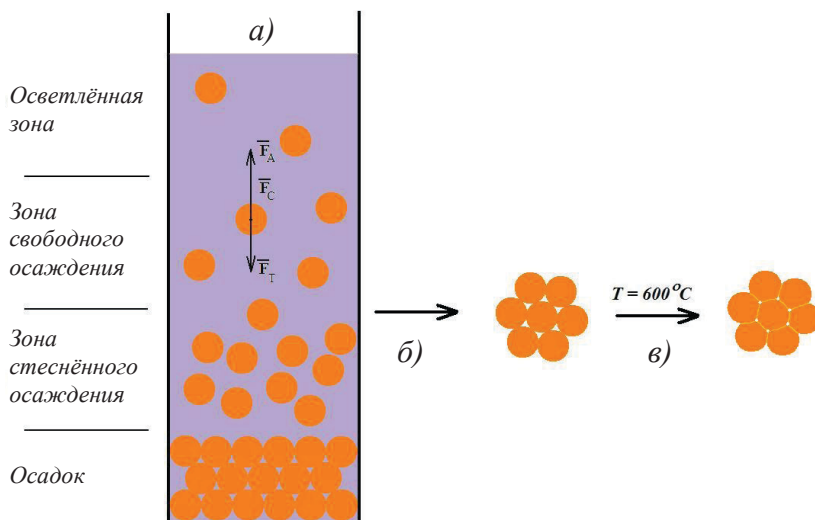


Рис. 3.14. Этапы выращивания синтетических опалов:
а) осаждение частиц; б) высушивание осадка; в) отжиг образца

Опишем движение сферической частицы $\alpha\text{-SiO}_2$ в водно-спиртовом растворе в зоне свободного осаждения. На нее действуют сила тяжести F_T , сила Архимеда F_A и сила сопротивления среды F_C (рис. 3.14).

Объем сферической частицы равен:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{6}\pi d^3, \quad (3.30)$$

где r – радиус частицы, d – ее диаметр. Сила Архимеда:

$$F_A = \rho_{жс} gV = \frac{1}{6}\pi\rho_{жс} g d^3, \quad (3.31)$$

где $\rho_{жс}$ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения.

Силу тяжести, действующую на частицу, запишем как:

$$F_T = mg = V\rho_{SiO_2}g = \frac{1}{6}\pi\rho_{SiO_2}g d^3, \quad (3.32)$$

где m и ρ_{SiO_2} – масса и плотность сферической частицы $\alpha\text{-SiO}_2$.

Сила сопротивления среды может быть записана следующим образом:

$$F_C = 3\pi\mu v d, \quad (3.33)$$

где μ – вязкость водно-спиртового раствора; v – скорость осаждения частицы.

Когда силы, действующие на частицу, находятся в равновесии (рис. 3.14): $F_T = F_A + F_C$, движение в жидкости происходит с постоянной скоростью. Следовательно, выражение для скорости свободного осаждения частицы можно записать:

$$v = \frac{(\rho_{SiO_2} - \rho_{жс}) g a^2}{18\mu}. \quad (3.34)$$

По завершении этапа осаждения образуется плотноупакованная периодическая структура. Далее осадок высушивают и отжигают при температуре порядка 600 °С. В процессе отжига происходит размягчение и деформация сфер в точках соприкосновения. В результате этого пористость синтетических опалов меньше та-

ковой для идеальной *плотнейшей шаровой упаковки* (ПШУ). Перпендикулярно направлению оси роста фотонного кристалла глобулы образуют высокоупорядоченные гексагональные плотноупакованные (ГПУ) слои [35, 39].

Установлено, что возможны различные способы расположения слоёв: а) чередование слоёв в последовательности $ABCABC\dots$, что соответствует гранецентрированной кубической (ГЦК) решётке; б) чередование в последовательности $ABABAB\dots$, что соответствует ГПУ-решётке (рис. 3.15). Последовательность чередования слоёв вдоль оси роста образца подчиняется вероятностному закону, т. к. в процессе роста велика роль тепловых флуктуаций, а энергетический выигрыш ГЦК-упаковки мал по сравнению с ГПУ [39]. Возможно образование плотноупакованной структуры с произвольным чередованием гексагональных слоёв. Поэтому структуру синтетических опалов нельзя считать ни идеальной ГЦК, ни идеальной ГПУ-решёткой. Случайное чередование ростовых слоёв часто приводит к образованию двойниковых ГЦК-структур [35]. Весьма вероятно существование и других видов дефектов. Поэтому одной из важнейших задач при получении фотонных кристаллов является бездефектность структуры: на практике используют кристаллы с бездефектными областями более 1000 мкм^2 [38].

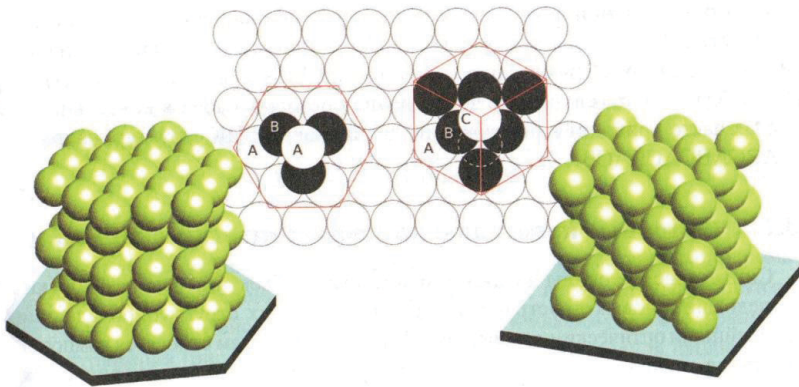


Рис. 3.15. Формирование плотноупакованной структуры сферических частиц: периодичность плотноупакованных слоёв в гексагональной и кубических структурах, а также результирующие ГПУ ($ABAB\dots$) и ГЦК ($ABCABC\dots$) упаковки [35]

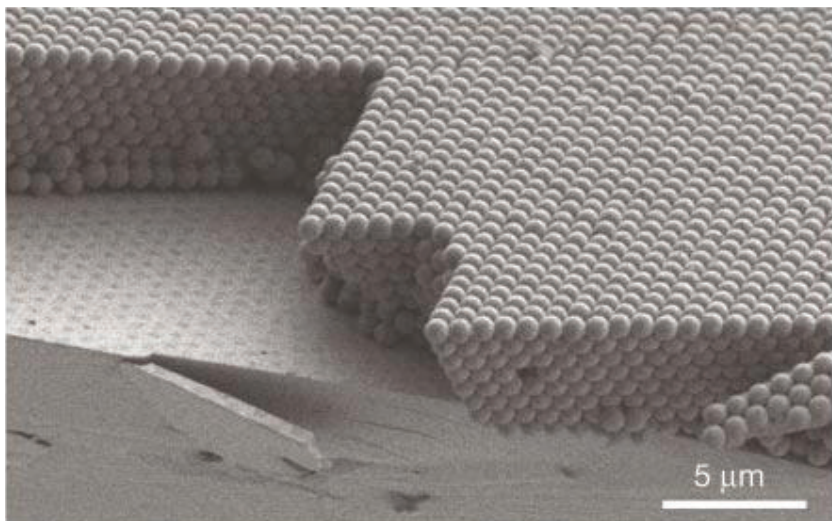


Рис. 3.16. Микрофотография синтетического опала [40]

На рис. 3.16 представлена микрофотография синтетического опала, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Размеры сфер 855 нм.

Наличие открытой пористости ПШУ в синтетических опалах позволяет заполнять пустоты различными материалами [39]. Опаловые матрицы представляют собой трёхмерные подрешётки взаимосвязанных наноразмерных пор. Размеры пор порядка сотен нанометров, размеры каналов, связывающих поры, достигают десятков нанометров. Таким образом получают нанокомпозиты на основе фотонных кристаллов. Основные требования, выдвигаемые при создании качественных нанокомпозитов, – это полнота заполнения нанопористого пространства. Заполнение проводят различными методами: внедрением из раствора в расплаве; пропиткой концентрированными растворами с последующим выпариванием растворителя; электрохимическими методами, химическим осаждением из газовой фазы и т. д. [35, 39].

