

## ЗМІСТ

<b>Основні скорочення</b>	7
<b>Вступ</b>	9
<b>Глава 1. Матеріали сучасної оптоелектроніки та нанофотоніки</b>	12
§1.1. Класифікація низькорозмірних об'єктів. Квантові ефекти у напівпровідниках	12
§1.2. Оптичні властивості напівпровідникових наноматеріалів. Роль екситонів при формуванні спектрів випромінювання і поглинання	15
§1.3. Вплив навколишнього середовища на енергетичний спектр екситонів у наночастинках	26
§1.4. Оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів	34
§1.5. Оптичні властивості нанокомпозитів із ізольованими частинками	38
§1.6. Елементи теорії Мі	62
§1.7. Фотонні нанокристали	70
§1.8. Оптичні властивості квантових ям	73
§1.9. Оптичні властивості надграток	76
§1.10. Нерівноважні носії заряду у квантових ямах і надгратках з коваріантною модуляцією	87
§1.11. Оптичні властивості квантових точок	90
§1.12. Матеріали нанооптики	97
<b>Глава 2. Оптика багатошарових періодичних середовищ і фотонних кристалів</b>	110
§2.1. Оптика багатошарових діелектричних середовищ	110
§2.2. Одновимірні фотонні кристали	118
§2.3. Матрична оптика періодичних середовищ	124
§2.4. Фур'є-оптика періодичних середовищ	133
§2.5. Двовимірні й тривимірні фотонні кристали	142

<b>Глава 3. Оптичні хвилеводи</b>	150
§3.1. Класифікація оптичних хвилеводів	150
§3.2. Планарні дзеркальні хвилеводи	154
§3.3. Планарні діелектричні хвилеводи	166
§3.4. Двовимірні хвилеводи	181
§3.5. Фотонно-кристалічні хвилеводи	186
§3.6. Оптичний зв'язок у хвилеводах	189
§3.7. Плазмонні хвилеводи	199
<b>Глава 4. Наноелектронні лазери та фотоприйомні наноелектронні пристрої</b>	203
§4.1. Наноелектронні лазери	203
§4.2. Оптичні модулятори	213
§4.3. Фотоприймачі на квантових ямах	215
§4.4. Фотоприймачі на основі квантових точок	218
§4.5. Фотоприймачі на структурах з множинними квантовими ямами і надгратками	224
§4.6. Інфрачервоні приймачі на структурах з квантовими ямами і квантовими точками	232
§4.7. P-I-N-фотодіоди з шарами германієвих квантових точок для близької інфрачервоної області	256
§4.8. Фотодіод з перебудовою спектру на $p^+ - p - n^+$ структурі	260
<b>Глава 5. Пристрої нанофотоніки на основі органічних наноматеріалів</b>	263
§5.1. Органічні світлодіоди	263
§5.2. Технології одержання органічних світлодіодів	269
§5.3. Одержання кольорового зображення в OLED-дисплеях	272
§5.4. Використання MEMS-ключів замість транзисторів в AMOLED	274
§5.5. Стан розробок пристроїв і систем на основі органічних світлодіодів	277
§5.6. Активні середовища на квантових точках	280
§5.7. Світлодіоди на квантових точках	281
§5.8. Повнокольорові дисплеї на квантових точках	283

<b>Глава 6. Елементи вуглецевої фотоніки</b>	285
§6.1. Світлодіоди на вуглецевих нанотрубках	285
§6.2. Оптиелектронні елементи пам'яті	287
§6.3. Електролюмінесценція нанотрубок	288
§6.4. Нанотрубки, що розпізнають видиме світло	290
§6.5. Джерела світла на основі ефекту автоемісії вуглецевих волокон	292
§6.6. Лінійне оптичне поглинання композитних матеріалів на основі одностінних вуглецевих нанотрубок	301
§6.7. Нелінійно-оптичні характеристики насичуваних поглиначів на основі одностінних вуглецевих нанотрубок	305
§6.8. Лінійна оптична спектроскопія графена	308
§6.9. Нелінійна оптична спектроскопія графена	313
§6.10. Перспективи застосування одностінних вуглецевих нанотрубок для створення лазерів	315
§6.11. Практичне застосування провідних мікроструктур в об'ємі алмаза	320
<b>Глава 7. Оптична мікроскопія ближнього поля</b>	326
§7.1. Принципи сучасної оптичної мікроскопії	326
§7.2. Просторова роздільна здатність та подолання дифракційної границі	328
§7.3. Локалізовані поверхневі плаزمони	333
§7.4. Плазмонна мікроскопія високого розрізнення	337
§7.5. Поляризація сильно-сфокусованого лазерного світла	343
§7.6. Конфокальний флуоресцентний мікроскоп	349
§7.7. Сучасні напрямки субхвильової оптичної мікроскопії	355
<b>Глава 8. Методи створення та застосування фотонних пристроїв</b>	361
§8.1. Стан використання оптичних носіїв у сучасних інформаційних системах	361
§8.2. Використання наноструктурованих матеріалів для надщільного оптичного запису	363

§8.3. Фотонні структури, одержані методом інтерференційної літографії	370
§8.4. Формування поверхневих рельєфних структур прямим (оптичним) методом	382
<b>Глава 9. Формування, оптичні властивості і використання плазмонних структур</b>	395
§9.1. Формування плазмонних структур різної морфології та їх оптичні характеристики	395
§9.2. Особливості рельєфоутворення в плазмонних структурах «наночастинки благородних металів/плівка ХСН»	415
§9.3. Застосування плазмон-активних підкладок в раманівській спектроскопії та біосенсориці	434
Післямова	449
Література	451



## ОСНОВНІ СКОРОЧЕННЯ

AM	– активно матричний
АСМ	– атомно силова мікроскопія
ВНТ	– вуглецева нанотрубка
ВОСП	– волоконно-оптичні системи передачі
ДГШ	– дисперсія групової швидкості
КМОН	– комплементарний метало-оксидний напівпровідник
КНД	– кремній на діелектрику
КРТ	– кадмій-ртуть-телур
КТ	– квантова точка
ЛВР	– лазер з вертикальним резонатором
МДМ	– метал-діелектрик-метал
МДН	– метал-діелектрик-напівпровідник
МКЯ	– масив квантових ям
НВІС	– надвелика інтегральна схема
ПАН	– поліакрилонітрильний
ПМ	– пасивно матричний
ППП	– поверхневий плазмон-поляритон
РК	– рідкокристалічний
РКД	– рідкокристалічний дисплей
ТПТ	– тонко плівковий польовий транзистор
ФДКЯ	– фотодетектор на основі МКЯ
ФП	– фотоприймач
AMOLED	– Active-Matrix OLED
ССМ	– Color Changing Media
ЕІЛ	– Electron Injection Layer
ЕМЛ	– Emissive Layer
ЕТЛ	– Electron Transport Layer
FOLED	– Foldable-flexible OLED
НІЛ	– Hole Injection Layer
НТЛ	– Hole Transport Layer
LED	– Light Emitting Diodes
LEP	– Light Emitting Polymer

LTPS – LOW	- Temperature Polycrystalline Silicon
MODFET	- Modulation doped field effect transistor
MQW	- Multi Quantum Well
NED	- Nano Emissive Display
OLED	- Organic Light Emitting Diodes
OVPD	- Organic Vapor Phase Deposition
PALM	- Photo Activation Localization Microscopy
PF	- полі флуорен
PHOLED	- Phosphorescent OLED
PLED	- Polymer Light Emitting Diodes
PMOLED	- Passive Matrix OLED
PPV	- полі-р-фепіленвіпілен
QDIP	- Quantum Dot Infrared Photodetectors
QWIP	- Quantum Well Infrared Photodetektors
SED	- Surface conductive Electron emitter Display
SERS	-Surface- Enhanced Ramau Scattering
SMOLED	- Small Molecule OLED
SNOM	- Scanning Near-field optical Microscopy
SOLED	- Stacked OLED
STED	- Stimulated Emission Depletion
STORM	- Stochastic Optical Reconstruction Microscopy
TERS	- Tip-Enhanced Ramau Scattering
TOLED	- Transparent OLED
VTE	- Vacuum Thermal Evaporation
UDC	- Universal Display Corp

## Вступ

Фотонні технології стали невід'ємною частиною сучасного життя і мають значний потенціал впливу на науково-технічний прогрес і стан суспільства в наступні десятиліття. Швидкий розвиток фотонних технологій, створення нового покоління елементів, приладів і систем передачі, обробки та зберігання інформації на їх основі є загальносвітовою тенденцією. Аналіз сучасного етапу розвитку нанофотоніки і фотонних технологій дозволяє сформулювати можливі сценарії їхнього подальшого розвитку.

1. Вже у найближчі роки можна очікувати впровадження в практику як «класичних» систем передачі інформації, так і технологій квантової передачі, захищеної від несанкціонованого доступу фундаментальними законами фізики. У даний час такі лінії зв'язку доступні на ринку, проте мають обмежену продуктивність і дальність передачі. У найближчому десятилітті очікується значний прогрес у двох напрямках:

- гібридизація захищеної і високошвидкісної передачі інформації;
- створення технології інформаційних мереж на основі квантових принципів передачі інформації.

2. Важливою світовою тенденцією є створення центрів зберігання і обробки великих об'ємів інформації.

До теперішнього часу внутрішній інформаційний трафік таких центрів складає помітну частку від загальносвітового трафіку і зберігає тенденцію стабільного зростання. Зростання частини внутрішнього трафіку також супроводжується помітним зростанням споживання енергії центрів зберігання і обробки інформації. Прогрес у цій області стримується відсутністю дешевих енергоефективних і швидкодіючих приймально-передавальних з'єднань. Відсутність таких технологій є ключовим фактором, що стримує розвиток даного сектора інформаційних технологій. У даний час намітилися позитивні тенденції в галузі створення інтерконекту високої продуктивності на основі оптичних волокон з інтегрованими чипами. Зо-

крема, компанія IBM продемонструвала подібні пристрої продуктивністю 100 Гбіт/сек. Виходячи з аналізу розвитку технологій інтерконекту у центрах зберігання і обробки великих об'ємів інформації можна з упевненістю очікувати значного прогресу у цій області. Внутрішня логіка розвитку автоматизованих систем управління інфраструктурами, що забезпечують розвиток і функціонування сучасного суспільства, вимагає створення центрів обробки та зберігання інформації як невід'ємної частини самої інфраструктури. Технологія інтерконекту є критично важливою. Недоліки притаманні сучасній технології є вузьким місцем, що обмежує можливість обробки інформації та її доставки споживачеві.

3. Два попередніх десятиріччя ознаменувалися революційними досягненнями в технології передачі інформації з використанням світла і оптичного волокна. Обробка інформації до сьогоднішнього дня проводиться засобами електроніки. З огляду на характерні для пристроїв електроніки обмеження, в світі робилися значні зусилля зі створення технологій обробки інформації на основі пристроїв фотоніки. На сьогоднішній день найбільш перспективним напрямком є гібридизація пристроїв оптики і електроніки в одному чипі. Ця проблема знаходиться у фокусі досліджень провідних світових центрів. Необхідними умовами, що висуваються до таких чипів, є високий ступінь інтеграції та створення аналога технології друку, сумісної як для електроніки, так і для фотоніки. Обидві умови є суперечливими з огляду на різні масштаби довжин хвиль і наномасштаби сучасних технологій електроніки, різницю матеріалів і технологій оптики і електроніки. Ці протиріччя призвели до того, що розробка оптоелектронних чипів високого ступеню інтеграції стала дуже важкою і амбітною задачею. Створення таких пристроїв є ключовим елементом, що дозволить подолати фізичні обмеження, яких досяг сучасний розвиток електроніки. Їх наявність дозволить істотно поліпшити можливості технологічної, інформаційної та громадської інфраструктури, включаючи можливості засобів обчислювальної техніки, що, зокрема, критично важливо для розвитку космічної техніки. Потрібно зазначити, що підвищення ступеню інтеграції пристроїв опосередковано тягне за собою появу нових функціональних можливостей. Прикладом є мобільні гаджети, фу-

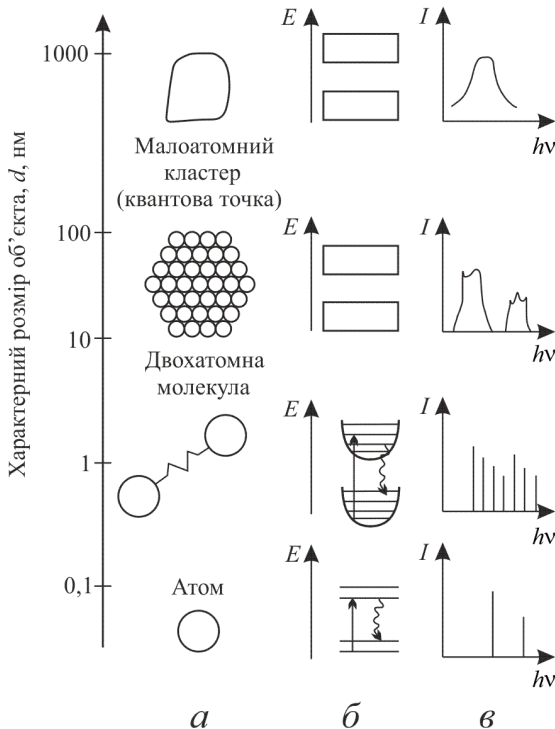
функціональний діапазон яких неможливо було уявити 20 років тому. Аналогічна ситуація має місце у випадку з оптоелектронними чипами з високим ступенем інтеграції. Опис функціональних можливостей пристроїв, які виникнуть з їх появою – задача досить невдячна. У той же час, сьогодні склалася унікальна ситуація, коли світ знаходиться на межі прориву в області оптоелектронних технологій високого рівня інтеграції. Стан науково-технічних розробок у цій галузі дозволяє з упевненістю прогнозувати появу в найближче десятиліття технологій, що дозволяють інтегрувати фотоніку в чипи.

В обмеженій за об'ємом монографії неможливо розглянути усі надбання нанофотоніки, яка бурхливо розвивається. У той же час навіть розгляд окремих явищ у цій галузі дає, на думку авторів, певне уявлення не лише про перспективи подальшого розвитку у цьому напрямку, але й про практичні застосування розглянутих ефектів.

# Глава 1. Матеріали сучасної оптоелектроніки і нанофотоніки

## § 1.1. Класифікація низькорозмірних об'єктів. Квантові ефекти у напівпровідниках

Впродовж останніх десятиліть основний напрямок досліджень у фізиці твердого тіла зміщувався від об'ємних кристалів до структур, розміри яких  $d \leq 100$  нм [10-21]. Спектральні характеристики різних фізичних об'єктів наведено на рис. 1.1.