При селективном вытравливании оксида кремния из таких композитов образуются пространственно-упорядоченные наноструктуры с высокой пористостью (более 74 % объёма), называемые обращёнными или инвертированными опалами. Данный способ

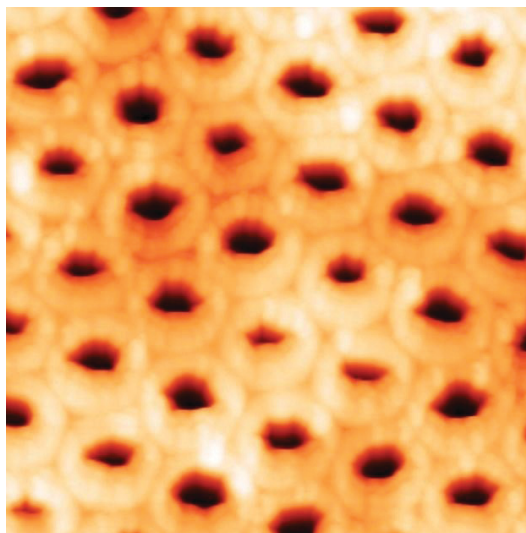


Рис. 3.17. Инвертированный фотонный кристалл SnO_2 на основе микросфер полистирола [43]

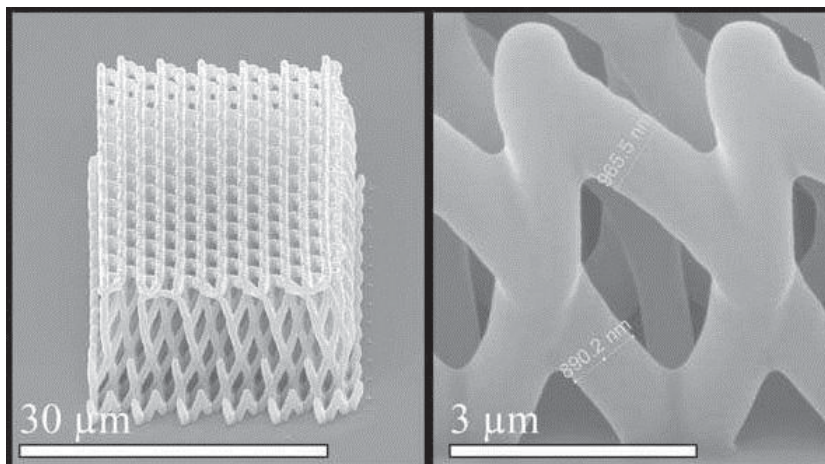


Рис. 3.18. Структура (слева) и увеличенный фрагмент (справа) инвертированного яблонита, полученного методом двухфотонной полимеризации [44]

получения фотонных кристаллов получил название *темплатный метод*. В качестве упорядоченных монодисперсных коллоидных частиц, образующих темплатный каркас или коллоидный кристалл, могут выступать не только кварцевые частицы, но и, например, полимерные. Пример инвертированного фотонного кристалла SnO_2 на основе микросфер полистирола представлен на рис. 3.17.

Другим примером инвертированного фотонного кристалла является инвертированный яблоновит (рис. 3.18), изготовленный методом 3D-лазерной нанолитографии (*direct laser writing*). Представленный авторами [44] метод основан на нелинейной двухфотонной полимеризации фоточувствительного материала – гибридного органическо-неорганического материала на основе пропоксида циркония с фотоинициатором – в фокусе луча фемосекундного лазера. Материал, не подвергшийся воздействию лазерного излучения, вымывается, что приводит к образованию фотонных кристаллов с воздушным заполнением.

Авторами [44] была изготовлена серия таких образцов. Один из них имел размеры $31 \times 25 \times 12$ мкм³, каркас структуры был образован цилиндрами диаметром ~ 740 нм. Цилиндры направлены вдоль векторов примитивной ячейки ГЦК-решётки (постоянная решётки ~ 4.2 мкм). В [44] показано, что на основе такого кристалла можно создать идеальную трёхмерную фотонную структуру с полной запрещённой фотонной зоной в ИК и в видимом диапазоне спектра.

3.4. Идея и принципы создания метаматериалов

Метаматериалами обычно называют искусственно созданные регулярные структуры, свойства которых отличаются от свойств составляющих их материалов, и являются уникальными, т. е. не характерными ни для каких объектов, встречающихся в природе. С точки зрения фотоники речь в первую очередь идёт об искусственно созданных композитных структурах, которые уникальным образом влияют на распространение в них электромагнитных волн.

Понятие метаматериалов в первую очередь связывают с обоснованием в работе [24] идеи о свойствах среды с одновременно отрицательными значениями коэффициентов диэлектрической и магнитной проницаемости. Такие материалы называют материалами с *отрицательным коэффициентом преломления*. Рассмотрим

среду при отсутствии в ней поглощения электромагнитного излучения. Тогда уравнение (3.8) для изотропного вещества будет записано для вещественного показателя преломления n :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n^2. \quad (3.35)$$

Поскольку $n^2 = \epsilon\mu$, то одновременная смена знаков диэлектрической и магнитной проницаемости не отразится на дисперсионном уравнении и не изменит вид решения уравнений Максвелла. То есть в среде с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ смогут распространяться плоские незатухающие волны, как и в среде с положительными проницаемостями. Очевидно, что свойства материалов с такими параметрами, тем не менее, должны существенно отличаться от свойств обычных материалов.

В первую очередь следует отметить, что в случае плоской монохроматической волны (3.5) из материальных уравнений (3.6–3.8) следует, что если $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$, то векторы \vec{E} , \vec{H} и \vec{k} образуют левую тройку векторов. В этой связи такие гипотетические материалы называют *левыми* (left-handed materials, LHM). Поскольку поток энергии, переносимой волной, определяется вектором Пойнтинга $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, то в случае LHM векторы \vec{S} и \vec{k} противоположно направлены. Иными словами, волновой вектор, определяющий направление распространения волны, противоположен направлению переноса энергии. Это возможно, если предположить, что для LHM групповая скорость распространения волны (т. е. скорость движения фазовых возмущений) по направлению противоположна фазовой. Примеры таких систем достаточно хорошо известны в электронике.

Однако есть проблема, связанная со знаком переносимой волной энергии. Объёмную плотность энергии электромагнитного поля в линейной изотропной среде можно представить в виде

$$w = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{2} \mu \mu_0 \vec{H}^2. \quad (3.36)$$

Поскольку в нашем случае оба слагаемых будут отрицательными, возникает предположение об отрицательной энергии поля, что явно не согласуется с фундаментальными физическими представ-

лениями. Однако если предположить, что в рассматриваемой среде значения диэлектрической и магнитной проницаемости будут зависеть от частоты, то вместо (3.36), следуя [45], можно использовать уравнение для плотности энергии электромагнитной волны в среде с дисперсией:

$$w = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\partial(\omega \cdot \varepsilon(\omega))}{\partial \omega} \vec{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \frac{\partial(\omega \cdot \mu(\omega))}{\partial \omega} \vec{H}^2. \quad (3.37)$$

Для сохранения положительного знака энергии производные, входящие в это выражение, должны быть положительны, а сами значения функций ε и μ – отрицательны на заданном частотном интервале. Это возможно, если соответствующие функции имеют, например, следующий вид:

$$\begin{aligned} \mu(\omega) &= 1 - \frac{A_m^2}{\omega^2}, \\ \varepsilon(\omega) &= 1 - \frac{A_e^2}{\omega^2}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

причём $A_m^2 = A_e^2 > \omega^2$.

При рассмотрении оптических сред с поглощением появляется ненулевая мнимая часть у показателя преломления, однако её знак определяет только характер поглощения (либо усиления) света и не связан с «левым» или «правым» характером преломления.

С точки зрения оптики материалы с $n < 0$ должны демонстрировать целый ряд необычных свойств. Наиболее популярным примером возможных оптических свойств таких материалов является изменение пути преломлённого луча в соответствии с законом Снеллиуса так, как показано на рис. 3.19 (Б). Формула закона преломления в обоих случаях может быть записана как

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \mu_2}{\varepsilon_1 \mu_1}}. \quad (3.39)$$

Для ЛНМ, в силу различного направления векторов \vec{S} и \vec{k} , создаётся иллюзия, что волна движется из материала к границе раздела сред.

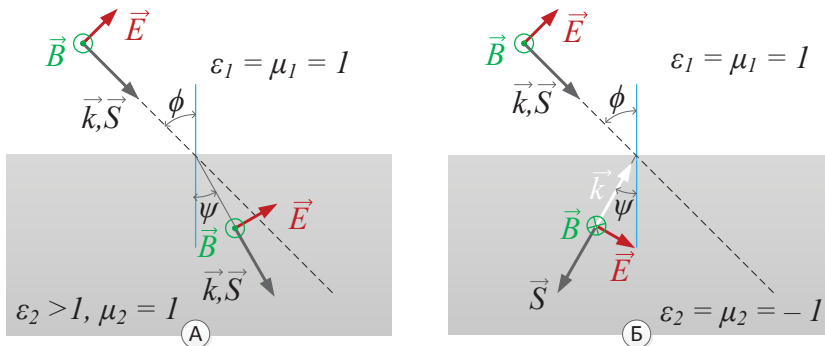


Рис. 3.19. Закон преломления света для «правых» (А) и «левых» (Б) материалов

Вторым примером, уже ставшим своего рода «визитной карточкой» ЛНМ, является теоретическая демонстрация *идеальной линзы*, которая представляет собой плоскопараллельную пластину, выполненную из материала с отрицательным показателем преломления. Как показано на рис. 3.20, такая пластина может фокусировать в точку излучение, выходящее из точечного источника, находящегося по другую сторону пластины на относительно небольшом расстоянии от неё (соизмеримым с толщиной пластины). Иными словами, пластина транслирует без искажений то, что находится прямо за ней, в пространство впереди неё. Однако, в отличие от обычной линзы, пластина не может фокусировать параллельные пучки лучей. Моделирование оптических свойств таких материалов, в том числе используя идеологию фотонных кристаллов, изложенную выше, даёт любопытные результаты в случае показателя преломления $n = -1 + \Delta z$, где последнее слагаемое может быть в общем случае комплексным. Высказываются предположения, что метаматериалы могут использоваться в субволновой оптической микроскопии, создавая изображения в ближнем поле за дифракционным пределом (см. главу 4).

Переходя к обсуждению опытов практической реализации метаматериалов, в первую очередь следует упомянуть, что вещества с порознь отрицательными значениями диэлектрической и магнитной проницаемости могут быть созданы в достаточно широком диапазоне первичных веществ и технологий. Одним из примеров

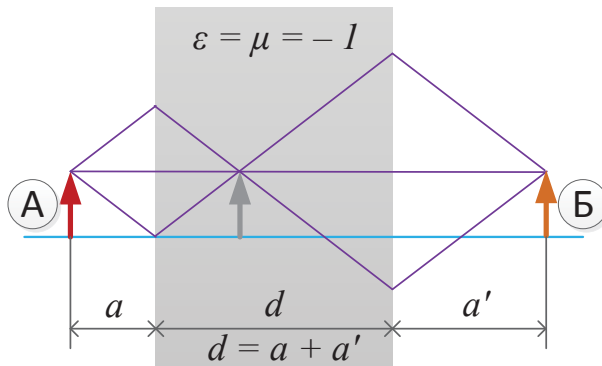


Рис. 3.20. Изображение (Б) от объекта (А), полученное через плоскопараллельную пластину с отрицательным показателем преломления

может служить плазма в магнитном поле, хотя в ней упомянутые величины имеют тензорный вид вследствие анизотропии свойств в различных направлениях распространения волны.

В основе создания оптических сред с отрицательными показателем преломления и дисперсией диэлектрической и магнитной проницаемости в настоящее время лежит принцип искусственного формирования упорядоченной трёхмерной или двумерной (в частном случае) структуры, аналогичной фотонному кристаллу, однако по масштабам элементов сдвинутой в область размеров, которая меньше чем длина волны падающего излучения. Такая структура будет изотропной с точки зрения такой волны, но форма и состав её отдельных элементов подбираются для обеспечения условий $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$ для заданного диапазона частот. Если речь идёт о видимом диапазоне длин волн, то составляющие среду элементы должны быть нанометровых размеров.

По своим функциям эти элементы являются резонансными контурами. В самом общем случае можно представить соответствующий материал как сверхрешётку из чередующихся резонаторов для электрического и магнитного полей. Резонатор для электрического поля представляет собой решётку из проводящих электрических стержней. Резонатор для магнитного поля в случае использования планарных технологий изготовления материала представляет со-

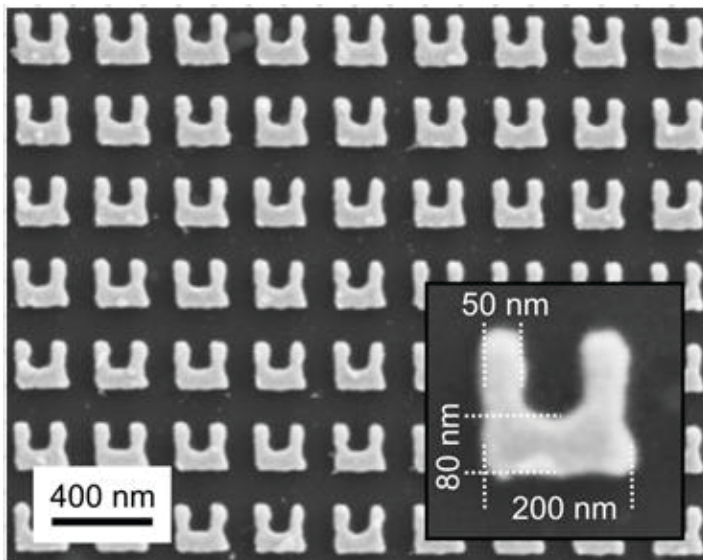


Рис. 3.21. Образец материала с отрицательной магнитной проницаемостью на основе периодической структуры нанорезонаторов, работающий в диапазоне инфракрасных волн [46]

бой массив проводящих «колец» с разрезом на каждом кольце (рис. 3.21). Фактически каждый элемент – это имитация колебательного контура, состоящего из катушки индуктивности, замкнутой на ёмкость. В случае если частота внешнего поля будет превышать собственную частоту колебаний соответствующих резонаторов, будет реализована аномальная частотная дисперсия и, соответственно, отрицательное значение магнитной проницаемости.

В любом случае размеры резонаторов в несколько раз меньше длины волны падающего света. В более сложных трёхмерных вариантах сверхрешётки формируются и используются элементы, похожие на спиральные пружины. Для согласования электрических и магнитных резонаторов в области длинных (сантиметровых) волн требуется меньше технических усилий, в результате метаматериалы с отрицательным показателем преломления для такого диапазона успешно созданы. Для области длин волн видимого диапазона задача создания такого материала в настоящее время находится в стадии решения.

Заключение

- ◇ Фотонные кристаллы являются базовым элементом современной нанофотоники, поскольку в их основе лежит идея сколь угодно сложного управления электромагнитными волнами путём конструирования топологии вещества. Эта идея лежит в основе алгоритмов и программ для моделирования оптических свойств сверхрешёток и стимулирует экспериментальные исследования естественных и создание искусственных фотонных кристаллов. Причём успешные результаты в направлении конструирования материалов с управляемыми оптическими свойствами для видимого диапазона излучений имеют прямое отношение к сфере современных нанотехнологий.
- ◇ Перспективы развития направления фотонных кристаллов в настоящее время связывают, прежде всего, с созданием волноводных структур, обеспечивающих идеальное отражение света под любым углом выхода пучка, и более широкий, по сравнению с обычными волноводами, спектральный диапазон пропускания излучения. Кроме того, необходимые при передаче оптического сигнала оптические переключатели, фильтры и зеркала любой формы также можно реализовать на основе фотонных кристаллов. К области смелых идей можно отнести перспективную возможность создания на основе фотонного кристалла ловушки для фотона, в которой излучение можно локализовать в течение длительного времени.
- ◇ Идея фотонного кристалла оказалась весьма плодотворной для реализации материалов с одновременно отрицательными диэлектрической и магнитной проницаемостью, естественных аналогов которым нет. При этом потребовалось фактически немало усложнить субволновую структуру элементарной ячейки фотонного кристалла, сформировав нанорезонаторы для электрической и магнитной компонент оптического излучения.

4. Субволновая микроскопия

4.1. Конфокальный флуоресцентный микроскоп

Как было отмечено в главе 1, дифракционные ограничения оптического разрешения, которые невозможно устранить для обычного оптического микроскопа, успешно преодолеваются методами ближнего поля.

Конфокальный микроскоп обычно создаётся на базе оптического флуоресцентного микроскопа, т. е. использует эффект *флуоресценции* микроскопических объектов при возбуждении фотонами высоких энергий (обычно в диапазоне от синего до ультрафиолетового света). Конфокальный микроскоп позволяет усилить контраст изображения за счёт использования апертуры, размещённой в плоскости изображения, и специально подобранных люминесцентных меток для образцов. Апертура призвана ограничить поток рассеянного фонового излучения, а использование разноцветных маркеров-флуорофоров позволяет выйти за дифракционный предел оптического микроскопа и достичь разрешения порядка 100 нм. Первый патент на конфокальный микроскоп был получен Марвином Мински в 1957 г. Принцип формирования изображения в фокусе оптической системы показан на рис. 4.1, а схема современного микроскопа, работающего по указанному принципу, приведена на рис. 4.2.