**Рис. 1.1.** Схематичне зображення різних низькорозмірних об'єктів (а), їхні енергетичні діаграми (б) та спектри поглинання (в) [12]

Низькорозмірні об'єкти найпростіше класифікувати відповідно до кількості нанометрових просторових вимірів. Так, структуру з одним нанометровим виміром ( $d = 1 - 40$  нм), вважають двовимірною, позначають  $2D$  і називають *квантовою ямою*. Одномірними ( $1D$ ) є *квантові дроти* – у них два нанометрових геометричних виміри, а нульмірними ( $0D$ ) – об'єкти, усі три виміри яких мають порядок довжини хвилі де Бройля  $\lambda_B$ .

На сьогодні в оптоелектроніці широко застосовують структури з нанометровими шарами напівпровідників (наприклад, шарувата структура з тонкої пластини GaAs, яка контактує з обох сторін з шарами напівпровідника, наприклад, AlGaAs, що характеризується широкою забороненою зоною). Інші важливі структури можна отримати створенням переходів між двома напівпровідниками з різними забороненими зонами – *гетеропереходів*. В обох випадках на межі поділу виникають потенціальні ями для електронів, схожі на ті, що утворюються в МДН-структурах. Якщо ширина таких ям порівняна з  $\lambda_B$ , то енергетичні рівні електронів в ямах починають квантуватися. Такі гетеропереходи вже стали основою для виготовлення нанофотонних приладів і транзисторів на квантових точках типу MODFET (модульовано-леговані польові транзистори), які характеризуються високою швидкодією.

Отже, у наногетероструктурах використовуються квантові ями, квантові нитки і квантові точки. Вони принципово відрізняються від макроскопічних тіл густиною електронних станів, оскільки в нанорозмірних напівпровідникових структурах рух електронів є обмеженим.

Як видно з рис. 1.2, квантові ефекти проявляються починаючи із квантових ям, тобто коли рух електронів обмежений нанометровими розмірами хоча б в одному напрямку.

Квантові точки розглядають як одну з альтернатив молекулярній елементній базі обчислювальних пристроїв і називають іноді штучними атомами. Але квантова точка – це сукупність атомів, нанорозмірна за всіма трьома просторовими вимірами. Рух електронів у такій системі може бути апроксимований найпростішою квантово-механічною моделлю – «частинка в прямокутному потенціальному полі», яка описується рівнянням Шрьодінгера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - U(x, y, z) \right\} \psi = E\psi, \quad (1.1)$$

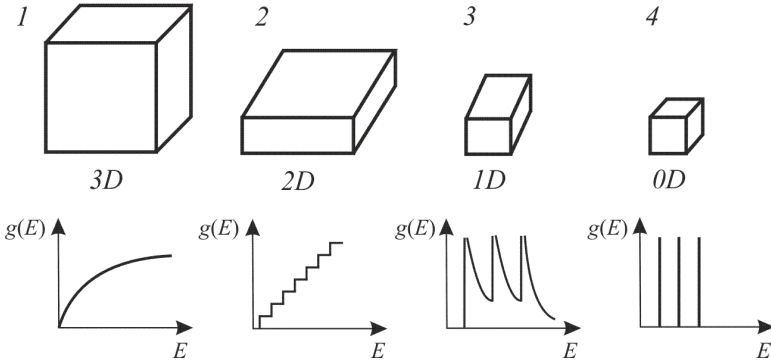
де  $U(x, y, z)$  – потенціальна енергія частинки у ящику зі сторонами  $a, b, c$

$$U(x, y, z) = U(x) + U(y) + U(z). \quad (1.2)$$

Зрозуміло, що при цьому  $U(x) = U(y) = U(z) = 0$  при  $0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$ , і  $U(x) = U(y) = U(z) = U_0$  за інших значень  $x, y, z$ , а енергетичні рівні визначаються співвідношенням

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right), \quad (1.3)$$

де  $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$



**Рис. 1.2.** Густина енергетичних станів  $g(E)$  для тривимірного твердого тіла (1), квантової ями (2); квантової нитки (3) і квантової точки (4)

Отже, квантовій точці відповідає дискретний спектр, подібний до спектру ізолюваного атома. При цьому у квантовій точці може знаходитися від одного до великої кількості електронів, розподіл яких за енергіями визначається принципом Паулі.



## § 1.2. Оптичні властивості напівпровідникових наноматеріалів. Роль екситонів при формуванні спектрів випромінювання і поглинання

Нанокластери і наноматеріали, на відміну від масивних структур, характеризуються рядом особливостей, що зумовлюють їхні унікальні оптичні та електропровідні властивості [10, 11, 16-21]. Перехід від масивного твердого тіла, що має певну зонну структуру, до нанокластерів призводить до формування дискретних електронних рівнів, а також до обмеження довжини вільного пробігу носіїв заряду. При цьому суттєво зростає частка поверхневих станів порівняно з об'ємними і тому змінюються правила відбору мод і відбуваються нові оптичні переходи, змінюються енергії переходів, збільшуються сили осциляторів, що істотно впливає на кінетику флуоресценції та люмінесценції, зокрема, на час післясвітіння. Інший важливий фактор, який суттєво впливає на властивості наноматеріалів, – це матриця і середовище, у якому перебувають кластери. На основі наноматеріалів можна отримати світлоперебудовувані діоди і лазери зі зміною довжини хвилі, а також ряд нелінійних оптичних наносистем для оптичних перетворювачів. Упорядкування нанокластерів у матриці дає можливість створювати фотонні кристали, що мають сталу ґратки, порівняну з довжиною світлової хвилі видимого діапазону.

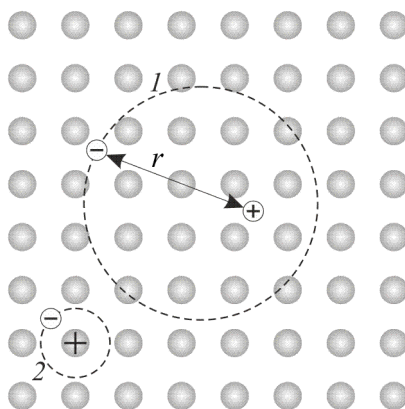
Як відомо, оптичні властивості металів і напівпровідників суттєво відрізняються, що виражається в різному розташуванні зони провідності, валентної зони і рівня Фермі. У зв'язку із цим відрізняються розмірні ефекти у нанокластерах металів і напівпровідників.

Наночастинки (НЧ) речовин, що за звичайних умов є напівпровідниками, вивчалися особливо інтенсивно. Багато досліджень стосується електронних властивостей таких частинок, що пояснюється використанням їх в якості квантових точок. Наночастинки германію або кремнію самі по собі не є напівпровідниковими структурами. Наночастинка  $Si_n$  можуть утворюватися, зокрема, при лазерному випаровуванні кремнієвої підкладки в потоці гелію [2]. При фотолізі пучка нейтральних кластерів лазерним випромінюванням ультрафіолетового діапазону спектра кластери іонізу-

ються, а відношення їх маси до заряду легко виміряти за допомогою мас-спектрометра. Оптичні властивості наночастинок напівпровідних матеріалів і об'ємного матеріалу різко відрізняються. При зменшенні розмірів частинок оптичні спектри поглинання суттєво зміщуються у короткохвильову область спектра.

Фотони, енергія яких рівна або більша за ширину забороненої зони напівпровідника, можуть сприяти створенню електронно-діркових пар (*екситонів*). Екситони не впливають на електропровідність речовини, оскільки не мають електричного заряду. Виникнення екситонів суттєво полегшується в квантових ямах, оскільки локалізація в обмеженій області підсилює ефекти перекриття хвильових функцій електронів і дірок.

Залежно від характеру зв'язку існує два типи екситонів (рис. 1.3). Перший – вільні екситони великого радіусу (*екситони Ваньє – Мотта*), характерні розміри яких досягають десятків міжатомних відстаней. Інший тип – зв'язані екситони малого радіусу (*екситони Френкеля*), розміри яких не перевищують однієї міжатомної відстані.



**Рис. 1.3.** Екситони Ваньє – Мотта (1) і Френкеля (2), утворені в кристалічній ґратці напівпровідника або діелектрика [22]

Екситон, переносячи енергію, не переносить заряд і за своєю будовою подібний до нейтрального атому водню, в якому роль атомного ядра відіграє дірка, тобто те місце, у якому електрон перебував до збудження.

Відповідне рівняння Шрьодінгера для руху екситона в полі кулонівського потенціалу матиме вигляд [6]:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E - \Delta E_g)\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (1.4)$$

де  $\hat{\mathcal{H}}$  – гамільтоніан:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=e,h} \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (1.5)$$

$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  – хвильова функція екситону,  $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$  та  $m_e, m_h$  – радіус-вектори та ефективні маси електрона і дірки, відповідно;  $e$  – заряд електрона,  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму,  $E$  – повна енергія екситону,  $\Delta E_g$  – ширина забороненої зони. Власні значення енергії екситону  $E$  відраховуються від забороненої зони кристалу.

Рух екситона можна представити у вигляді двох складових: повільного поступального руху екситона, як вільної частинки з масою  $M$ , і відносно швидкого обертання електрона з приведеною масою  $\mu$  навколо нерухомої дірки [23].

З огляду на незалежний і різний характер цих двох компонент руху екситона у кристалі, природно ввести нову систему координат, відокремивши повільний поступальний рух центру мас екситона з координатами  $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h) / (m_e + m_h)$  від швидкого руху електрона відносно дірки з радіус-вектором  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ , представивши хвильову функцію екситона у вигляді:

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

У цьому випадку оператор Гамільтона (1.5) складається з двох доданків

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_R + \hat{\mathcal{H}}_r, \quad (1.7)$$

де

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{R}}}{2M}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{r}} = -\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}}}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}|}, \quad (1.8)$$

а  $M = m_e + m_h$ ;  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ .

Підставляючи (1.6) – (1.8) в (1.4), отримуємо два незалежних вирази:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) = E_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}), \quad (1.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}|} \psi(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

де сума власних енергій в рівняннях (1.9)  $E_{\mathbf{R}}$  та (1.10)  $E_{\mathbf{r}}$  дорівнює різниці енергій  $E - \Delta E_g$ , згідно рівняння (1.4), тобто:

$$E_{\mathbf{R}} + E_{\mathbf{r}} = E - \Delta E_g. \quad (1.11)$$

Рівняння (1.9) описує поступальний рух вільної частинки (екситону) з масою  $M$ , кінетична енергія якої складає

$$E_{\mathbf{R}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}. \quad (1.12)$$

Тут  $\mathbf{k}$  – хвильовий вектор екситона як однієї частинки.

Рівняння (1.9) еквівалентне рівнянню Шрьодінгера для атома водню, з тією лише різницею, що у відповідному атомі навколо ядра з зарядом  $+e$  обертається квазічастинка з зарядом  $-e$  і масою  $\mu$ , поле кулонівського притягання між якими ослаблене в  $\epsilon$  разів (рис. 1.3). Потенціальна енергія електрона в такому «атомі»  $U(r) = -e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon|r|$  залежить тільки від відстані  $r$  електрона від дірки і, як результат, характеризується сферичною симетрією. Можливі значення енергії електрона  $E_{\mathbf{r}}$  визначаються з розв'язку рівняння (1.10). Тому енергія зв'язку екситона виражається у цій моделі так само, як і для атому водню, і має вигляд

$$E_r(n) = -\frac{e^4 \mu}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon a_{ex}} \frac{1}{n^2}, \quad (1.13)$$

де  $n$  – головне квантове число екситона;  $a_{ex}$  – ефективний радіус екситона, що визначається співвідношення

$$a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu}. \quad (1.14)$$

Зрозуміло, що повна енергія екситона складається з суми його кінетичної енергії  $E_r = \hbar^2 k^2 / 2M$  і потенціальної енергії  $E_g = E(n)$ :

$$E_{ex}^n(k) = \Delta E_g + E_r(n) + E_R = \Delta E_g - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon a_{ex} n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}. \quad (1.15)$$

Кожна з залежностей  $E_{ex}^n(k)$  із заданим  $n$  утворює так звану *екситонну зону* (рис. 1.6).

Згідно (1.13), при  $n=1$  отримуємо енергію зв'язку для основного стану екситона

$$E_{ex} = |E_r(n)| = \frac{e^4 \mu}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon w a_{ex}}. \quad (1.16)$$

Мінімальна енергія  $\Delta E_g^{ex} = \Delta E_g - E_{ex}$ , необхідна для створення екситона, називається *екситонною шириною забороненої зони*.

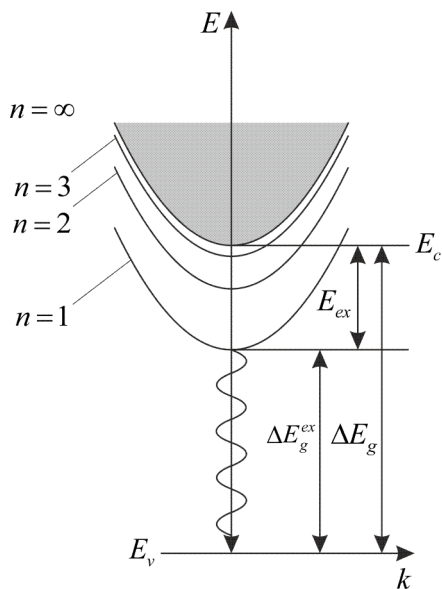
Домноживши і розділивши праву частину виразу (1.14) на величину маси електрона у вакуумі  $m_e$ , перепишемо вираз для радіуса екситона (1.14) у вигляді:

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \frac{m_e}{\mu} \epsilon = 0,53 \frac{m_e}{\mu} \epsilon, \text{ \AA}, \quad (1.17)$$

де  $\hbar^2 / m_e e^2 = 0,53 \text{ \AA}$  – радіус першої борівської орбіти в атомі водню.

Величину енергії основного стану екситона  $E_{ex}$ , що визначається рівнянням (1.16), називають також *енергією дисоціації ексито-*

на, або екситоном Ридберга. Значення енергії дисоціації вільного екситона, розраховане згідно співвідношенню (1.16) при значенні ефективної маси  $m^* = 0,067m_e$ , діелектричної проникності  $\epsilon = 12$ , складає 5,6 меВ, а значення екситонного радіусу  $a_{ex} = 10,6$  нм. Як впливає з наведених оцінок, енергія зв'язку електрона в екситоні Ваньє – Мотта у тисячі разів менша, ніж в атомі водню, а ефективний радіус вільних екситонів у сотні разів перевищує борівський радіус атома водню.