Суть работы конфокального микроскопа в какой-то мере напоминает работу любого *сканирующего зондового микроскопа*. Для формирования изображения требуется перемещение фокуса

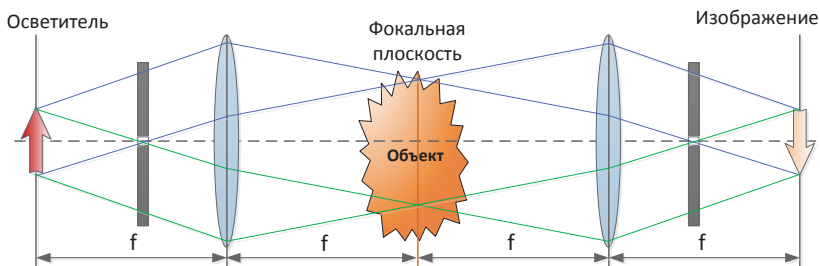


Рис. 4.1. Конфокальная оптическая схема (f – фокусное расстояние)

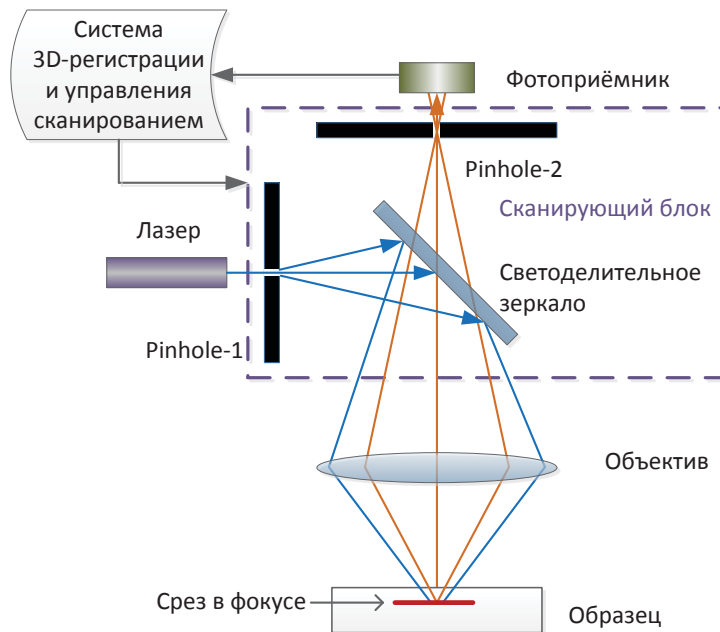


Рис. 4.2. Схема конфокального флуоресцентного микроскопа с лазерным источником возбуждения. Термином *pinhole* обозначены входная (1) и выходная (2) апертуры (конфокальные диафрагмы)

оптической системы по пространству образца. Название микроскопу дала диафрагма с малым отверстием (*pinhole*), помещённая в «противоположной фокусу» плоскости объектива. Как видно из рисунка, объект исследования выступает в качестве «посредника», формируя ответ на возбуждение в виде люминесцентного сигнала. Фотоприёмник регистрирует лишь интенсивность излучения на выходной апертуре, а не форму объекта исследований. Для формирования изображения в современных приборах используют лазерный пучок, сканирующий поверхность образца (по координатам x и y), и перемещение диафрагмы, синхронно осуществляющее сканирование по толщине объекта (по координате z). Иногда перемещается не лазерный пучок, а сам объект исследований. В результате строится цветное трёхмерное изображение объекта.

Лазерный источник даёт монохроматическое излучение, возбуждающее люминесценцию объекта исследований. Подсветка осуществляется через объектив. Поскольку входная (pinhole-1) и выходная (pinhole-2) апертуры софокусны – так расположено дихроическое зеркало, – то возбуждаются и высвечиваются только те участки материала, которые будут «видны» через выходную апертуру. В выходную апертуру через отсекающий фильтр попадает только вторичное излучение от объекта, как и в обычном флуоресцентном микроскопе с широким полем зрения.

Использование конфокальной диафрагмы позволяет получить информацию только из фокальной плоскости в образце, так что размытое изображение флуоресцирующих меток, находящихся вне соответствующей плоскости, не регистрируется. Тем самым повышается контраст изображения по сравнению с обычным микроскопом. Поскольку высвечивается лишь малый элемент объёма образца (*воксель*), то для построения плоского изображения соответствующего среза необходимо просканировать образец в соответствующей плоскости.

Конструкции конфокальных микроскопов бывают в деталях весьма разнообразными. Высокая скорость сканирования даёт возможность работать фактически в режиме реального времени (т. е. не менее 30 снимков в секунду), следя за изменениями состояния объекта исследования.

Поскольку область применения конфокальной микроскопии ограничена люминесцирующими объектами, основной сферой использования данной технологии стали биологические исследования, связанные с изучением клеток и их органелл, вплоть до генов. Известно, что можно заставить люминесцировать многие биологические объекты, связав их с определёнными белковыми структурами. В частности, в 2008 г. О. Симомура, М. Чалфи и Р. Тсьен получили Нобелевскую премию по химии «за открытие и разработку зелёного флуоресцентного белка *GFP*». Этот протеин, выделенный из медузы *Aequorea victoria*, люминесцирует в зелёном диапазоне (~ 509 нм) при освещении его синим светом. В нанооптике GFP и его производные (хромофоры с различными цветами люминесценции, от красного до синего) активно используются как флуоресцентные маркеры для различных органических материалов.

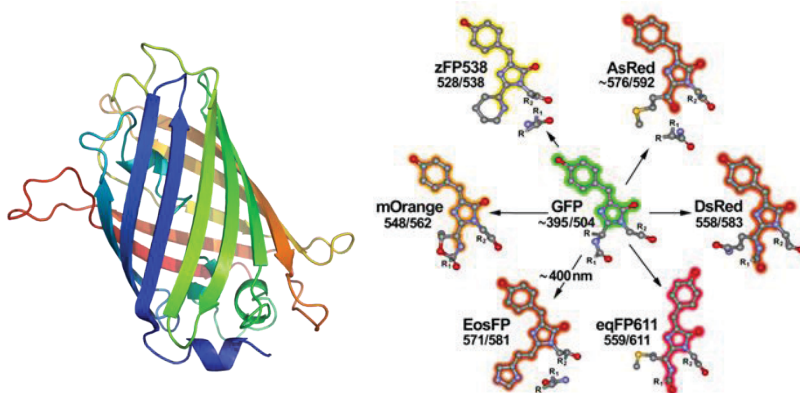


Рис. 4.3. Схематическая структура белка GFP и его флуоресцирующих производных; указана длина волны возбуждения / люминесценции (по материалам доклада: Nienhaus G. Sub-Wavelength Optical Fluorescence Microscopy for Biological Applications. Erice, 2011)

Если использовать критерий Релея для оценки разрешающей способности конфокального микроскопа (без учёта конфокальной диафрагмы), то вместо выражения (1.2) в данном случае имеем [47]:

$$\varphi_{min} = 0.88 \cdot \frac{\lambda}{D}. \quad (4.1)$$

Приведенное значение лишь немного лучше обычной оптической схемы. Однако получаемая в результате использования pinhole (с размером отверстия не меньше первого дифракционного максимума, т. е. диска Эйри) высокая контрастность трёхмерного изображения фактически определяет намного большее разрешение. На рис. 4.4 показано, что PSF конфокального микроскопа и в аксиальном (вдоль оптической оси), и в латеральном направлении имеет более слабые обертоны, что позволяет говорить об увеличении контрастности изображения. Уменьшение диаметра отверстия диафрагмы приводит к увеличению аксиального разрешения, но, в то же время, ведёт к уменьшению светового потока, попадающего на фотоприёмник. Увеличение размера отверстия предполагает проникновение паразитного сигнала от не находящихся в фокусе

объектов, так что обычно требуется найти оптимальное сочетание параметров.

Современные конфокальные микроскопы имеют возможность выбирать возбуждающее излучение из нескольких лазеров с различными длинами волн и в режиме реального времени исследовать спектр получаемого входного сигнала, используя многоканальный фотоприёмник. С помощью подобного спектроанализатора можно получать изображения объекта в различных спектральных поддиапазонах.

В настоящее время разработано достаточно много моделей и принципов устройства конфокальных микроскопов. В качестве примера можно привести микроскоп с вращающимся дырчатым диском (рис. 4.5) и 4π -конфокальный флуоресцентный микроскоп.

В основе конструкции первого из упомянутых микроскопов лежит диск с отверстиями, предложенный Паулем Нипковым (Paul Nipkow) в 1884 г. как элемент устройства для передачи изображений на расстояние (так называемое «механическое телевидение»).

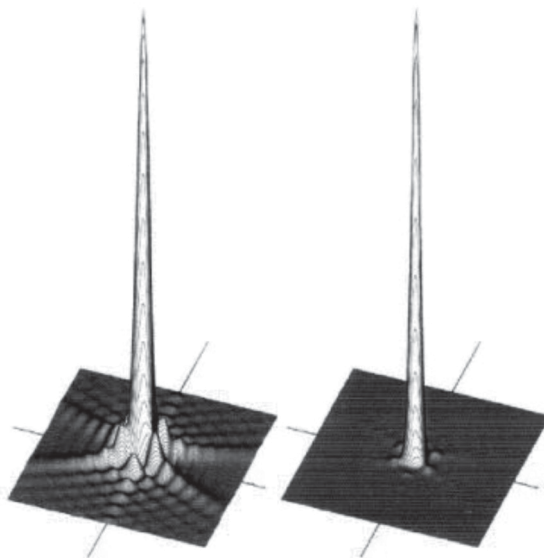


Рис. 4.4. PSF обычного (слева) и конфокального (справа) микроскопов [48]

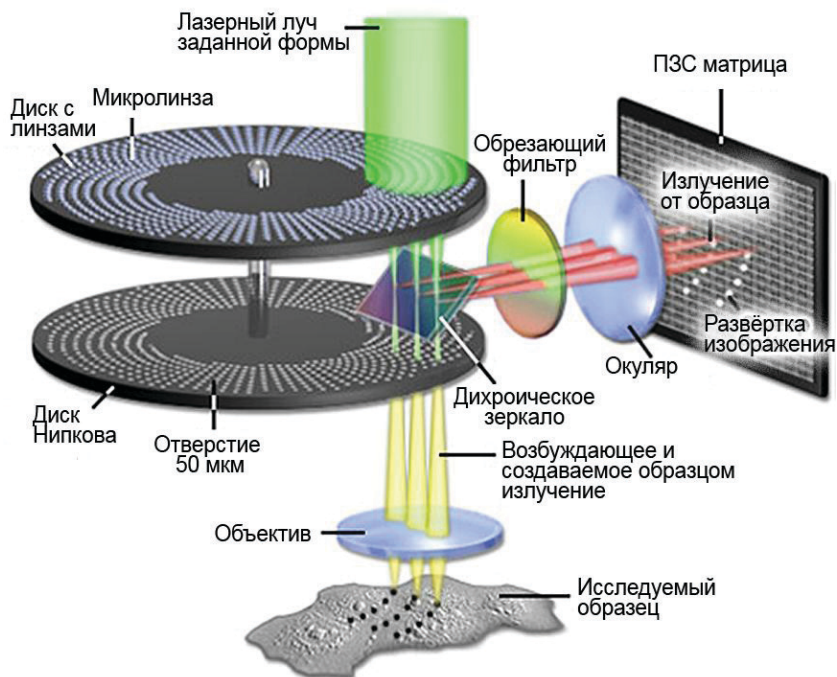


Рис. 4.5. Устройство конфокального флуоресцентного микроскопа с диском Нипкова (по материалам доклада: Nienhaus G. Sub-Wavelength Optical Fluorescence Microscopy for Biological Applications. Erice, 2011)

В данном случае диск содержит несколько рядов микроотверстий одинакового диаметра, расположенных со смещением относительно центра вращения.

Каждое из отверстий играет роль конфокальной диафрагмы, так что при вращении диска происходит сканирование изображения соответствующего среза образца. Диск с расположенными аналогичным образом микролинзами вращается синхронно с диском Нипкова и служит для фокусировки сканирующего лазерного луча на соответствующих микроотверстиях. Скорость вращения диска в выпускаемых моделях составляет ~ 80 оборотов в секунду, что позволяет строить изображения в реальном времени.

Второй из вышеупомянутых методов реализован на основе двухобъективной системы, которая позволяет улучшить разреше-

ние вдоль оптической оси благодаря суммированию в фокальной точке двух встречных сферических фронтов света. Поскольку апертурный угол в данном случае определяется суммой по двум объективам, метод получил название 4 π -конфокальной микроскопии. То есть в идеале изображение строится с помощью двух объективов, смотрящих на образец друг навстречу другу. Освещение образца также осуществляется через оба объектива. Регулировкой геометрии оптической системы добиваются того, чтобы фазы встречных световых волн совпадали. В таком случае образуется стоячая электромагнитная волна, для которой происходит значительное сужение функции PSF в аксиальном направлении, что увеличивает разрешающую способность микроскопа (как пример, от 500 до 100 нм). В данном методе по сравнению с классической конфокальной микроскопией увеличивается сложность компьютерной обработки для восстановления получаемого изображения.

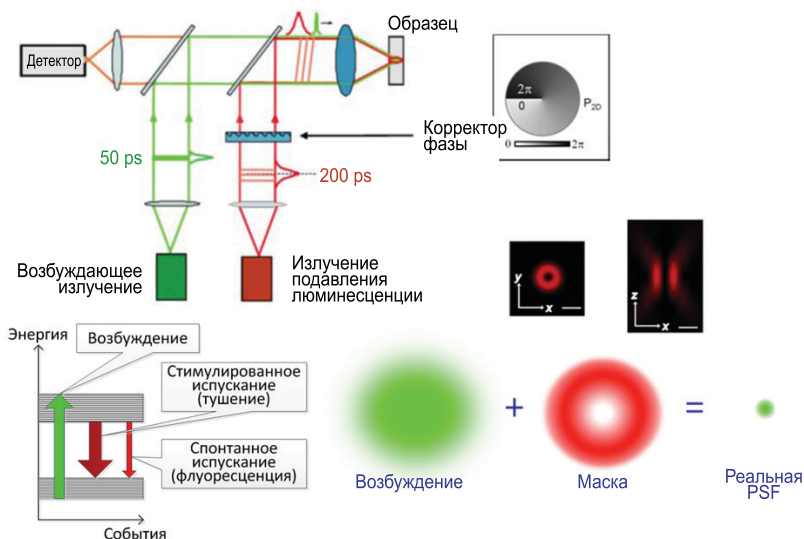


Рис. 4.6. Метод STED повышения разрешающей способности конфокального микроскопа (по материалам доклада: Nienhaus G. Sub-Wavelength Optical Fluorescence Microscopy for Biological Applications. Erice, 2011)

Идея принудительного тушения люминесценции для повышения разрешающей способности используется в некоторых разновидностях методов конфокальной микроскопии, именуясь *методом подавления спонтанного испускания* (STimulated Emission Depletion microscopy – STED). Принцип метода проиллюстрирован на рис. 4.6.

Суть метода заключается в последовательном применении к вокселю образца двух лазерных возбуждающих импульсов. Лазер с коротковолновым излучением переводит электроны молекулы-люминофора в возбуждённое состояние. Однако импульс второго лазера с энергией, близкой к энергии квантов люминесценции, стимулирует вынужденное испускание люминесцентных квантов, тем самым возвращая люминофор в невозбуждённое состояние. Пятно возбуждения второго лазера имеет кольцевую форму, так что в середине пятна остаются молекулы с возбуждёнными электронами, излучательная рекомбинация которых и будет наблюдаться в микроскоп. Сужая размеры внутренней части кольца тушения люминесценции, можно в несколько раз «сжать» реальную PSF для исследуемого элемента объёма и, тем самым, повысить разрешающую способность микроскопа.

4.2. Развитие методов субволновой оптической микроскопии

Описанные выше методики конфокальной микроскопии сделали успешную попытку заглянуть за дифракционный предел, однако качественного скачка, позволившего бы вывести разрешающую способность на уровень, типичный для бюджетного электронного микроскопа, с помощью этих методик сделать не удалось. Поэтому в настоящее время получили интенсивное развитие альтернативные методы, позволяющие «увидеть» в оптическом диапазоне объекты, размеры которых меньше 100 нм.

Рассмотрим принципы *микроскопии фотоактивационной локализации*, хорошо известной по аббревиатуре *PALM* (PhotoActivation Localization Microscopy). В обычных условиях люминесценцию объекта исследования возбуждают достаточно интенсивным пучком для получения уверенного сигнала. Однако при этом происходит высвечивание многих молекул, и полученное изображение является суперпозицией дифракционных картин от этих элементар-

ных излучателей. Если же применить возбуждение малой интенсивности, при котором периодически высвечиваются отдельные молекулы, то можно зарегистрировать отдельные дифракционные картины от них. В большинстве случаев однократного высвечивания одной молекулы недостаточно для выхода за уровень шумов измерительной системы, так что происходит суммирование картины «вспышек» в течение длительного времени. В результате суммарные картины высвечивания отдельных молекул в большинстве случаев будут иметь форму неискажённых дисков Эйри, и таким образом, проведя компьютерную обработку соответствующего изображения, можно найти центр каждого дифракционного пятна, который будет указывать на фактическое расположение молекулы. Проведя анализ по многочисленным измерениям, можно восстановить полную картину структуры исследуемого образца.

Особенность данного метода состоит в том, что многократные измерения при слабой интенсивности возбуждения занимают длительное время: построение одного изображения может занять несколько часов. Очевидно, что эти условия не позволяют использовать метод в приложениях, где важно получить информацию о динамике объекта исследований. Для увеличения скорости измерений необходимо использовать люминофоры, которые можно деактивировать (потушить) с помощью импульса лазерного излучения в определённом диапазоне. Таким образом, основная препаративная задача состоит в подборе люминофоров одного или нескольких цветов, совместимых с объектом исследований и способных быстро деактивироваться. Тестовым объектом исследований часто выступает уже упоминавшийся зелёный фотоактивируемый протеин (FA-GFP, рис. 4.7).

Тем не менее дополнительным плюсом указанного метода является использование флуоресцентных микроскопов широкого поля. В настоящее время достижимым является получаемое данным методом пространственное разрешение на уровне 60 нм при времени измерения ~ 25 секунд на кадр.