**Рис. 1.4.** Структура екситонних енергетичних рівнів:  $E_c$  – енергія дна зони провідності,  $E_v$  – енергія стелі валентної зони,  $\Delta E_g^{ex}$  – екситонна ширина забороненої зони [23]

При прямих оптичних переходах (рис. 1.4) зі збудженням екситонних станів із випусканням фотонів виконуються закони збереження енергії та квазіімпульсу:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \Delta E_g + E_r^n, \quad (1.18)$$

$$\hbar \mathbf{k}_{\text{ph}} = \hbar \mathbf{k} . \quad (1.19)$$

Оскільки квазіімпульс фотона  $\hbar \mathbf{k}_{\text{ph}}$  значно менший за квазіімпульс електрона і дірки  $\hbar \mathbf{k}$ , то оптичні переходи можливі лише в стані  $\mathbf{k} = 0$ . Тоді в (1.15) можна знехтувати третім доданком у правій частині. В результаті оптичний спектр екситона можна подати у вигляді

$$E_{\text{ex}}^n(k) = \Delta E_g - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}}} \frac{1}{n^2} . \quad (1.20)$$

Тоді для значень квантового числа  $n = 1, 2, 3, \dots$  спектр екситона буде аналогічний серії Лаймана в атомі водню. Саме в цьому сенсі спектр екситона «воднеподібний» і являє собою серію спектральних ліній, які «згущуються» за законом  $\lambda^{-1} \sim n^{-2}$  при наближенні до краю дисоціації, за яким починається суцільний спектр (континуум). Таким чином, наявність екситонних рівнів приводить, поряд з суцільним спектром, зумовленим переходами між континуумом станів у валентній зоні і зоні провідності, до появи лінійного спектра, локалізованого поблизу краю поглинання, зумовленого переходами електронів зі станів, що знаходяться поблизу дна зони провідності напівпровідника в стани поблизу валентної зони. На рис. 1.5 схематично наведено картину утворення екситонного спектра.

При фундаментальному поглинанні також можливі непрямі екситонні переходи. Закони збереження у цьому випадку матимуть вигляд:

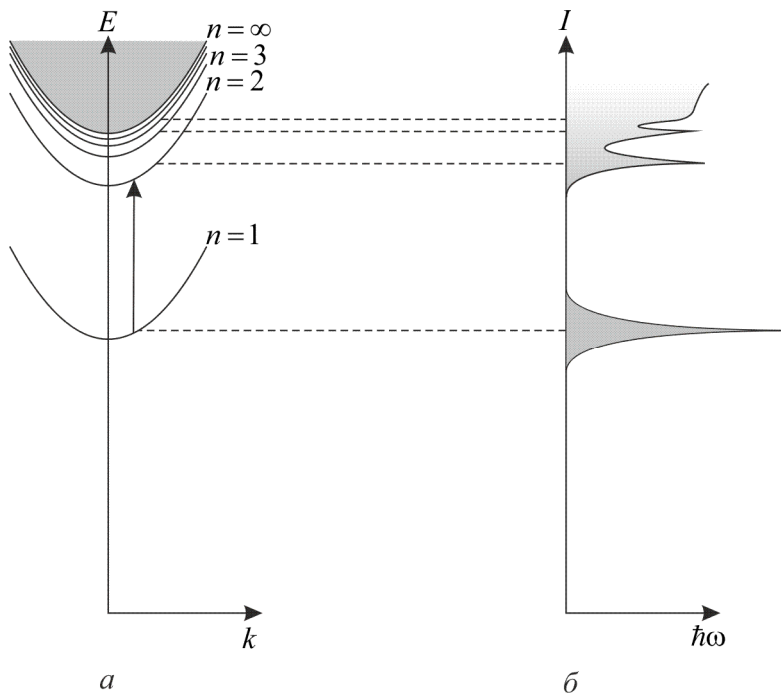
$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \Delta E_g + E_r^n - \hbar\Omega ; \quad (1.21)$$

$$\hbar \mathbf{k}_p = \hbar \mathbf{k} - \hbar \mathbf{k}_{\text{ph}} , \quad (1.22)$$

де  $\Omega$ ,  $k_{\text{ph}}$  – власна частота та квазіімпульс фонона кристалічної ґратки.

Врахування реальної зонної структури певного напівпровідника істотно модифікує енергетичний спектр екситонів. У табл. 1.1 наведені значення ефективних мас електронів і дірок, діелектричної проникності, енергії іонізації екситона та екситонного радіусу для різних напівпровідникових матеріалів [23]. Жирним шрифтом у

табл. 1.1 виділені ті значення енергії іонізації екситона, які перевищують значення теплової енергії за кімнатної температури ( $k_B T \approx 26$  мЕВ). З таблиці випливає, що для основного спектру напівпровідникових матеріалів енергія дисоціації вільних екситонів істотно менша, ніж теплова енергія.



**Рис. 1.5.** Схема утворення екситонного спектру  $I(\hbar\omega)$  на краю фундаментального поглинання матеріалу: *a* – енергетична схема, що демонструє збереження енергії та імпульсу; *б* – спектральна залежність інтенсивності випромінювання від енергії [22]

Отже, екситонна рекомбінація для екситонів Ваньє – Мотта за кімнатної температури не дає помітних внесків у люмінесценцію, через високу ймовірність термічної дисоціації екситона. Саме малі значення енергії зв'язку екситонів перешкоджають спостереженню екситонних переходів за кімнатної температури в зразках.

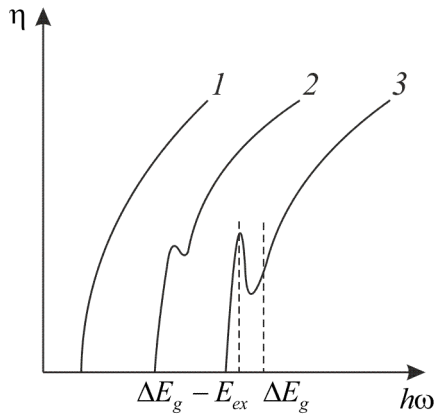


**Таблиця 1.1.** Параметри екситонів у різних напівпровідникових матеріалах [23]

Матеріал	$\frac{m_n}{m_e}$	$\frac{m_p}{m_e}$	$\epsilon$	$E_{ex}$ , меВ	$a_{ex}$ , нм
GaN	0,20	0,80	9,3	25,2	3,1
InN	0,12	0,50	9,3	15,2	5,1
GaAs	0,063	0,50	13,2	4,4	12,5
InP	0,079	0,60	12,6	6,0	9,5
GaSb	0,041	0,28	15,7	2,0	23,2
InAs	0,024	0,41	15,2	1,3	35,5
InSb	0,014	0,42	17,3	0,6	67,5
ZnS	0,34	1,76	8,9	49,0	1,7
ZnO	0,28	0,59	7,8	60,0	2,2
ZnSe	0,16	0,78	7,1	35,9	2,8
CdS	0,21	0,68	9,4	24,7	3,1
ZnTe	0,12	0,6	8,7	18,0	4,6
CdSe	0,11	0,45	10,2	11,6	6,1
CdTe	0,096	0,63	10,2	10,9	6,5
HgTe	0,031	0,32	21,0	0,87	39,3

Крім того, у випадку непрямозонних напівпровідників необхідність у взаємодії з фононами при випромінювальній рекомбінації істотно зменшує інтенсивність екситонних переходів.

На рис. 1.6 наведено приклад спектрів поглинання  $\eta(\hbar\omega)$  для напівпровідникових сполук GaAs, отриманих за різних температур. Як видно, спостереження екситонних піків поглинання можливе лише за низьких температур, коли енергія зв'язку екситона перевищує величину енергії теплових коливань.



**Рис. 1.6.** Приклад спектрів екситонного поглинання в об'ємному напівпровіднику GaAs, отриманих за різних температур: 1 – 300, 2 – 80, 3 – 4,2 К [6]

Таким чином, мала енергія зв'язку екситонів і розпад екситонів за кімнатної температури для більшості напівпровідникових і діелектричних матеріалів перешкоджають створенню напівпровідникових приладів на їх основі.

Розглянемо тепер роль зв'язаних екситонів або екситонів Френкеля. За певних умов нерівноважні електрон і дірка у кристалах можуть утворювати не лише екситон, який вільно рухається у кристалі і називається вільним (екситон Ваньє – Мотта), але і локалізований (рис. 1.3), наприклад, на дефекті, екситон малого радіусу, що є зв'язаним (екситон Френкеля) [22].

У більшості випадків зв'язані екситони утворюються на нейтральних центрах, хоча за певних умов можливе їхнє утворення і на заряджених дефектах. З високою ймовірністю зв'язані екситони утворюються на ізоелектронних пастках. Ізоелектронною домішкою називають атом такого елемента, який знаходиться в одній

групі Періодичної таблиці із заміщуючим атомом. Однак, не будь-яка ізоелектронна домішка здатна зв'язати екситон. Ізоелектронні домішки заміщення утворюють зв'язані екситони тоді, коли домішковий атом і атом заміщення істотно відрізняються як за електро-негативністю, так і за ковалентними радіусами. У цьому випадку домішковий атом змінює потенціальну енергію електрона в ґратці, утворюючи при цьому глибоку потенціальну яму, що не перевищує за своїми розмірами міжатомну відстань. У цю потенційну яму поблизу ізоелектронної домішки захоплюється електрон або дірка. Після того як носій одного знака (наприклад, електрон) буде захоплений (локалізований), ізоелектронний центр набуває заряд і потім досить легко захоплює носій протилежного знаку (у нашому випадку – дірку). Таким чином, утворюється зв'язана електронно-діркова пара у вигляді екситона, локалізованого в просторі. Екситон Френкеля має дві суттєві відмінності у порівнянні з екситоном Ваньє – Мотта: по-перше, енергетичний рівень основного стану екситона Френкеля знаходиться нижче аналогічного рівня екситона Ваньє – Мотта, тобто енергія дисоціації  $E_{ex}$  для зв'язаного екситона більша за відповідну енергію для екситона Ваньє – Мотта. Для деяких матеріалів енергія дисоціації може складати частки еВ. Тому екситон Френкеля більш стабільний за кімнатної температури у порівнянні з екситоном великого радіусу. По-друге, оскільки екситон Френкеля локалізований у просторі, то, згідно зі співвідношенням невизначеностей Гайзенберга, він повністю делокалізований у  $\mathbf{k}$ -просторі. Використовуючи співвідношення невизначеностей  $\Delta p \Delta r \geq \hbar$ , проведемо оцінку величини квазіімпульсу  $\Delta p$ .

Якщо припустити, що область локалізації електрона у просторі  $\Delta r = a$ , де  $a$  – міжатомна відстань у ґратці, тоді зміна квазіімпульсу:

$$\Delta p = \hbar \Delta k \geq \frac{\hbar}{\Delta r} \sim \frac{\hbar}{a}. \quad (1.23)$$

З (1.23) випливає, що невизначеність величини хвильового вектора зв'язаного екситона  $\Delta k \geq 1/a$ . Це означає, що хвильовий вектор екситону Френкеля може набувати будь-яких значень у межах зони Бриллюєна кристалу. Цей факт досить важливий для не-

прямозонних напівпровідників, оскільки не вимагає для зв'язаних екситонів участі фононів у випромінювальній рекомбінації.

Механізм випромінювальної рекомбінації зв'язаних екситонів є досить ефективним у непрямозонних напівпровідниках (Si, Ge, GaP), оскільки ймовірність випромінювальної рекомбінації через такий центр істотно більша ймовірності непрямих міжзонних переходів. Типовим прикладом ізоелектронної пастки може служити атом азоту N у фосфіді галію (GaP) – непрямозонного напівпровідника. Атом азоту заміщує атом фосфору у вузлах ґратки. Атоми N і P мають однакову зовнішню електронну зовнішню конфігурацію ( $2p^3$  і  $3p^3$ , відповідно), оскільки обидва належать до V групи елементів Періодичної системи, а структури їхніх внутрішніх електронних оболонок сильно відрізняються.

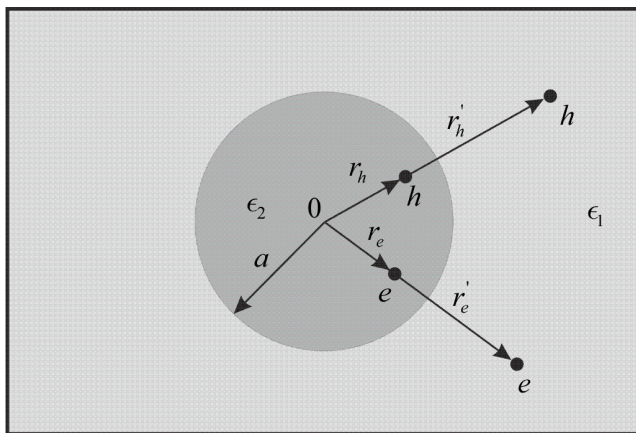
Спектр випромінювальної рекомбінації зв'язаних екситонів вужчий за спектр вільних екситонів, оскільки зв'язаний екситон локалізований у просторі і його кінетична енергія невелика порівняно з кінетичною енергією вільного екситона великого радіусу.

Особливо цікавим є те, що відбувається зі зменшенням наночастинок до розмірів, порівняних із радіусом електронно-діркової пари, або менших. У цьому випадку можливі дві ситуації, які називають режимами слабкої і сильної локалізації. У режимі *слабкої локалізації* радіус частинки більший за радіус екситона, але область руху екситона обмежена, що спричиняє зміщення спектру поглинання у блакитну сторону. Коли радіус частинки менший за радіус орбіти електронно-діркової пари, рухи електрона та дірки стають незалежними і екситон перестає існувати. Електрон і дірка мають власні набори енергетичних рівнів. Це також призводить до блакитного зсуву і появи нового набору ліній поглинання.

### **§ 1.3. Вплив навколишнього середовища на енергетичний спектр екситонів у наночастинках**

Наночастинки або квантові точки характеризуються максимально розвиненими міжфазними поверхнями і мають надлишкову, порівняно з однорідними матеріалами, енергію. Внаслідок цього їх часто називають штучними атомами (або надатомами). Така термінологія може бути правомочною, якщо врахувати схожість дискре-

тних спектрів електронних станів квантових точок і атомів, а також їхньої хімічної активності. Тому, при розміщенні наночастинок у середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ , відмінною від діелектричної проникності наночастинок, спостерігаються ефекти, пов'язані зі зміною енергетичного спектру [24].



**Рис. 1.7.** Зображення екситона в наночастиці сферичної форми, розміщеній у середовищі з іншою діелектричною проникністю [25]

Розглянемо просту модель «штучного атома» (рис. 1.7): нейтральну сферичну наночастинку радіусом  $a$ , яка містить у своєму об'ємі напівпровідниковий (або діелектричний) матеріал з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ , оточену діелектричною матрицею з діелектричною проникністю  $\epsilon_1$ . Вважатимемо, що відносна діелектрична проникність  $\epsilon = \epsilon_2 / \epsilon_1 \gg 1$ . В об'ємі наночастинки рухаються дірка  $h$  з ефективною масою  $m_h$  і електрон  $e$  з ефективною масою  $m_e$ , які знаходяться на відстанях  $r_h$  та  $r_e$  від центру наночастинки. Припустимо, що валентна зона у наночастиці має параболічну форму, а на сферичній поверхні поділу (наночастинка – діелектрична матриця) існує нескінченно високий потенціальний бар'єр. Характерними розмірами у цій задачі є:  $a_e = \epsilon_2 \hbar^2 / m_e e^2$ ;

$a_p = \epsilon_2 \hbar^2 / m_p e^2$  та  $a_{ex} = \epsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2$  – борівські радіуси електрона, дірки та екситона, відповідно.