Возможность использования идеологии метода PALM при условии одновременного применения фотоактивируемых люминофоров с различными длинами волн испускаемого излучения нашла развитие ещё в одном методе микроскопии высокого разрешения – *микроскопии стохастической оптической реконструк-*

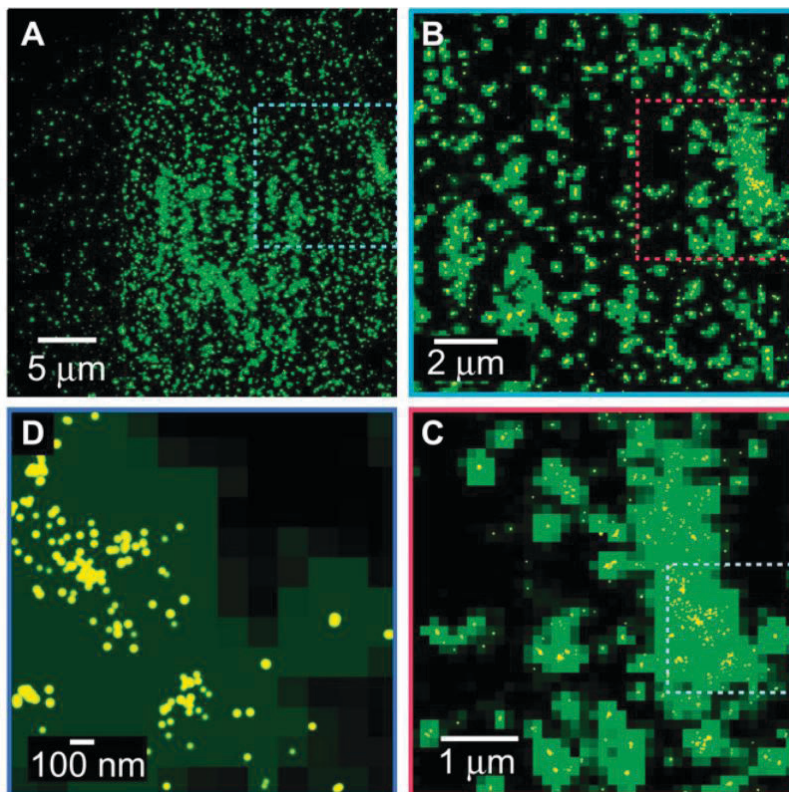


Рис. 4.7. Пример исследований методом PALM структуры FA-GFP под стеклом [49]

ции (STochastic Optical Reconstruction Microscopy – STORM). Этот метод более близок биологии, нежели физике, поскольку часто использует априорную информацию о способах соединения люминесцирующих молекул с исследуемым веществом.

Периодические импульсы активации в этом случае сдвинуты во времени для каждого из лазеров, возбуждающих соответствующий люминофор. Получаемые дифракционные изображения для каждого цвета проходят графический анализ и накладываются друг на друга. Так же, как и в предыдущем случае, ищется центр-ид PSF для отдельной высветившейся молекулы. Если люминофоры с разными энергиями высвечивания имеют свою молекулярную

структуру, то они стыкуются к различным частям исследуемого объекта, так что полученная «цветная» картина содержит гораздо больше информации с наноразмерным разрешением, нежели в случае монохромного PALM.

Перечисленные способы восстановления изображений нанофрагментов хорошо работают в латеральном направлении. Существуют и способы вертикальной идентификации люминесцирующих молекул – из сравнения формы PSS, либо дефокусировки, либо астигматизма. В последнем случае в проходящий свет ставится цилиндрическая линза, так что дифракционные картины люминесцирующих молекул представляются эллипсами. При этом форма и положение эллипса зависят от вертикальной позиции пространственной локализации этой молекулы. Это позволяет с высокой точностью определить аксиальную координату и завершить процедуру обработки изображений созданием трёхмерных моделей люминесцирующих нанофрагментов. В известных случаях метод 3D STORM позволяет достичь разрешения порядка 20 нм в латеральном направлении и порядка 50 нм в аксиальном [50].

Наиболее интересным вариантом преодоления дифракционного предела является использование методик *ближнепольной* микроскопии (SNOM – Scanning Near-field Optical Microscopy). Здесь ещё более уместно вспомнить принцип действия сканирующих зондовых микроскопов: изображение строится при перемещении тонкого (в единицы нанометров) зонда по поверхности образца. Только, в отличие, например, от сканирующей туннельной микроскопии, здесь в качестве зонда выступает отверстие размером в единицы нанометров, через которое свет, по законам геометрической оптики, пройти не может. Однако на расстоянии, сопоставимом с размерами отверстия, переменное электромагнитное поле будет существовать по обратную сторону диафрагмы в виде эванесцентных (затухающих) мод.

В случае распространяющихся электромагнитных волн (с постоянной амплитудой) в соответствии с соотношением неопределённостей Гейзенберга невозможно локализовать фотон на расстояниях меньше дифракционного предела. Однако в случае нераспространяющихся электромагнитных колебаний (не переносящих энергию в пространстве) величина электрического поля, проникающего через отверстие диафрагмы, велика только на расстояниях,

сравнимых с диаметром самого отверстия [51]. Амплитуда такой волны уменьшается экспоненциально в сторону исследуемого объёма вещества $E(z) = E_0 \cdot \exp(-g \cdot z/a)$, где a – диаметр отверстия диафрагмы, z – расстояние до рассеивающего объекта, g – фактор, определяющий свойства среды. Несмотря на то что свет (фотон) может быть проидентифицирован за апертурой только в области пространства на расстоянии не меньше длины волны света, эффективное взаимодействие атомов с излучением будет определяться лишь областью распространения эванесцентного электрического поля. Это означает, что появляется возможность идентифицировать объекты с линейными размерами меньше длины волны света, но регистрировать сам фотон уже на расстоянии большем, чем длина волны света.

Если освещать образец сфокусированным светом в непосредственной близости от диафрагмы с нанотверстием, а за диафрагмой поставить объектив, мы обнаружим изменение интенсивности прошедшего через диафрагму света при латеральном перемещении образца. Образец в этом случае смещать удобнее, нежели регистрирующую оптическую систему. Пьезоманипуляторы, сдвигающие образец во взаимно перпендикулярных направлениях, в настоящее время хорошо себя зарекомендовали на атомно-силовых и туннельных сканирующих микроскопах и позволяют получать шаг смещения порядка ангстрема. Таким образом, механически вполне возможно сканировать образец с шагом, соответствующим диаметру отверстия в диафрагме.

На рис. 4.8 приведены различные варианты схем реализации ближнепольных микроскопов.

В одном из вариантов роль диафрагмы с отверстием играет оптоволокно с конусовидным сужением – апертурным зондом. Наружная поверхность оптоволоконка металлизирована, свободен от металлизации только конец заострённого оптоволоконка с диаметром, существенно меньше длины волны излучения. В зависимости от варианта реализации зонд может являться либо источником света, либо приёмником, либо совмещать обе эти функции.

В случае если через световод передаётся лазерное излучение, люминесценция образца возникает только в области ближнего поля, поскольку молекулы флуорофора, находящиеся в ближнем поле, получают гораздо больше энергии возбуждения, чем молеку-

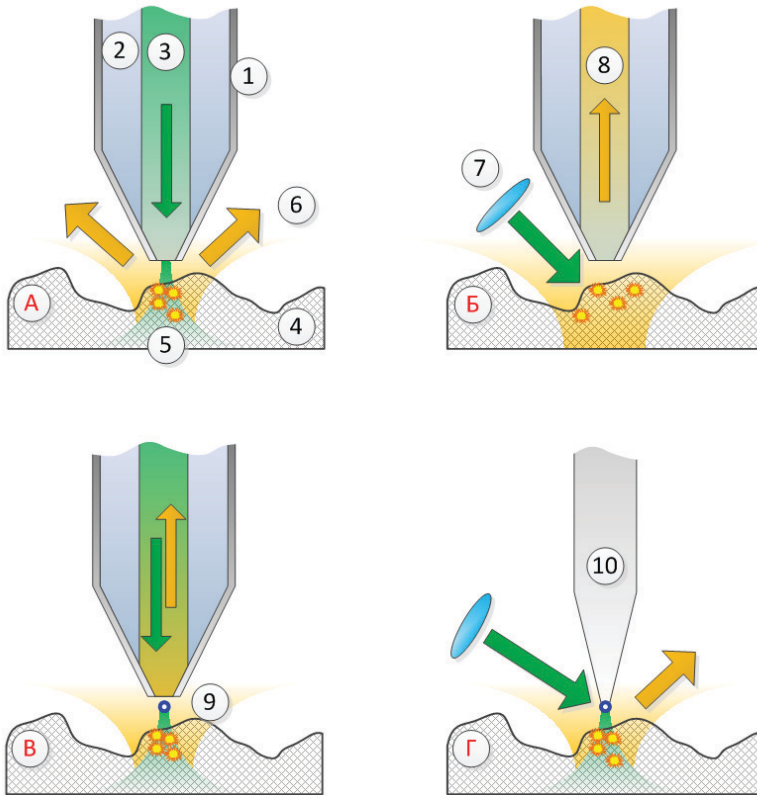


Рис. 4.8. Принципы микроскопии SNOM. Оптоволоконный зонд, состоящий из металлической оболочки 1, оболочки 2 с меньшим показателем преломления, чем для сердцевины 3, который используется для: А – подвода возбуждающего излучения; Б – регистрации флуоресцентного сигнала 8; В – для переноса обоих видов излучения; Г – безапертурная схема. В случаях А и Г образец 4 люминесцирует в ближнем поле 5; люминесцентный сигнал 6 регистрируется системой счёта фотонов. В случаях Б и Г возбуждающий лазерный луч фокусируется внешним объективом 7, как вариант, с тыльной стороны образца. В случае В для усиления ближнего поля возможно присутствие перед апертурой металлической (золотой) наночастицы 9, в случае Г она закреплена на металлическом зонде 10

лы в зоне дальнего поля. Регистрация полученного сигнала может проводиться по любой схеме, например подобной рассмотренному ранее методу STED.

Яркость точки на получаемых изображениях определяется как результат взаимодействия электромагнитного поля с достаточно ограниченным количеством атомов «освещаемого» объёма, однако при потенциально большом числе возможных эффектов такого взаимодействия (например, может происходить генерация поверхностных поляритонов). Наряду с ближнеполевым сигналом может регистрироваться и большое количество паразитных сигналов, например интерференционный сигнал от незатухающих электромагнитных волн.

Одной из главных проблем ближнеполевой микроскопии являются очень сильные потери интенсивности электромагнитного излучения, проходящего через отверстие в диафрагме. Величина потерь интенсивности пропорциональна a^6 для диаметра $a < \lambda$ [52], в связи с чем уменьшение апертуры ведёт к резкому падению полезного сигнала на фоторегистраторе. Кроме того, из оптических измерений достаточно сложно оценить, подошёл ли зонд к исследуемому объекту на расстояние, соизмеримое с диаметром апертуры, при котором ближнеполевые методы начинают работать. Поэтому оптический зонд совмещают, например, с зондом атомно-силового микроскопа для чёткой фиксации расстояния над поверхностью образца.

Следующий из вариантов метода ближнего поля – называемый *безапертурным* – может быть реализован, в частности, в виде зонда, скользящего над поверхностью образца. Однако в данном случае зонд не является оптоволоконном, а представляет собой металлическое острие, на конце которого находится наночастица золота диаметром порядка 100 нм. Для используемой наночастицы важно, чтобы она обладала плазмонным резонансом в видимой области спектра. Свет лазерного источника фокусируется на этой частице; длина волны излучателя выбирается такой, чтобы возникающие при этом на поверхности частицы плазменные колебания усиливали бы вблизи неё флуктуации электромагнитного поля. Интенсивность такой локализованной волны ведёт себя аналогично случаю эванесцентной волны вблизи малого отверстия. Локальное электрическое поле, в свою очередь, возбуждает люминесцен-

цию в нанобластях исследуемого объекта, которая может быть зарегистрирована каким-либо коллектором фотонов. В этой схеме наночастица выступает в качестве наноантенны, т. е. превращает движущуюся электромагнитную волну во флуктуации ближнего поля, передающие энергию молекулам флуорофора. Поскольку возбуждается воксель образца с известными координатами, сканирование зондом по всему образцу приводит к формированию изображения с разрешением, соответствующим диаметру используемой наночастицы.

Заключение

- ◇ Преодоление дифракционного предела в оптике для исследования наноразмерных объектов – давно предсказанный теоретически и свершившийся в настоящее время экспериментальный факт. При этом возможности увеличивать разрешение оптических наноскопов в настоящее время далеко не исчерпаны.
- ◇ Люминесценция наноразмерных частиц (молекул) – основа работы практически всех методов субволновой микроскопии. В этой связи препаративная часть измерений, связанная с подготовкой объекта исследований для флуоресцентного анализа, выходит на первый план и является задачей в значительной степени творческой и весьма трудоёмкой.
- ◇ Использование наночастиц и, в перспективе, метаматериалов в качестве элементов сканирующих зондов открывает весьма широкие перспективы для развития ближнеполевой оптической микроскопии.
- ◇ Нанопотоника в настоящее время развивается весьма быстрыми темпами, вовлекая в своё русло передовые технологии и необычные теоретические идеи, для обсуждения которых требуется выйти далеко за рамки данного учебного пособия.

Список литературы

1. *Теренин, А.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / Л.: Наука, 1967. 617 с.
2. Фотоника: науч.-техн. журнал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.photonics.su> (дата обращения 01.07.2012).
3. ISO/TC 229 Business Plan. Nanotechnologies. № 791, 12.01.2011. ISO, 2011. 11 с.
4. *Жёлтиков, А.* Дырчатые волноводы // Успехи физических наук. 2000. Т. 170, № 11. С. 1203–1215.
5. *Дынич, Р.* Усиление локального поля вблизи сферических наночастиц в поглощающей среде / Р. Дынич, А. Понявина, В. Филиппов // Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76, № 5. С. 746–751.
6. *Борн, М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. М.: Наука, 1973. 720 с.
7. *Бутиков, Е.* Оптика / М.: Высшая школа, 1986. 512 с.
8. *Canham, L.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57, N 10. P. 1046–1048.
9. *Cullis, A.* The structural and luminescence properties of porous silicon / A. Cullis, L. Canham, P. Calcott // Applied Physics Reviews. 1997. Vol. 82, N 3. P. 909–965.
10. *Koshida, N.* Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon / N. Koshida, N. Matsumoto // Materials Science and Engineering Review. 2003. Vol. 40. P. 169–205.
11. *Ossicini, S.* Light emitting silicon for microphotronics / S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo. Springer, 2003. 300 p.
12. *Герасименко, Н.* Кремний – материал наноэлектроники / Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
13. *Кашкаров, П.* Динамика неравновесных носителей заряда в кремниевых квантовых нитях / П. Кашкаров, Б. Каменев, Е. Константинова, А. Ефимова, А. Павликов, В. Тимошенко // Успехи физических наук. 1998. Vol. 168, N 5. P. 577–582.
14. *Kumar, V.* Nanosilicon / Elsevier, 2007. 368 p.
15. *Dabbousi, D.* (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites / B. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. Mikulec, J. Heine, H. Mattoussi,

- R. Ober, K. Jensen, M. Bawendi // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 9463–9475.
16. *Fuchs, H.* Porous silicon and siloxene: Vibrational and structural properties / H. Fuchs, M. Stutzmann, M. Brandt, M. Cardona // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, N 11. P. 8172–8189.
 17. *Kuznetsov, S.* Molecular interaction of ozone with silicon nanocrystallites: a new method to excite visible luminescence / S. Kuznetsov, A. Saren, V. Pikulev, Yu. Gardin, V. Gurtov // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 191. P. 247–253.
 18. *Luppi, M.* Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Beyond the quantum confinement effect / M. Luppi, S. Ossicini // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 35340:1–15.
 19. *Batstone, J.* Stability of visible luminescence from porous silicon / J. Batstone, M. Tischler, R. Collins // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62, N 21. P. 2667–2669.
 20. *Kovalev, D.* Photodegradation of porous silicon induced by photogenerated singlet oxygen molecules / D. Kovalev, E. Gross, V. Diener, V. Timoshenko, M. Fujii // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, N 16. P. 3590–3592.
 21. *Hoshino, Y.* Initial oxidation of Si(001)-2×1 surface studied by photoelectron spectroscopy coupled with medium energy ion scattering / Y. Hoshino, T. Nishimura, T. Nakada, H. Namba, Y. Kido // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 488, N 3. P. 249–420.
 22. *Joannopoulos, J.* Photonic crystals. Modeling the flow of light / J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, R. Meade. Princeton: Princeton University Press, 2008. 305 p.
 23. Ландау, Л. Теоретическая физика / Л. Ландау, Е. Лифшиц. М.: Наука, 1988. Т. 2: Теория поля. 512 с.
 24. Веселаго, В. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ϵ и μ // *Успехи физических наук*. 1967. Т. 92, № 3. С. 517–526.
 25. *Yee, K.* Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Trans. Antennas Propagat.* 1966. Vol. AP-14. P. 302–307.
 26. *Taflove, A.* Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method / A. Taflove, S. Hagness. Boston: Artech House, 2000. 852 p.

27. *Закиров, А.* Эффективный алгоритм для трёхмерного моделирования распространения электромагнитных волн в фотонных кристаллах / А. Закиров, В. Левченко. М.: Препринт ИПМ, 2008. 20 с.
28. *Калиткин, Н.* Численные методы / М.: Наука, 1978. 512 с.
29. Ab-Initio: Nanostructures and Computation Wiki at MIT [Electronic resource] // Massachusetts Institute of Technology, 2006. URL: http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Main_Page (дата обращения 10.09.2012).
30. *Шабанов, В.* Оптика реальных фотонных кристаллов. Жидкокристаллические дефекты, неоднородности / В. Шабанов, С. Ветров, А. Шабанов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 209 с.
31. *Fan, S.* Channel drop filters in photonic crystals / S. Fan, P. Villeneuve, D. Joannopoulos, H. Haus // Optics Express. 1998. Vol. 3, N 1. P. 4–11.
32. *Maxwell Garnett, J.* Colours in metal glasses and in metallic films // Phil. Trans. Roy. Soc. 1904. Vol. 203. P. 385–420.
33. *Головань, Л.* Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем / Л. Головань, В. Тимошенко, П. Кашкаров // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. С. 619–638.
34. *Lu, G.* Nanoporous materials. Science and engineering / G. Lu, X. Zhao. Imperial College Press, 2004. 917 p.
35. *Елисеев, А.* Функциональные наноматериалы / А. Елисеев, А. Лукашин. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
36. *Yablonovitch, E.* Photonic band structure: The face-centered cubic case employing nonspherical atoms / E. Yablonovitch, T. Gmitter, K. Leung // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 2295–2297.
37. Lincoln Log-like structure to improve infrared and optical communications, optical computers [Electronic resource] // Sandia National Laboratories, 1998. URL: <http://www.sandia.gov/media/photonic.htm> (дата обращения 15.09.2012).
38. Микроструктуры новых функциональных материалов. Вып. 1. Наноструктурированные материалы [Электронный ресурс] // МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 2006. URL: <http://www.fnm.msu.ru/documents/8/photo.pdf> (дата обращения 18.09.2012).
39. *Stein, A.* Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. Vol. 44–45. P. 227–239.
40. *Vlasov, Y.* On-Chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals / Y. Vlasov, X.-Z. Bo, J. Sturm, D. Norris // Nature. 2001. Vol. 414. P. 289–293.