Вважається, що всі характерні розміри:  $a, a_e, a_h, a_{ex} \gg a_0$ , де  $a_0$  – міжатомна відстань, що дозволяє розглядати рух електрона і дірки у наночастинці у наближенні ефективної маси.

Як видно з рис. 1.7, енергію поляризаційної взаємодії  $U(r_e, r_h, a)$  електрона і дірки зі сферичною поверхнею поділу (наночастинка – діелектрична матриця) за відносної діелектричної проникності  $\epsilon \gg 1$  можна представити у вигляді алгебраїчної суми енергій взаємодії дірки і електрона зі своїми (енергія «самодії»)  $V_{hh'}(\mathbf{r}_h, a)$ ,  $V_{ee'}(\mathbf{r}_e, a)$  і «чужими»  $V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$ ,  $V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$  зображеннями, відповідно [25]:

$$U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) = V_{hh'}(\mathbf{r}_h, a) + V_{ee'}(\mathbf{r}_e, a) + V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) + V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a), \quad (1.24)$$

де

$$V_{hh'}(\mathbf{r}_h, a) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_2} \left( \frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \epsilon \right); \quad (1.25)$$

$$V_{ee'}(\mathbf{r}_e, a) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_2} \left( \frac{a^2}{a^2 - r_e^2} + \epsilon \right); \quad (1.26)$$

$$V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) = V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) = -\frac{e^2\beta}{8\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{r_e r_h}{a}\right)^2 - 2r_e r_h \cos\theta + a^2}}. \quad (1.27)$$

Тут  $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$  – радіус-вектори, що визначають положення електрона  $e$  і дірки  $h$  відносно центру наночастинки з радіусом  $a$ ;  $e' = (a/r_e)e$  і  $h' = (a/r_h)h$  – заряди зображень, розташованих на відстанях  $r'_e = a^2/r_e$  і  $r'_h = a^2/r_h$  від центру наночастинки, що являють собою точкові заряди зображення електрона і дірки у навколишньому середовищі, відповідно.

У виразі (1.27) параметр  $\beta$  визначається, як

$$\beta = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}, \quad (1.28)$$

а кут  $\theta$  є кутом між векторами  $\mathbf{r}_e$  і  $\mathbf{r}_h$ .

Гамільтоніан екситона, який рухається у наночастинці, має вигляд [23, 26, 27]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h + \Delta E_g + U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a) + \\ & + V_{eh}(r_e, r_h) + V_e(r_e, a) + V_h(r_h, a), \end{aligned} \quad (1.29)$$

де перші два члени є операторами кінетичної енергії електрона і дірки;  $\Delta E_g$  – ширина забороненої зони в об'ємному матеріалі з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ , а енергія кулонівської взаємодії між електроном і діркою описується виразом

$$V_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}. \quad (1.30)$$

У виразі (1.29) потенціали

$$V_e(\mathbf{r}_e, a) = V_h(\mathbf{r}_h, a) = \begin{cases} 0, & r_e, r_h \leq a, \\ \infty, & r_e, r_h > a \end{cases} \quad (1.31)$$

описують рух електрона і дірки в об'ємі наночастинки за допомогою моделі нескінченно глибокої ями.

При виконанні умови

$$a_h \leq a \leq a_e \approx a_{ex} \quad (1.32)$$

можна використовувати адіабатичне наближення (у якому ефективна маса дірки значно перевищує ефективну масу електрона  $m_e/m_h \ll 1$ ). При цьому, зважаючи на слабку рухливість дірки, кінетична енергія електрона у наночастинці буде домінуючою величиною в (1.31):

$$T_{n_e, l_e=0}^e(a) = \frac{\pi^2 n_e^2}{(a/a_{ex})^2}. \quad (1.33)$$

Використовуючи перший порядок теорії збурень, можна отримати енергію зв'язку екситона радіусу  $a$  в основному стані ( $n_e = 1, l_e = 0; n_h = 0, l_h = 0$ , де  $n_e, l_e, n_h$  і  $l_h$  – головне і орбітальне квантові числа електрона і дірки):

$$E_{ex}^{1,0;0,0}(a, \epsilon) = \bar{V}_{eh}^{-1,0;0,0}(a) + \left[ \bar{V}_{eh}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon) + \bar{V}_{he}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon) \right]. \quad (1.34)$$

Середні значення енергії кулонівської взаємодії електрона з діркою  $\bar{V}_{eh}^{-1,0;0,0}(a)$ , а також енергії взаємодії електрона і дірки з «чужими» зображеннями  $\bar{V}_{eh'}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon)$  і  $\bar{V}_{he'}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon)$ , отримані усередненням енергій з (1.29) і (1.31), для потенціальної ями нескінченної глибини набувають вигляду:

$$\bar{V}_{eh}^{-1,0;0,0}(a) = - \left[ \frac{2}{S} \left( \ln 2\pi + j - \text{Ci}(2\pi) - \frac{3}{2} \omega(S, n_e = 1) \right) \right] \text{Ry}_{ex}, \quad (1.35)$$

$$\omega(S, n_e = 1) = \frac{2}{S^{\frac{3}{2}}} \left( 1 + \frac{2}{3} \pi^2 \right) \sqrt{\frac{\mu}{m_h}}, \quad (1.36)$$

$$\bar{V}_{eh'}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon) + \bar{V}_{he'}^{-1,0;0,0}(a, \epsilon) = - \frac{2\beta}{S} \text{Ry}_{ex}, \quad (1.37)$$

де енергія зв'язку екситона

$$E_{ex}^0 = \text{Ry}_{ex} = \frac{\mu}{m_e} \frac{\text{Ry}_0}{\epsilon_2^2} \quad (1.38)$$

у необмеженому об'ємному матеріалі з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ ;  $S = a/a_{ex}$ ;  $\text{Ci}(x)$  – інтегральний косинус;  $j = 0,577$  – стала Ейлера.



Згідно (1.34) – (1.38), ефект підсилення енергії зв'язку екситона  $E_{ex}^{1,0;0,0}(a, \epsilon)$  у наночастинці, розміщеній у діелектричному середовищі, визначається двома факторами:

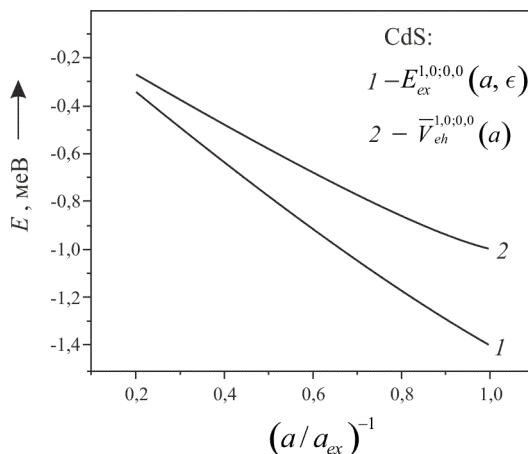
а) перенормуванням енергії кулонівської взаємодії електрона з діркою  $\bar{V}_{eh}^{1,0;0,0}(a)$ , пов'язаним із чисто просторовим обмеженням області квантування у наночастинці, оскільки, починаючи з радіусу  $a = 30$  нм, енергія зв'язку основного стану екситона майже на два порядки перевищує енергію зв'язку екситона в об'ємних кристалічних середовищах;

б) істотним збільшенням енергії кулонівської взаємодії електрона і дірки, за рахунок включення механізму взаємодії електрона і дірки з «чужими» зображеннями  $\bar{V}_{eh'}^{1,0;0,0}(a, \epsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;0,0}(a, \epsilon)$ , що виникають на сферичній поверхні поділу наночастинка – діелектрична матриця.

У взаємодії між електроном і діркою, які рухаються в об'ємі наночастинки з радіусом  $a$ , що задовольняє співвідношенню (1.32) і який можна порівняти з борівським радіусом цих квазічастинок, істотний внесок дає поляризаційна взаємодія цих частинок, яка описується взаємодією електрона і дірки з «чужими» зображеннями. При цьому поляризаційна взаємодія (1.27) залежить не лише від діелектричної проникності матеріалу наночастинки  $\epsilon_2$ , а і від діелектричної проникності матриці  $\epsilon_1$ , в яку занурена ця наночастинка. Ця залежність пов'язана з проникненням створюваного частинками електричного поля за поверхню наночастинки в область матриці. Якщо діелектрична проникність матриці  $\epsilon_1$  значно менша, ніж діелектрична проникність наночастинки  $\epsilon_2$ , то взаємодія між електроном і діркою виявляється значно сильнішою, ніж просто в необмеженому середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ . Цей ефект отримав назву «діелектричного підсилення». Остання обставина зумовлена тим, що у цьому випадку помітну роль відіграє електричне поле, створюване квазічастинками у матриці.

На рис. 1.8 наведено розрахункові залежності енергії зв'язку екситона та енергії кулонівської взаємодії електрона і дірки у наночастинці CdS, вирощеній у матриці з боросилікатного скла. Як ви-

дно, найбільша енергія зв'язку екситона  $E_{ex}^{1,0;0,0}(a, \epsilon) = 0,14$  еВ спостерігається у наночастинці з радіусом  $a = a_{ex} = 2,5$  нм. При цьому енергія зв'язку екситона в об'ємному напівпровіднику CdS складає  $E_{ex}^0 = 31$  меВ. Таким чином, енергія зв'язку екситона у наночастинці, розміщеній у діелектричній матриці, виявляється істотно вищою за енергію екситонів у масивному монокристалі.



**Рис. 1.8.** Залежність енергії зв'язку екситона (1) та енергії кулонівської взаємодії (2) у наночастинці з CdS від приведенного радіусу  $(a/a_{ex})^{-1}$  наночастинки, розміщеної в матриці з боросілікатного скла ( $a_{ex} = 2,5$  нм) [25]

Основний внесок в енергію зв'язку екситона дає середнє значення енергії кулонівської взаємодії  $\bar{V}_{ex}^{1,0;0,0}(a)$  між електроном і діркою. Середнє значення енергії взаємодії електрона і дірки з «чужими» зображеннями  $\bar{V}_{eh'}^{1,0;0,0}(a, \epsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;0,0}(a, \epsilon)$  дає менший, але істотний внесок, в енергію зв'язку екситону.

У моделі квазіатомної нанорозмірної гетероструктури [28, 29], що складається зі сферичного ядра радіусом  $a$  з діелектричною проникністю  $\epsilon_2$ , в об'ємі якої міститься напівпровідниковий або діе-

лектричний матеріал, селективно легований донорами, оточеного бездомішковою напівпровідниковою (або діелектричною) матрицею з діелектричною проникністю  $\epsilon_1$  (з шириною забороненої зони меншою, ніж ширина забороненої зони матеріалу наночастинки), електрони донорів стікають в матрицю. При цьому в ядрі виникає позитивний заряд, що визначається кількістю донорів  $N_d$  (при цьому важкі дірки, ефективна маса яких набагато більша ефективної маси електронів, залишаються в об'ємі наночастинки). У такій наноструктурі найнижчий електронний рівень розташований у матриці, а найнижчий дірковий рівень знаходиться в об'ємі наночастинки. Великий зсув валентної зони (близько 0,7 eV) викликає локалізацію дірок в об'ємі наночастинки. Великий зсув зони провідності (близько 0,4 eV) є потенціальним бар'єром для електронів (електрони при цьому рухаються в матриці і не проникають в об'єм наночастинки) [30].

Оскільки діелектрична проникність  $\epsilon_2$  матеріалу наночастинки, яка містить у своєму об'ємі напівпровідник (або діелектрик, зокрема, оксид алюмінію), набагато перевищує діелектричну проникність  $\epsilon_1$  матриці оточуючого середовища, то енергія поляризаційної взаємодії електрона з поверхнею поділу (наночастинка – матриця) викликає локалізацію електрона у поляризаційній ямі поблизу зовнішньої поверхні наночастинки [31, 32]. Це зумовлює ймовірність стікання електрона з об'єму наночастинки в матрицю і його локалізацію у поляризаційній ямі поблизу зовнішньої поверхні наночастинки. При цьому дірка продовжує рухатися в об'ємі наночастинки [33].

Внаслідок того, що на сферичній поверхні поділу (наночастинка – матриця) існує нескінченно високий потенціальний бар'єр, дірка  $h$  не може вийти з об'єму, а електрон  $e$  не може проникнути всередину наночастинки [28, 29]. Це може призводити до значного збільшення часу життя екситонних станів.

Особливий інтерес представляє локалізація носіїв заряду у наноструктурах на макронеоднорідностях, які у низці випадків можна розглядати як діелектричні наночастинки, занурені у середовище з іншою діелектричною проникністю. Утворення таких мак-

ронеоднорідностей, зумовлене, зокрема, легуванням, флуктуаціями складу, умовами вирощування багатокомпонентних кристалів, відіграє особливу роль в нанофізиці і нанохімії, де утворення «штучних атомів» (а також макрокластерних атомів) супроводжується виникненням в електронних спектрах акцепторних рівнів, природа яких у більшості випадків невідома і різким падінням рухливості носіїв зарядів. Експериментальні дослідження [34] локалізації носіїв заряду і екситонів великого радіусу в ізоелектронних твердих розчинах  $A^{II}B^{VI}$  показали, що у твердих розчинах  $ZnSe_{1-x}Se_x$ ,  $CdS_{1-x}Se_x$  на макроскопічних кластерах із атомів (які можна розглядати як «штучні атоми»), що утворюють вузькозонну компоненту розчину, виникають зв'язані стани дірки.

З описаних вище моделей «штучних атомів» випливає, що вони мають здатність приєднувати на свої електронні орбіталі  $N$  електронів (де  $N$  може змінюватися від одного до декількох десятків). Це означає, що подібні «надатоми» будуть  $N$ -валентними. Вказаний ефект викликає високу фізичну і хімічну активність і відкриває нові можливості «штучних атомів», пов'язані з виникненням нових оптичних властивостей, появою у них сильних окисних здібностей, можливістю істотного збільшення інтенсивності протікання фотохімічних реакцій у процесі каталізу і абсорбції, а також з їх здатністю утворювати безліч нових хімічних сполук з унікальними властивостями (зокрема, квазімолекул і квазікристалів (квазіодномірних і квазідвомірних)).