41. *Stöber, W.* Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. Vol. 26. P. 62–69.
42. *Масалов, В.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур / В. Масалов, Н. Сухинина, Е. Емельченко // *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53, № 6. С. 1072–1076.
43. Фотоника [Электронный ресурс] // Нанометр. Нанотехнологическое сообщество, 2006. URL: [http://www.nanometer.ru/all_list.html?F\[SPROP_virtualcat\]=1&F\[category\]=31](http://www.nanometer.ru/all_list.html?F[SPROP_virtualcat]=1&F[category]=31) (дата обращения 10.09.2012).
44. *Шишкин, И.* Инвертированный яблонит, изготовленный методом лазерной нанолитографии, и его фотонная структура / К. Самусев, М. Рыбин, М. Лимонов, Ю. Кившарь, А. Гайдукевичуте, Р. Киян, Б. Чичков // *Письма в ЖЭТФ.* 2012. Т. 95, № 9. С. 518–523.
45. *Веселаго, В.* Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // *Успехи физических наук.* 2003. Т. 173, № 7. С. 790–794.
46. *Enkrich, C.* Magnetic Metamaterials at Telecommunication and Visible Frequencies / C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J. Zhou, Th. Koschny, C. Soukoulis // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, N 20. P. 203901:1–4.
47. *Штейн, Г.* Руководство по конфокальной микроскопии / СПб.: ИИЦ РАН, 2007. 77 с.
48. Приборостроение для нанотехнологии: конфокальная микроскопия [Электронный ресурс] // NT-MDT, 1998–2012. URL: <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/confocal-microscopy> (дата обращения 25.10.2012).
49. *Hess, T.* Ultra-High Resolution Imaging by Fluorescence Photoactivation Localization Microscopy / T. Hess, P. Girirajan, D. Mason // *Biophysical Journal.* 2006. Vol. 91. P. 4258–4272.
50. *Huang, B.* Three-dimensional Super-resolution Imaging by Stochastic Optical Reconstruction Microscopy / B. Huang, W. Wang, M. Bates, X. Zhuang // *Science.* 2008. Vol. 319. P. 810–813.
51. *Осадько, И.* Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц // *Успехи физических наук.* 2010. Т. 180, № 1. С. 83–87.
52. *Либенсон, М.* Преодоление дифракционного предела в оптике // *Соросовский образовательный журнал.* 2000. Т. 6, № 3. С. 99–104.

Учебное издание

Пикулев Виталий Борисович
Логинова Светлана Владимировна

НАНОФОТОНИКА

Учебное пособие

Редактор *И. И. Куроптева*

Компьютерная верстка и дизайн – *В. Б. Пикулев*

Подписано в печать 09.11.12. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. 5.2 уч.-изд. л. Тираж 30 экз. Изд. № 246

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33

ПЗ23 **Пикулев, В. Б.**
Нанопотоника : учеб. пособие / В. Б. Пикулев, С. В. Логина. – Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2012. – 90 с.

ISBN 8-921-8021-1476-6

Учебное пособие раскрывает современные достижения фотоники в применении к наночастицам, фотонным кристаллам и способам выхода за дифракционный предел в оптической микроскопии. Авторы дают обзор физических принципов, теоретических основ явлений и практических методов исследований, связанных с взаимодействием света и вещества. Представлена связь нанотехнологий и наиболее важных аспектов формирования оптических свойств материалов. Учебное пособие предназначено для студентов технических факультетов вузов и написано по материалам спецкурсов, читаемых магистрантам по направлениям подготовки «Физика» и «Электроника и наноэлектроника» на физико-техническом факультете ПетрГУ.

УДК 535
ББК 22.34

ISBN 978-5-8021-1476-6



9 785802 114766

Учебное издание

Пикулев Виталий Борисович
Логинова Светлана Владимировна

НАНОФОТОНИКА

Учебное пособие

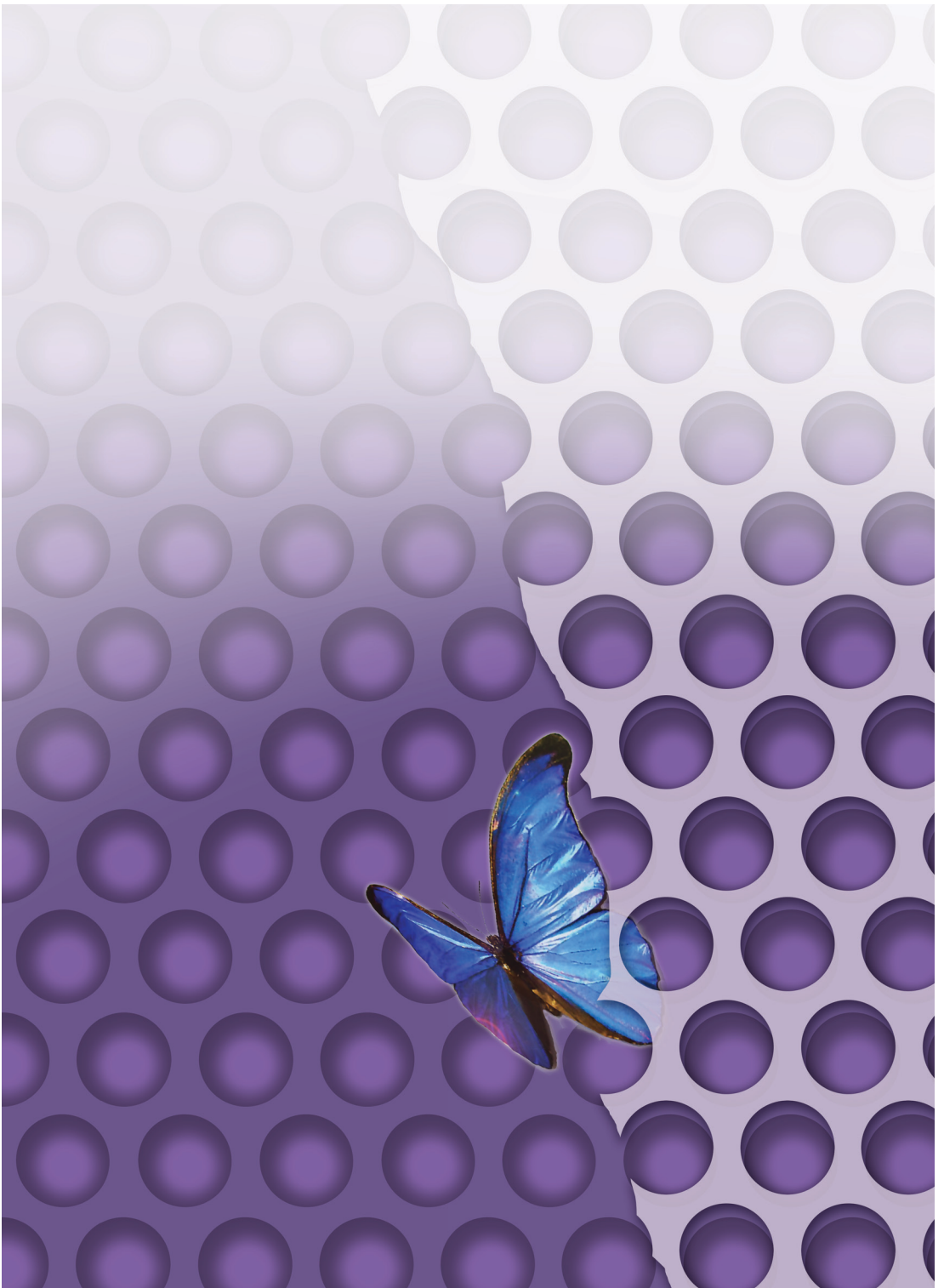
Редактор *И. И. Куроптева*

Компьютерная верстка и дизайн – *В. Б. Пикулев*

Подписано в печать 22.11.12. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. 5.2 уч.-изд. л. Доп. тираж 100 экз. Изд. № 246

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33



В. Б. Пикулев, С. В. Логинова

НАНОФОТОНИКА