#### **§ 1.4. Оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів**

У напівпровідникових нанокластерах (аж до декількох атомів у кластері), як і для масивних матеріалів, існує енергетична щілина між валентною зоною й зоною провідності. У напівпровідниках збудження світлом кристалу або кластеру прийнято розглядати в рамках збудження екситону, що являє собою слабо зв'язану пару «електрон – дірка». Область делокалізації екситона може значно перевищувати період кристалічної ґратки масивного тіла. У випадку нанокластеру розмір екситона порівняний із розміром кластеру або перевищує його, що мовою довжини хвилі носіїв (електрона

або дірки) означає квантове обмеження. Для макроскопічного кристалу борівський радіус екситона дорівнює  $r_{ex} \sim n^2 \hbar^2 \epsilon_m / \mu e^2$ , де  $\mu$  – зведена маса екситона,  $\mu = m_n m_p / (m_n + m_p)$ ;  $m_n$ ,  $m_p$  – ефективні маси електрона й дірки відповідно;  $n = 1, 2, 3, \dots$ . За оцінками,  $r_{ex}$  змінюється від 0,7 нм для масивного CuCl до 10 нм для GaAs, що зумовлює квантові обмеження для кластерів, менших за 10 нм. Енергетичну залежність щілини між валентною зоною й зоною провідності від розміру кластера з урахуванням квантового обмеження можна оцінити зі співвідношення невизначеності імпульсу електрона (або дірки) та його координати  $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$ . Тоді, приймаючи розмір кластера  $d = \Delta x$ , а енергію електрона  $E = \Delta p_x^2 / 2\mu$ , отримуємо  $E \geq \hbar^2 / 2\mu r^2$ . Отже, ширина забороненої зони має зростати зі зменшенням розміру нанокластера за законом  $\Delta E_g^{(1)} \sim r^{-2}$ . Оскільки енергія переходу зростає, то в оптичних спектрах поглинання й люмінесценції нанокластерів спостерігається блакитний зсув, який відрізняє ці спектри від спектрів масивних тіл. Розмір кластера впливає не лише на ширину забороненої зони, але й на кулонівську взаємодію між електроном і діркою:  $\Delta E_g^{(2)} \sim 1,78 e^2 / \epsilon_m r$ .

Загальний вираз для енергії екситонного зсуву складається із чотирьох членів:  $\Delta E = \Delta E_g + \Delta E_g^{(1)} - \Delta E_g^{(2)} - E_{Ry}$ , де  $\Delta E_g$  – ширина забороненої зони масивного напівпровідника;  $\Delta E_g^{(1)} = \hbar^2 n^2 / 2\mu r^2$  ( $n$  – цілі числа);  $E_{Ry} = 0,496 \mu e^4 / n^2 \hbar^2$  – енергія зв'язку електрона й дірки. Отже, від розміру кластера залежать другий і третій члени. Крім того, кулонівська взаємодія може помітно позначатися на оптичних характеристиках, коли на основі нанокластерів формується наноматеріал, властивості якого залежать від діелектричної проникності середовища.

Аналогічний зсув у високоенергетичну область зі зменшенням розміру кластера має спостерігатися й у спектрах люмінесценції, що виникає після рекомбінації генерованих випромінюванням

електрона й дірки. Ця енергія залежить від кулонівської взаємодії електрона й дірки:

$$E = E_{\min} - (\mathcal{D}_p - \mathcal{D}_n) + \frac{e^2}{\epsilon_m} \frac{1}{r_{np}}, \quad (1.39)$$

де  $E = hc/\lambda$ . Тут  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання люмінесценції,  $E_{\min}$  – мінімальна енергія, необхідна для збудження нанокластера;  $\mathcal{D}_p$ ,  $\mathcal{D}_n$  – глибина пасток дірки й електрона, відповідно;  $r_{np}$  – відстань між електроном і діркою. Вираз (1.39) свідчить також про залежність довжини хвилі випромінювання від діелектричної проникності середовища, тобто від матриці й компонування наноматеріалу.

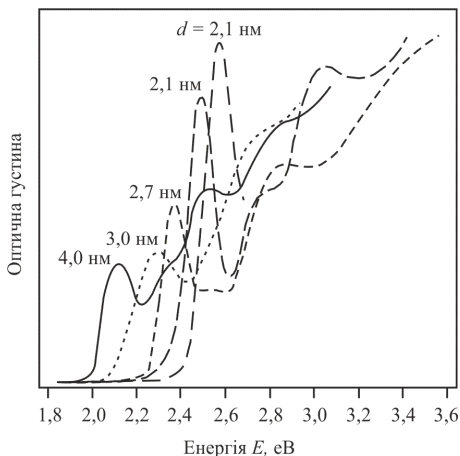
Ширина лінії поглинання й люмінесценції також залежить від розміру кластера, причому при зменшенні його розміру час релаксації електронного зсуву зростає внаслідок ослаблення електрон-фононної взаємодії, що є результатом зменшення кількості фононів у кластері. При цьому можна передбачити прискорення електронної релаксації завдяки розсіюванню електрона на поверхні кластера, причому частка цього розсіювання має зростати пропорційно відношенню площі поверхні кластера до його об'єму, тобто за законом  $r^{-1}$ . Час релаксації  $\tau$  можна визначити з наближеної формули

$$\frac{1}{\tau} = \frac{ar}{\tau_b} + \frac{bv_F}{r}, \quad (1.40)$$

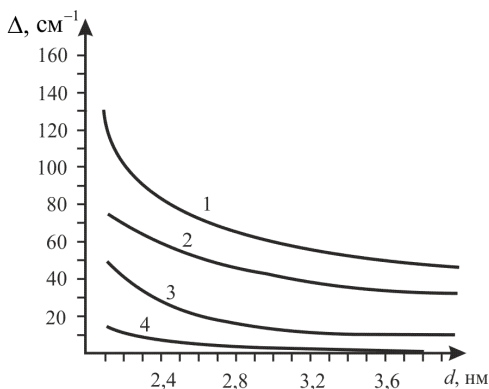
де  $a$ ,  $b$  – константи;  $\tau_b$  – час релаксації масивного матеріалу;  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі;  $a$  – ціле число.

Згідно формули (1.40), зменшення розмірів кластера спочатку призводить до збільшення часу релаксації, оскільки перший доданок, що враховує електрон-фононну взаємодію, домінує. Подальше зменшення розміру кластера вже супроводжується зменшенням часу релаксації (другий доданок).

Енергетичні зсуви в область більших енергій або уширення ліній поглинання чи люмінесценції зі зменшенням розмірів нанокластерів характерні для багатьох напівпровідників, зокрема. для халькогенідів металів, галогенідів металів, тощо.



**Рис. 1.9.** Спектри поглинання нанокластерів CdSe розміром 2,1...4 нм при  $T = 10$  К [2]



**Рис. 1.10.** Залежність сумарної ширини лінії поглинання  $\Delta$  від розміру  $d$  нанокластерів CdSe при 15 К для різних процесів: 1 – сумарна експериментальна ширина лінії; 2 – внесок, зумовлений пружним розсіюванням електронів на дефектах кристалічної ґратки, наприклад поверхні; 3 – внесок електрон-фононного розсіювання; 4 – внесок, зумовлений зміною часу життя екситона [17]

На рис. 1.9 показано спектри поглинання нанокластерів CdSe різних розмірів при  $T = 10$  К. Наведені залежності свідчать про те, що зі зменшенням розміру кластера смуга поглинання зміщується в

область більших енергій (спостерігається блакитний зсув). Цей зсув можна наближено описати залежністю  $r^{-2}$  і на нього мало впливає матриця. Найбільш чутливою до розмірів кластерів є ширина лінії поглинання за низьких температур (рис. 1.10). З рисунку видно, що найбільш істотний внесок у ширину лінії зумовлений пружним розсіюванням електронів на домішках і дефектах ґратки (рис. 1.10, крива 2). Цей внесок залежить від розміру наночастинок (точніше, від ефективної площі поверхні розсіювання, пропорційної відношенню  $S/V$ , де  $S$  – площа поверхні,  $V$  – об'єм наночастинки) і не залежать від температури. Другий внесок (крива 3) зумовлений зв'язуванням низькочастотних коливальних мод нанокристалу. Цей внесок сильно залежить від температури й викликає уширення лінії, яке лінійно зростає зі збільшенням температури. Фононне уширення, зумовлене зв'язуванням низькочастотних коливань, дає значний (до 20...35%) внесок у «гомогенну» ширину не лише за високих, але й за низьких температур. Третій внесок у ширину лінії (крива 4) найменший. Цей внесок зумовлений зміною часу життя екситона, яка помітно залежить від розміру наночастинки внаслідок захоплення екситона локалізованими поверхневими станами. Швидкість захоплення пропорційна відношенню площі поверхні частинки до її об'єму, тобто  $S/V$ .

### **§ 1.5. Оптичні властивості нанокompatитів ізольованими частинками 3**

Фрагментація речовини до наномасштабів призводить до появи у неї якісно нових фізичних властивостей. Найбільш яскравим прикладом кардинальної зміни властивостей речовини в умовах обмеження розмірів зразків є оптичні характеристики малих металевих частинок, які можуть дуже сильно відрізнятися від поведінки матеріалу, з якого вони складаються. Такі частинки здатні поглинати електромагнітне випромінювання в тих спектральних діапазонах, де макроскопічні зразки тієї ж самої речовини взагалі не поглинають. Саме ці особливості є причиною виникнення унікальної колірної гами у колоїдного срібла в рідинах або діелектричних матрицях за повної відсутності колірних відтінків у об'ємних матеріалів. Аналогічні властивості проявляються й у колоїдів золота та



низки інших благородних металів.

Подібні ефекти за участю малих частинок є об'єктом активних досліджень і знаходять численні застосування як в науці, так і в практиці.

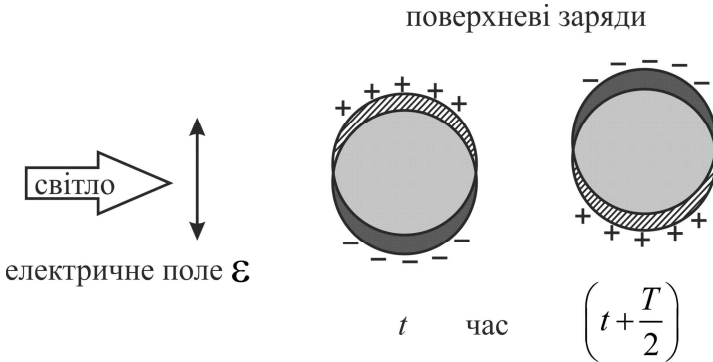
Серед великої різноманітності пристроїв, в основі яких можуть лежати унікальні оптичні властивості малих частинок, можна назвати оптичні фільтри, перемикачі, обмежувачі і пастки; спектрально- і поляризаційно-селективні плівкові матеріали для оптичного запису інформації, реверсивні фоточутливі стекла, мітки біомакромолекул. Ці властивості можуть використовуватися для підвищення чутливості спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, тощо [35, 36].

Оптичні характеристики нанорозмірних частинок досліджуються методами класичної спектроскопії [35, 37], тому у переважній більшості робіт, присвячених тому чи іншому методу отримання наночастинок та дослідженню їх фізичних властивостей, аналізуються перш за все спектри поглинання. Оптичні спектри несуть в собі інформацію про найважливіші фізичні характеристики золів, таких, наприклад, як розмір частинок, ступінь їх агрегації, товщина адсорбційного шару тощо. Ці спектри дозволяють стежити і за зміною електронної структури малих металевих частинок при переході від макроскопічних зразків до малих частинок.

***Оптичні резонанси малих металевих частинок. Поверхневі плазмони.*** Спектри поглинання малих металевих частинок у більшості випадків характеризуються важливою помітною особливістю – інтенсивною смугою, що лежить в УФ або видимому діапазоні спектру і яка відсутня у 3D-об'єктів.

Походження цієї смуги пов'язано з колективним рухом електронів частинки у полі електромагнітної хвилі, обмеженому поверхнею. Це виражається в появі поверхневого плазмонного резонансу. Природа плазмонного поглинання зумовлена тим, що під дією електричного поля падаючої електромагнітної хвилі електрони провідності у малій частинці зміщуються відносно позитивно зарядженого іонного остову (рис. 1.11). Цей зсув носить колективний характер, при якому рух електронів є узгодженим за фазою. Проте, колективним рух електронів стає лише за відсутності загасання – у

тому випадку, якщо середня довжина вільного пробігу електронів перевищує розмір частинки. Оскільки в електричному полі електрони провідності у малій частинці прагнуть сконцентруватися поблизу її поверхні, то така поверхнева хвиля електронної густини перерозподіляється з одного полюсу частинки на інший з частотою зовнішнього поля (рис. 1.11).



**Рис. 1.11.** Розподіл зарядів на поверхні малої металевої частинки в електричному полі світлової хвилі в різні моменти часу ( $T$  – період коливань) (за основу взята ілюстрація з [38])

Найбільш простою і фізично наочною моделлю, яка описує електродинамічні властивості суцільних середовищ, до яких відносяться і малі частинки (з розмірами набагато меншими за довжину хвилі випромінювання), є *модель Лорентца* [38].

У цій моделі середовище характеризується набором гармонічних осциляторів з масою  $m_j$  зарядом  $e_j$ , власною частотою ( $\omega_{0j} = \sqrt{K_j / m_j}$ ) і часом загасання коливань  $\tau_{0j}$ . Зміщення заряду кожного осцилятора з положення рівноваги під дією зовнішнього електричного поля  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}$  описується рівнянням

$$m_j \left( \frac{d^2 x_j}{dt^2} + \frac{1}{\tau_{0j}} \frac{dx_j}{dt} + \omega_{0j}^2 x_j \right) = e_j \mathbf{E}, \quad (1.41)$$

де  $m_j \frac{1}{\tau_{0j}} \frac{dx_j}{dt}$  – сила тертя,  $-m\omega_{0j}^2 x_j = -K_t x_j$  – сила пружності для окремого осцилятора,  $K_t$  – коефіцієнт пружності. Розв’язок цього рівняння для сталої величини зміщення заряду пропорційно величині напруженості зовнішнього поля  $\mathbf{E}$  і має вигляд

$$x_j = \frac{(e_j / m_j) \mathbf{E}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega / \tau_{0j}}. \quad (1.42)$$

Якщо відгук окремого осцилятора на монохроматичне змінне електричне поле відомий, то можна знайти оптичні постійні речовини, що представляє собою сукупність таких осциляторів. Оскільки кожний із них вносить у дипольний момент одиниці об’єму середовища (в її поляризацію)  $\mathcal{P}$  свій внесок  $p_j = ex$ , то при концентрації осциляторів  $j$ -го сорту  $N_{0j}$  маємо

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega / \tau_{0j}} \mathbf{E}, \quad (1.43)$$

тут  $\omega_{pj}^2 = N_{0j} e_j^2 / \epsilon_0 m_j$  – плазмонна частота. Введення цього терміна є доцільним відносно середовищ із вільними носіями зарядів ( $\omega_{0j} = 0$ ), таких як метали, плазма, електроліти, тощо.

Поле у середовищі, що описується вектором електричної індукції, визначається сумою падаючого поля  $\mathbf{E}$  і наведеної ним у середовищі поляризації  $\mathcal{P}$ :  $\mathcal{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathcal{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ . Тут  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $\chi$  – її лінійна електрична сприйнятливість. Відзначимо, що термін «сприйнятливість» застосовується до ансамблю осциляторів, поляризованих зовнішнім полем, і описує макроскопічну поляризацію середовища (поляризацію одиниці її об’єму), а термін «поляризованість» найчастіше застосовується до елементарних осциляторів.

Отже, діелектричну проникність даної системи гармонічних осциляторів можна подати у вигляді:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = 1 + \chi = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega / \tau_{0j}}. \quad (1.44)$$

Знак перед уявною частиною у формулі (1.44) відповідає наступному виразу для напруженості електричного поля плоскої монохроматичної хвилі, випромінюваної осцилятором, поверхня однакових фаз якої поширюється уздовж додатного напрямку осі  $z$ :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}$  ( $k$  – хвильове число).

Дійсна і уявна частини діелектричної проникності в (1.44) визначаються виразами (1.45)

$$\begin{aligned} \epsilon' = 1 + \chi' &= 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2 (\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \tau_{0j}^{-2} \omega^2}, \\ \epsilon'' = \chi'' &= \sum_j \frac{\omega_{pj}^2 \tau_{0j}^{-1} \omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \tau_{0j}^{-2} \omega^2}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Вираз (1.44) описує найбільш загальні особливості поширення електромагнітного випромінювання в речовині. Хвильовий вектор  $\mathbf{k} = \mathbf{n}[\mathcal{N}(\omega)\omega/c]$  визначає напрямок поширення електромагнітної хвилі (точніше, її фази) і з урахуванням (1.44) може бути як чисто дійсним (додатним або від'ємним), так і комплексним (у вищенаведеному виразі  $\mathcal{N}(\omega) \simeq \sqrt{\epsilon(\omega)} = \sqrt{1 + \chi(\omega)}$  – показник заломлення середовища,  $\mathbf{n}$  – одиничний вектор у напрямку поширення хвилі)<sup>1</sup>.

Для початку звернемо лише увагу на те, що наявність уявної частини у показника заломлення може бути зумовлена двома істотно різними фізичними механізмами. Уявна частина  $\mathcal{N}(\omega) \simeq \sqrt{\epsilon(\omega)}$

---

<sup>1</sup> Відзначимо, що дійсна частина показника заломлення визначає фазову швидкість, а, отже, довжину хвилі електромагнітного випромінювання на даній частоті. У той же час його уявна частина описує загасання випромінювання в середовищі.

може бути присутня як при комплексному значенні  $\epsilon(\omega)$ , так і при чисто дійсному значенні цієї величини, якщо  $\epsilon'(\omega)$  від'ємна. У першому випадку загасання в середовищі зумовлене релаксаційними процесами поблизу резонансу  $|\omega_{0j} - \omega| \approx 1/\tau_{0j}$  (вирази (1.43), (1.44)) і стає незначним при великих віддаленнях від резонансної частоти  $|\omega_{0j} - \omega| \gg 1/\tau_{0j}$ . Другий випадок найбільш наочно проявляється в середовищах з вільними носіями заряду, зокрема, у металах. У цьому випадку резонансна частота  $\omega_{0j}$  одного з видів осциляторів у виразах (1.43), (1.44) дорівнює нулю. У нехтуванні іншими резонансами за умови  $|\omega_{0j} - \omega|$  і  $\omega \gg 1/\tau_{0j}$  вираз для діелектричної проникності набуває вигляду

$$\epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2}. \quad (1.46)$$

З (1.46) видно, що  $\epsilon(\omega)$  стає від'ємним при  $\omega < \omega_{pj}$ , залишаючись суто дійсним. При цьому факт суто дійсного значення  $\epsilon(\omega)$  показує на відсутність поглинання, а суто уявне значення  $\mathcal{N}(\omega) \approx \sqrt{\epsilon(\omega)}$  означає відбивання електромагнітної хвилі від межі середовищ з  $\epsilon > 0$ ,  $\epsilon < 0$  і загасання його амплітуди у середовищі з  $\epsilon_m < 0$  (тут  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність навколишнього середовища). Цими ефектами зумовлена хороша відбивальна здатність металів у видимому та ІЧ-діапазонах спектру, а також прозорість тонких металевих плівок в УФ-діапазоні при  $\omega > \omega_p$ .

Відзначимо, що якщо розміри металевого макроскопічного зразка значно перевищують довжину вільного пробігу електронів, то зміна частоти падаючого випромінювання поблизу  $\omega_p$  не супроводжується резонансним зростанням поляризації, що наводиться на зразку, а призводить лише до відбивання випромінювання від межі поділу середовищ.

Інша ситуація спостерігається, якщо розміри частинки менші

за довжину вільного пробігу електронів. В результаті зсуву вільних електронів відносно іонного остову поблизу поверхні частинки виникає сила, яка прагне повернути електрони у рівноважний стан. Величина повертаючої сили зростає зі збільшенням зміщення  $i$ , в першому наближенні, пропорційна його величині. Поведінка такої частинки в полі хвилі стає подібною до поведінки класичного осцилятора.

Отже, якщо описувати колективний рух електронів у частинці під дією періодичної змушуючої сили в рамках осциляторної моделі Лорентца, приходимо до висновку про наявність власної, резонансної частоти ( $\omega_0 = \sqrt{K_t / m^*}$ ) таких колективних коливань електронів у частинці, яка визначається ефективною масою електронів і пружністю ( $K_t$ ) їх зв'язку з іонним остовом [38].

Як впливає з рівнянь (1.43), (1.44), наближення частоти зовнішнього поля  $\omega$  до власної частоти коливань електронів  $\omega_0$  в реальній частинці супроводжується резонансним підсиленням колективних коливань.

Відповідно до симетрії просторового розподілу заряду колективний резонансний рух електронів можна уявити у вигляді нескінченного набору окремих мод – диполів, квадруполів і мультиполів більш високих порядків. Опис колективного руху електронів у рамках квантово-механічного підходу приводить до поняття елементарних збуджень – плазмонів (у даному випадку дискретних квантів коливної енергії електронної плазми). Час життя плазмонів  $\tau_0$  не перевищує десятків фемтосекунд.

У загальному випадку існування меж поділу у неоднорідних середовищах, до яких, зокрема, відносяться і золі металів, сприяє появі поверхневої хвилі, яка виявляється локалізованою поблизу самої межі неоднорідності. Амплітуда цієї хвилі різко зменшується з віддаленням від межі поділу. Швидкості поширення поверхневих хвиль та їхні інші характеристики суттєво відрізняються від випадку об'ємних хвиль.

Не менш сильно відрізняються властивості об'ємних і поверхневих мод електромагнітних коливань. Відзначимо, що для металевої частинки, крім об'ємних плазмонів (високочастотних поздо-

вжніх коливань електронної плазми, збуджуваних в однорідному середовищі, в тому числі і макроскопічних зразках), для яких  $\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$  або  $\epsilon(\omega) = 0$ , існують поверхневі хвилі електронної густини, що не мають будь-якої певної поляризації. Їх поява визначається умовами, які виконуються тільки поблизу поверхні, що пов'язано з сильним загасанням колективних збуджень електронів у межах поверхневого шару частинки [37, 39, 40]:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0 \quad (1.47)$$

або

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \phi; \quad \Delta \phi = 0. \quad (1.48)$$

Тут  $\phi$  – гармонічна функція, яка є розв'язком рівняння Лапласа. Зокрема, розв'язок цього рівняння у сферичних координатах дає для потенціалів всередині  $\phi_1$  і зовні  $\phi_2$  частинки такі вирази, які з урахуванням скінченності  $\phi$  при  $r \rightarrow 0$  і  $r \rightarrow \infty$  мають вигляд:  $\phi_1 \propto r^l Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ ,  $\phi_2 \propto r^{-(l+1)} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ , де  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  – сферичні гармонічні функції [39].

З огляду на неперервність нормальних компонент вектора електричної індукції і враховуючи умову  $\phi_1(R) = \phi_2(R)$ , з розв'язку рівняння Лапласа у випадку сферичної частинки, що знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_m$ , отримаємо наступне рівняння

$$\epsilon(\omega_l) = -\frac{(l+1)}{l} \epsilon_m, \quad (1.49)$$

де  $\epsilon(\omega_l)$  – комплексна діелектрична проникність матеріалу металевої частинки; ціле число  $l$  визначає порядок коливальної моди при  $l=1$  напруженість поля  $\mathbf{E}$  однакова по всьому об'єму частинки, але зі збільшенням числа  $l$  хвилі швидко згасають як всередині, так і поза частинкою, локалізуючись поблизу її поверхні.

Саме вираз (1.49) містить у собі неявну залежність спектру частот колективних поверхневих мод для малої ( $2R \ll \lambda$ ) сферич-

ної частинки ( $R$  – радіус частинки). При цьому залежність  $\omega_l(l)$  задається виразом

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l+1}{l} \epsilon_m}}. \quad (1.50)$$

Тут  $\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m^*$  – *електронна плазмонна частота* вільних електронів, що визначає (без урахування внеску міжзонних переходів) спектральну межу прозорості середовища,  $n_e$ ,  $e$  і  $m^*$  – концентрація, заряд і ефективна маса електронів провідності (концентрація  $n_e$  є одним з параметрів, що відображає індивідуальні властивості матеріалу частинки). Зокрема, для срібла і золота значення довжин хвиль, які відповідають  $\omega_p$ , лежать у далекому УФ-діапазоні і складають  $\lambda_p^{\text{Ag}} = 138,6$  нм та  $\lambda_p^{\text{Au}} = 137,6$  нм, відповідно ( $n_e^{\text{Ag}} = 5,85 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> і  $n_e^{\text{Au}} = 5,9 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>).

Додамо, що наявність межі зразка, яка призводить до обмеження коливань плазми у тонких (з товщиною порядку довжини вільного пробігу електронів) металевих плівках, також призводить до появи поверхневих плазмонних резонансів.

Крім того, шорстку металеву поверхню також можна спрощено представити як сукупність малих металевих частинок, зокрема, у формі еліпсоїдів з випадковими розмірами (меншими за довжину хвилі світла), хаотично розподіленими на поверхні металу. У той же час розміри цих частинок повинні бути досить великими порівняно з міжатомними відстанями, щоб у них був вільний електронний газ у зоні провідності. Локалізовані коливання електронної густини таких еліпсоїдів мають осцилюючі дипольні моменти, які взаємодіють один з одним, утворюючи колективні моди. Завдяки цьому шорсткій металевій поверхні повинні мати максимуми оптичного поглинання, що відповідають збудженню поздовжніх і поперечних мод плазмонних коливань.

Іншою моделлю шорсткої металеві поверхні, яка призводить до появи додаткових оптичних резонансів, є представлення її у ви-



гляді суперпозиції великого набору регулярних синусоїдальних ґраток із різними амплітудами, орієнтаціями штрихів і відстані між сусідніми штрихами. Виникнення в такій системі додаткової смуги поглинання світла пояснюється збудженням будь-якої однієї фур'є-компоненти (яка характеризується вектором оберненої ґратки  $\mathbf{q}$ ) зв'язаної поверхневої хвилі колективних коливань електронної густини – у даному випадку поверхневих плазмонів – в умовах виконання закону збереження квазіімпульсу:  $k_t = K_{sp} + q$ , де  $k_t$  – тангенціальна складова хвильового вектора падаючої електромагнітної хвилі,  $K_{sp}$  – власний хвильовий вектор поверхневого плазмону [41, 42].

При падінні світла з вакууму на металеву поверхню дисперсійне рівняння поверхневого плазмону має вигляд [42, 43]

$$K_{sp}^2 = \left( \frac{\omega_{sp}}{c} \right)^2 \frac{\epsilon}{\epsilon + 1}, \quad (1.51)$$

де  $\omega_{sp}$  – частота поверхневого плазмону,  $\epsilon$  – діелектрична проникність металу. В області існування поверхневих плазмонів виконується умова  $\epsilon' < 0$ , тому при всіх кутах падіння  $|K_{sp}| > |k_t|$ . Звідси випливає важливий висновок: збудження поверхневих плазмонів пучком, що падає з вакууму (у загальному випадку з діелектричного середовища) на гладку поверхню металевого макроскопічного зразка, **неможливе** внаслідок неможливості виконання умови збереження квазіімпульсу.

Однак за наявності збурення поверхні металу регулярною ґраткою з певним вектором  $\mathbf{q}$ , або випадковою шорсткістю або складчатістю, що має фур'є-компоненту з вектором  $\mathbf{q}$ , умова квазіімпульсу задовольняється. Тому поверхневий плазмон може збуджуватися пучком, що є еквівалентним зростанню локального поля електромагнітної хвилі.

Вищеописаним пояснюється факт спостереження поверхневих плазмонів на регулярно модульованих металевих поверхнях. Зокрема, поверхневі плаزمони спостерігаються при відбиванні від

голографічних дифракційних ґраток з періодом порядку 200–800 нм і амплітудою 0–500 нм, на які наноситься тонкий шар срібла, що повторює профіль модуляції. Падаюча хвиля повинна бути поляризована перпендикулярно гребенню штриха ґратки (у цьому випадку товщина штриха наближається до довжини вільного пробігу електрона). При паралельній поляризації плазмон не збуджується.

В таких умовах плазмони виявляються у деяких металів шляхом спостереження гігантського комбінаційного розсіювання для адсорбованих на модульованій поверхні молекул, що стає можливим через зростання локального електромагнітного поля на частоті плазмону. Зокрема, крім золота та срібла такими металами є V, Cr, Ti, Ni, Co, Fe, Pd, для яких частоти поверхневих плазмонів лежать у ближньому УФ-діапазоні спектра (3-4 eV) [41]. Відзначимо, що перешкоджати збудженню поверхневих плазмонів може сильне міжзонне поглинання.

Отже, *поверхневими плазмонами* (або *поверхневими плазмонними резонансами*) у загальному випадку можна назвати поверхневі моди колективних коливань електронної плазми, які виникають у малих металевих частинках і тонких плівках [35, 37–39].

Частота найбільш сильних поверхневих дипольних коливань зарядів у малих сферичних частинках відповідає значенню  $l=1$  (так звана частота Фрьоліха), при цьому сам вираз набуває вигляду

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}}, \quad (1.52)$$

наближуючись до граничного значення при  $l \rightarrow \infty$

$$\omega_\infty = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_m}}. \quad (1.53)$$

Важливо підкреслити, що в області частот, де розташовані характерні для наночастинок смуги поглинання, звичайна діелектрична проникність металів, якою описуються властивості макроскопічних зразків, не відчуває ніяких резонансів, а виникнення самих смуг пов'язано з появою резонансів локального електричного поля світ-

лової хвилі всередині металевих частинок.

У явищах, пов'язаних із частковим проникненням світла у частинки, проявляється низка специфічних особливостей. Зокрема, якщо товщина поверхневого шару (близько 20–50 нм) порівняна з розміром частинки, то електромагнітна хвиля може викликати коливання всіх вільних електронів у частинці з частотою збуджуючого поля (при  $l = 1$  напруженість поля однакова в усьому об'ємі частинки). Якщо ж розмір частинки перевищує товщину поверхневого шару, то хвиля збудження локалізується в межах шару, причому цей ефект посилюється зі збільшенням значення  $l$ .

Відзначимо, що застосування моделі вільних електронів до малої частинки дає лише якісну картину, а частота Фрьоліха лише приблизно збігається з частотою максимального поглинання реальної частинки. Для отримання більш точних значень  $\omega_l$  у рівнянні (1.49) необхідно використовувати експериментальні значення  $\epsilon(\omega_l)$  [40]. У цьому випадку частота дипольних поверхневих плазмонів визначається виразом [37]

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_a(n_e)}{\sqrt{\epsilon_a + 2\epsilon_m}}, \quad (1.54)$$

де  $\omega_a(n_e)$ ,  $\epsilon_a$  – параметри, що характеризують матеріал частинок і враховують їх індивідуальні особливості.

Вплив навколишнього середовища з діелектричною проникністю  $\epsilon_m$  на  $\omega_{sp}$  досить великий: так, у випадку гідрозолів положенню поверхневого плазмону срібла відповідає  $\lambda_{sp} = 400 - 420$  нм, тоді як у випадку аерозолів або вакууму  $\lambda_{sp} \approx 360$  нм [38]. Така зміна зумовлена появою деполаризуючого поля, пов'язаного з поляризацією молекул навколишнього середовища поблизу поверхні частинки.

Наявність інтенсивної смуги поглинання у видимому діапазоні спектру, пов'язане зі збудженням поверхневих плазмонів, призводить до появи яскраво вираженого забарвлення золів не тільки благородних, але також і деяких лужноземельних і рідкісноземель-

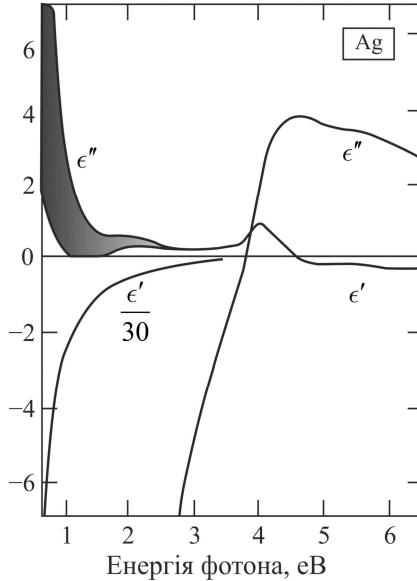
них металів. Проте, в тих типах металевих золів, в яких положення поверхневого плазмонного резонансу лежить в УФ-діапазоні (наприклад, у випадку алюмінію  $\lambda_{pl} \approx 83$  нм), його вплив на хід кривої поглинання у видимому діапазоні дуже малий.

Нехтуючі загасанням у малій сферичній частинці ( $\epsilon''(\omega_{sp})$ ) близьке до нуля (рис. 1.12), і враховуючи вираз (1.49), положення центру цієї смуги для моди нижчого порядку визначається умовою (рис. 1.12) [40, 43–45]

$$\epsilon'(\omega) + s\epsilon_m(\omega) \approx 0. \quad (1.55)$$

При цьому в  $\epsilon_m(\omega)$  також можна обмежитися лише дійсною частиною у випадку прозорого навколишнього середовища, а вираз (1.35) можна записати у вигляді  $\text{Re}[\epsilon(\omega) + s\epsilon_m(\omega)] \approx 0$ . Проте, при більш строгому підході умова виникнення поверхневого плазмону визначається мінімумом значення  $|\epsilon(\omega_{sp}) + s\epsilon_m(\omega_{sp})|$ , включаючи вклади уявних частин діелектричної проникності. Тут коефіцієнт  $s$  є фактором форми і дорівнює 1 у випадку плоскої поверхні (тонкої плоскої металевої плівки). У випадку малої сферичної частинки  $s = 2$  [38, 40]. Це рівняння впливає з умови неперервності нормальної складової вектора електричного зміщення (електричної індукції) на межі поділу електронного газу і діелектричного середовища ( $\mathcal{D}_e^n = \mathcal{D}_m^n$ , або  $\epsilon \mathcal{E}_e^n = \epsilon_m \mathcal{E}_m^n$ ).

Тоді можна стверджувати, що існують дипольні колективні коливання електронної плазми, що характеризуються такими значеннями енергії:  $\hbar\omega_p / \sqrt{3}$  (при  $s = 2$  і  $\epsilon_m = 1$  – див. вираз (1.52)), що відповідає поверхневому плазмону в малій сферичній частинці;  $\hbar\omega_p / \sqrt{2}$  (при  $s = 1$ ), яке відповідає поверхневим плазмонам у тонкій плівці (див. уточнення і поправки в [35]);  $\hbar\omega_p$  – відповідає об'ємному плазмону (відзначимо, що світлом цей тип коливань не збуджується [35], а характерні частоти  $\omega_p$  для більшості металів лежать у вакуумному УФ діапазоні спектру) [38].



**Рис. 1.12.** Спектральні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності срібла (адаптовано з [46])

Надалі обмежимося розглядом випадку збудження поверхневих плазмонів у малих сферичних частинках. Для таких частинок умова (1.55) є аналогом вимоги, за якої реалізується максимум поляризованості в узагальненому рівнянні Клаузіуса – Москотті для дисперсного середовища [37]

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}(\omega) - \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_{\text{eff}}(\omega) + 2\epsilon_m(\omega)} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0(\omega), \quad (1.56)$$

де  $\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = \epsilon'_{\text{eff}}(\omega) - i\epsilon''_{\text{eff}}(\omega)$  – ефективна діелектрична проникність золю,  $\epsilon_m(\omega)$  – діелектрична проникність дисперсійного (навколишнього) середовища,  $N$  та  $\alpha_0(\omega)$  – концентрація і поляризованість частинок, відповідно.

З ранніх досліджень оптичних властивостей золів металевих частинок необхідно відзначити теорію Максвелла-Гарнетта [37, 47]. У цій теорії розглядається поширення світла крізь діелектрич-

не середовище, що містить в об'ємі сукупність малих металевих сфер з лінійними розмірами порядку довжини хвилі світла. За допомогою формули Лоренц-Лорентца в [37, 47] показано, що така система еквівалентна середовищу з ефективним комплексним показником заломлення, вираженому через оптичні константи матеріалу металеві сфери. При цьому ефективну діелектричну проникність середовища  $\epsilon_{\text{eff}}$  можна отримати з виразу:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m} = \vartheta \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (1.57)$$

де  $\vartheta = 4\pi R^3 N / 3$  – об'ємна концентрація частинок,  $\epsilon$  – діелектрична проникність металу. Однак ця теорія не змогла пояснити всіх спостережуваних особливостей, зокрема, реальну висоту піку поглинання, хоча і добре передбачала його положення. Крім того, в даній моделі введено обмеження на максимальне значення об'ємної концентрації дисперсної фази ( $\vartheta < 0,4$ ).

Цей недолік було подолано у подальших роботах, в яких сформульовано так звану теорію ефективного середовища Бруггемана і Ландауера [37, 39]. Ця теорія справедлива і при більших значеннях концентрації включень і дозволяє описати властивості середовища, що є сумішшю двох речовин (суміші сферичних частинок з об'ємними концентраціями  $\vartheta_1, \vartheta_2$ ), які мають діелектричні проникності  $\epsilon_1$  і  $\epsilon_2$ . У припущенні рівності сумарних дипольних моментів від частинок кожної речовини в одиниці об'єму (в середньому) і протилежності їх за знаком, дана теорія приводить до співвідношення

$$\vartheta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{eff}}} + \vartheta_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1.58)$$

де  $\epsilon_{\text{eff}}$  – ефективна діелектрична проникність суміші. На відміну від роботи Максвелл-Гарнетт, теорія ефективного середовища не змогла пояснити появу резонансного піку поглинання у композитних середовищах. Це зумовлене нехтуванням близької взаємодії,

оскільки в цій теорії частинки вважаються такими, що межують не одна з одною, а з ефективним середовищем.

Уявлення про деякі теорії ефективного середовища можна отримати, наприклад, з робіт [37, 39, 48].

*Оптичні характеристики металів.* Як уже зазначалося раніше, найважливішою характеристикою, яка описує оптичні властивості золів металів, є діелектрична проникність матеріалу частинок. Для її опису широко використовується класичне наближення Друде-Лорентца [37–39], в якому середовище, так само як і в моделі Лоренца, характеризується набором осциляторів, що мають масу  $m_j$ , заряд  $e$ , власну частоту  $\omega_j$  і час релаксації  $\tau_j$ . Нехай в одиниці об'єму число осциляторів кожного сорту буде  $N_j$  при повному їх числі  $\sum_j N_j = N$ . Тоді, знаходячи з рівнянь руху зміщення  $x_j$  зарядів  $e$  під дією поля світлової хвилі, підставляючи сумарний дипольний момент, що виникає з співвідношення

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (1.59)$$

виділяючи і виносячи з-під знака суми член, що відповідає вільним електронам ( $\omega_k = 0$ ) у виразі (1.44), отримаємо

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_0} + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_j \frac{N_j e^2 / m_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega/\tau_j}. \quad (1.60)$$

Тут час релаксації  $\tau_0$  зумовлений зіткненнями вільних електронів один з одним, з іонами, фононами, дефектами кристалічної ґратки, тощо. ( $\tau_0^{-1}$  визначає частоту таких зіткнень). Оскільки у даному випадку розглядаються метали, то під плазмонною частотою  $\omega_p$  у подальшому розумітимемо електронну плазмонну частоту, що відповідає концентрації електронів  $n_e$ .

Як у металевій наночастинці, так і макроскопічному зразку взаємодіяти зі світлом можуть вільні й зв'язані електрони. Колективізовані електрони провідності, енергія яких знаходиться поблизу рівня Фермі, можуть переходити з одного енергетичного стану в

інший, взаємодіючи з фотонами дуже малих енергій, так що їх можна вважати майже вільними. Внесок вільних електронів у діелектричну проникність у формулі (1.60), як вже зазначалося, відповідає другому доданку з урахуванням того, що в об'ємі макроскопічного зразка повертаюча сила для них відсутня, а отже, і власна резонансна частота дорівнює нулю. Вплив вільних електронів полягає в тому, що їх періодичний рух в полі хвилі вносить у поляризацію середовища внесок  $p = ex$ . Якщо в одиниці об'єму міститься  $n_e$  вільних електронів, то повна поляризація, зумовлена їх сукупним внеском, дорівнює

$$\mathcal{P} = n_e p = \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\omega/\tau_0} \mathbf{E}.$$

Внесок зв'язаних електронів (які є осциляторами Лорентца внаслідок наявності у них пружною зв'язку) відповідає останньому доданку.

Теорія Друде нехтує внеском у діелектричну проникність макроскопічних зразків міжзонних переходів зв'язаних електронів, представлених у виразі (1.60) параметрами під знаком суми, і враховує рух лише вільних електронів. Критерієм застосовності наближення Друде є значна віддаленість резонансів, зумовлених міжзонними переходами від характерних частот досліджуваного діапазону. Тут доречно більш детально розглянути процеси поширення плоских монохроматичних електромагнітних хвиль у середовищі і навести вирази для діелектричної проникності металу з урахуванням релаксації, якою ми раніше нехтували. У такому випадку маємо

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega - i\omega/\tau_0}, \quad (1.61)$$

а дійсна і уявна частини мають вигляд

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_0^2}{1 + \omega^2 \tau_0^2}, \quad (1.62)$$



$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \tau_0}{\omega(1 + \omega^2 \tau_0^2)}. \quad (1.63)$$

Зокрема, в ГЧ-діапазоні, де  $\omega \tau_0 \gg 1$ :

$$\epsilon' \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.64)$$

$$\epsilon'' \approx \frac{\omega_p^2 / \tau_0}{\omega^3}. \quad (1.65)$$

У видимій і УФ-областях спектру поглинання світла може бути зумовлено не лише внутрішньозонними переходами вільних електронів, але також і міжзонними переходами як вільних, так і зв'язаних електронів.

На практиці для наближених оцінок вкладу міжзонних переходів формула Друде (1.61) перетворюється шляхом заміни одиниці на параметр  $\epsilon^\infty$ , дисперсією якого нехтують. Зокрема, для плазми електронів провідності металу, в якій відсутні зіткнення, вираз (1.64) записується у вигляді  $\epsilon' \approx \epsilon^\infty - \omega_p^2 / \omega^2$ , при цьому значення  $\epsilon^\infty = 4 \div 6$  для Ag,  $\epsilon^\infty = 8$  для Au,  $\epsilon^\infty = 10,6$  для Cu (для видимого діапазону спектра) [41].

*Оптичні константи металів і взаємодія світла з металевою поверхнею.* В рамках класичної електронної теорії для оптично ізо-тропних металів матеріальні рівняння мають вигляд

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon'(\omega) \mathbf{E}, \quad \mathbf{j} = \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (1.66)$$

де  $\sigma(\omega)$  – електрична провідність металу. Саме з наявністю електричної провідності і пов'язане поглинання світла в металах за рахунок, головним чином, збудження вихрових струмів і перетворення його енергії в джоулеву теплоту.

Для монохроматичних полів  $\partial \mathbf{D} / \partial t = i \omega \epsilon_0 \epsilon' \mathbf{E}$ , а рівняння Максвелла, що включає в себе густину струму провідності  $\mathbf{j}$ ,

$$\operatorname{rot} \mathcal{H} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} + \mathbf{j},$$

з урахуванням (1.66) перетворюється на  $\operatorname{rot} \mathcal{H} = (i \omega \epsilon_0 \epsilon' + \sigma) \mathcal{E}$ .

Якщо ввести величину

$$\epsilon = \epsilon' - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \equiv \epsilon' - i \epsilon'', \quad (1.67)$$

то рівняння Максвелла набудуть вигляду

$$\operatorname{rot} \mathcal{H} = i \omega \epsilon_0 \epsilon \mathcal{E}, \quad \operatorname{rot} \mathcal{E} = -i \omega \mu_0 \mathcal{H}. \quad (1.68)$$

Нагадаємо, що рівняння, що описують взаємодію випромінювання з середовищами, які не поглинають, можуть бути перенесені в оптику металів шляхом простої заміни дійсної величини  $\epsilon$  на комплексну.

Для опису оптичних властивостей металів, як зазначалося раніше, застосовується також і комплексний показник заломлення  $\mathcal{N}$

$$\mathcal{N}^2 = \epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (1.69)$$

(в нехтуванні намагнічуванням речовини,  $n_0 = \sqrt{\epsilon \mu} \approx \sqrt{\epsilon}$ , оскільки для більшості металів в оптичному діапазоні довжин хвиль магнітна проникність  $\mu$  близька до одиниці).

Вважаючи  $\mathcal{N} = \bar{n} - i \kappa$ , де  $\bar{n}$  і  $\kappa$  дійсні й істотно додатні, отримуємо вирази, що встановлюють взаємозв'язок між введеними параметрами:

$$\epsilon' = \bar{n}^2 - \kappa^2 \quad \epsilon'' = 2\bar{n}\kappa,$$

або

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}{2}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{-\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}{2}}. \quad (1.70)$$

Величини  $\bar{n}(\omega)$  і  $\kappa(\omega)$  називаються оптичними константами

металів. Інакше,  $\bar{n}$  і  $\kappa$  – головний показник заломлення і головний показник загасання, відповідно (див., наприклад, [49]).

Для випадку поширення в однорідному середовищі плоских монохроматичних хвиль з постійними амплітудами виконуються співвідношення [49, 50]

$$\mathbf{\mathcal{E}} = -\frac{1}{\epsilon\omega}[\mathbf{k} \cdot \mathbf{\mathcal{B}}], \quad \mathbf{\mathcal{B}} = \frac{1}{\omega}[\mathbf{k} \cdot \mathbf{\mathcal{E}}], \quad (1.71)$$

де хвильовий вектор  $\mathbf{k} = (\omega\mathcal{N}/c)\mathbf{n} = \mathbf{n}(k' - ik'')$ ,  $\mathbf{n}$  – одиничний вектор у напрямку поширення хвилі), а для квадрата хвильового числа маємо

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon = \frac{\omega^2}{c^2}(\epsilon' - i\epsilon''). \quad (1.72)$$

В оптично непрозорому середовищі хвильовий вектор завжди комплексний, а плоскі хвилі можуть бути неоднорідними внаслідок загасання. Покладемо

$$k = k' - ik'', \quad (1.73)$$

де  $k'$  і  $k''$  – дійсні вектори. Тоді наведене вище рівняння для електричної складової електромагнітної хвилі з урахуванням (1.73) можна переписати у вигляді  $\mathbf{\mathcal{E}} = \mathbf{\mathcal{E}}_0 e^{-k''r} e^{i(\omega t - k'r)}$ . З (1.72) випливають співвідношення, які збігаються з виразами

$$k'^2 - k''^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon', \quad 2k'k'' = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon''. \quad (1.74)$$

Як уже зазначалося, вектор  $k'$  визначає напрямок поширення заломленої хвилі, що відповідає куту  $\psi$  (при куті падіння  $\varphi$ ) ( $k' = 2\pi\bar{n}(\omega)/\lambda$ ), а вектор  $k''$  перпендикулярний поверхні поділу фаз і визначає напрямок зменшення амплітуди хвилі.  $k'' = \eta(\omega)/2 = (\omega/c)\kappa(\omega)$  де  $\eta(\omega)$  – показник ослаблення (поглинання), який також називають коефіцієнтом поглинання. Хоча, фактично, для металу це коефіцієнт загасання. Справа у тому, що ко-

ефіцієнт загасання зростає зі збільшенням електропровідності металу, а для енергії світлових хвиль, що поглинається металом, має місце зворотна залежність:  $W_A \propto \sigma^{-1/2}$ . Нагадаємо, що за допомогою  $\eta(\omega)$  описується зменшення інтенсивності електромагнітної хвилі при поширенні в середовищі:  $e^{-\eta z} = I(z)/I_0(z=0)$  (закон Бугера). Щоб уникнути термінологічної плутанини термін «коефіцієнт поглинання» у подальшому використовуватимемо в його класичному визначенні, як відношення потоку енергії, поглиненої даними тілом, до потоку енергії що падає на це тіло.

Таким чином, комплексне хвильове число може бути записано ще в одній формі

$$k(\omega) = \frac{2\pi\bar{n}(\omega)}{\lambda} - i\frac{\eta(\omega)}{2}. \quad (1.75)$$

Співвідношення

$$\bar{n}_\varphi = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \quad (1.76)$$

називається дійсним показником заломлення матеріалу, який визначає швидкість поширення хвилі і вимірюється в експерименті.

Оскільки проекція  $k'_x$  на поверхню поділу фаз дорівнює  $k'_x = k' \sin \psi$  (вісь  $Ox$  лежить уздовж поверхні поділу), то з умови  $k_{1x} = k'_{1x} = k_x$  випливає, що

$$k' = k_1 \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{\omega}{c} \bar{n}_\varphi, \quad (1.77)$$

чим визначається зв'язок між хвильовим числом і показником заломлення середовища ( $k_1$  – хвильове число відбитої хвилі).

Введемо за допомогою співвідношення

$$k'' = \frac{\omega}{c} \kappa_\varphi, \quad (1.78)$$

іншу додатну величину, яку називають показником загасання матеріалу. Його сенс встановлюється виразом  $h_\varphi = \lambda / 4\pi\kappa_\varphi$ ,  $h_\varphi$  – глибина проникнення світла у метал (глибина скін-шару). Так, для Au  $\kappa_\varphi = 2,82$ , тому на довжині  $\lambda = 0,5$  мкм отримуємо  $e^{\frac{\lambda}{4\pi\kappa_\varphi}} = 2,4 \cdot 10^{15}$ .

Це значення і показує величину ослаблення випромінювання в золоті на глибині 0.5 мкм. Зокрема, глибина проникнення світла, відповідна дворазовому ослабленню його інтенсивності, становить для срібла, золота, ртуті 24, 31, 255 нм (при енергії квантів 2 еВ) і 82, 27, 115 нм (при енергії квантів 4 еВ) [35]. Глибину проникнення світла в метал можна виразити через електричну провідність за допомогою співвідношення:  $h_\varphi = \sqrt{2/\mu_0\omega\sigma}$ .

У виразі (1.61) параметр  $\tau_0$  є середнім часом між зіткненнями вільних електронів і зміною напрямку їх руху. Тоді середня швидкість їх дрейфу в полі  $\mathcal{E}$  є  $v = \tau_0(e\mathcal{E}/m)$ . Вираз (1.66) для густини струму  $\mathbf{j}$  в полі  $\mathcal{E}$  можна отримати на основі іншого підходу, якщо покласти  $\mathbf{j} = Nev$ , тоді  $\sigma = Ne^2\tau_0/m$ . Вираз для діелектричної проникності (1.61) можна записати у вигляді

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_0} = 1 - \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0(1 + i\omega\tau_0)}. \quad (1.79)$$

Виразимо введені постійні – показник заломлення металу  $\bar{n}_\varphi$  і показник загасання  $\kappa_\varphi$  через оптичні константи металу  $\bar{n}$  і  $\kappa$  та кут падіння  $\varphi$ . Підставляючи вирази (1.77) і (1.78) в (1.74), отримаємо співвідношення

$$\bar{n}_\varphi^2 - \kappa_\varphi^2 = \epsilon', \quad 2\bar{n}_\varphi \kappa_\varphi \cos \psi = \epsilon'', \quad (1.80)$$

ліві частини яких не залежать від кута падіння  $\varphi$  і являють собою так звані інваріанти Кеттелера. Ці величини також можуть служити в якості оптичних характеристик матеріалів (замість  $n$  і  $\kappa$ ). Порівнюючи з (1.70), знаходимо

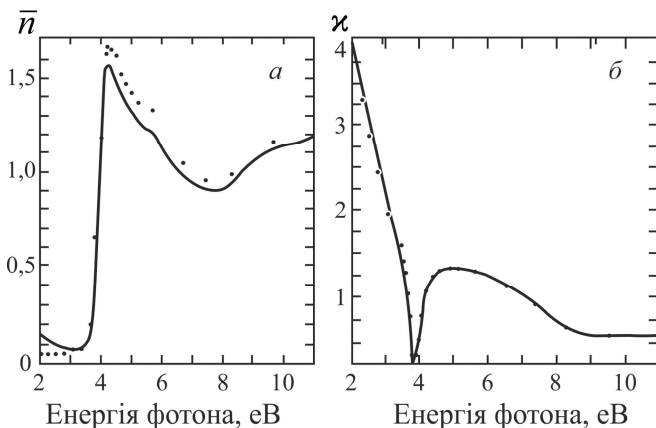
$$\bar{n}_\varphi^2 - \kappa_\varphi^2 = \bar{n}^2 - \kappa^2, \quad \bar{n}_\varphi \kappa_\varphi \cos \psi = \bar{n} \kappa. \quad (1.81)$$

Це головні рівняння поширення світлових хвиль у металевих і поглинаючих середовищах. Отже, при перпендикулярному падінні світла на поверхню металу ( $\varphi$  і  $\psi = 0$ )  $\bar{n}_\varphi(\omega) = \pm \bar{n}(\omega)$ , а  $\kappa_\varphi(\omega) = \pm \kappa(\omega)$  (тут необхідно взяти знак плюс, оскільки за визначенням  $\bar{n}_\varphi$  і  $\kappa_\varphi$  додатні).

Для оцінки відбивної здатності металу  $\mathcal{R}_r$  при нормальному падінні існує формула Бера [49], застосовна до сильно поглинаючих речовин. У загальному випадку маємо

$$\mathcal{R}_r = \frac{(\bar{n} - 1)^2 + \kappa^2}{(\bar{n} + 1)^2 + \kappa^2} = \frac{(\bar{n}^2 + \kappa^2 + 1) - 2\bar{n}}{(\bar{n}^2 + \kappa^2 + 1) + 2\bar{n}}. \quad (1.82)$$

Звідси випливає, що в тій області, де значення  $\bar{n}(\omega)$  істотно менші значення  $\kappa(\omega)$  (видимий та ІЧ-діапазон спектру для більшості металів),  $\mathcal{R}_r$  прагне до 1. Цим і визначається характерний для металів «металевий блиск» [46, 50]. Внаслідок того, що  $n(\omega)$  і  $\kappa(\omega)$  сильно змінюються у видимому діапазоні спектру, деякі метали мають здатність відбивати світло вибірково, наприклад, золото або мідь (червоний колір міді якраз і зумовлений її здатністю відбивати сильніше випромінювання довгохвильового діапазону). Така вибіркковість зумовлена впливом міжзонних переходів, що накладаються на певну частину видимого діапазону спектру. Наприклад, якщо смуга міжзонних переходів накладається на короткохвильову частину видимого діапазону, то колір металу виявляється жовтим (золото), а якщо на короткохвильову і центральну частину – то червоним (мідь). Відзначимо, що на колір металевих макроскопічних зразків не можуть впливати поверхневі плазмонні резонанси, оскільки на гладких металевих поверхнях макроскопічних зразків вони не збуджуються.



**Рис. 1.13.** Спектральні залежності: *a* – головного показника заломлення ( $\bar{n}$ ) і *б* – головного показника загасання  $\kappa$  срібла (ілюстрація з роботи [51])

З виразу (1.64) видно, що якщо  $\omega < \omega_p$ , то  $\epsilon'$  від'ємне, при цьому  $\kappa > 1$  (див. рис. 1.12, 1.13, а, б). Коливання вільних електронів в металі, викликані падаючим полем, є джерелом вторинних хвиль, які поширюються як всередину середовища, так і назустріч падаючому випромінюванню. Сенс від'ємного значення дійсної частини діелектричної проникності полягає в тому, що поле, що виникає в результаті коливань вільних електронів, знаходиться у протифазі зі збуджуючим полем. Це впливає з граничної умови рівності нулю тангенціальної складової напруженості електричного поля на поверхні ідеального провідника внаслідок направленості напруженості поля по нормалі до поверхні. Це означає, що поблизу поверхні металу коливання поля в падаючій і вторинній хвилях, інтерферуючи, повинні гасити одна одну. Іншими словами, падаюча і вторинна хвилі всередині середовища знаходяться у протифазі. Поверхня металу в цьому випадку виявляється в області вузла стоячої електромагнітної хвилі, утвореної падаючою і відбитою хвилями з однаковими амплітудами. Так, при нормальному падінні зсув фаз  $\Delta\varphi_0$  між падаючою і відбитою хвилями визначається співвідношенням  $\text{tg } \Delta\varphi_0 = 2\kappa / (1 - \bar{n}^2 - \kappa^2)$ . Звідси впливає що  $\text{tg } \Delta\varphi_0 \rightarrow 0$  при  $\bar{n} \ll \kappa$

та при великих значеннях  $k$ . Це відповідає зсуву фази, кратному  $\pi$  ( $\pm m\pi$  при  $m = 0, 1, 2, \dots$ ). Відбиваюча здатність у цьому випадку зростає.

Отже, *поглинання світла* у металі, яке визначається уявною частиною комплексного показника заломлення  $k$ , насправді є загасанням світлових хвиль внаслідок скін-ефекту з перевипромінюванням більшої частини потоку енергії в зворотньому напрямі у вигляді когерентних вторинних хвиль, випромінюваних електронами провідності. В таких умовах майже вся падаюча на межу розділу енергія відбивається в зовнішнє середовище. При цьому потік енергії у метал практично відсутній, а у товщі металу зазнає перетворення в джоулеву теплоту лише незначна частина енергії світла. Це і є справжнє поглинання, яке, у порівнянні з загасанням, вносить несуттєвий внесок в оптичну непрозорість металу.

Якщо ж  $\omega > \omega_p$ , а  $\epsilon$ , відповідно до виразу (1.62), набуває додатних значень,  $k$  не перевищує одиниці, то  $\mathcal{R}_s$  прагне до нуля. Для такого випромінювання метал стає прозорим, схожим на діелектрик, що реально і спостерігається у вакуумному УФ-діапазоні спектру в тонких металевих плівках.

Отже, наведений вище розгляд дозволяє на основі даних про оптичні константи металів оцінити значення частот плазмонних резонансів малих металевих частинок і побудувати якісну картину взаємодії випромінювання з середовищем, що містить такі частинки. Однак, дослідження поширення електромагнітної хвилі крізь сильно неоднорідні середовища, якими є, зокрема, золі металів, вимагає альтернативного підходу, заснованого на врахуванні дифракційних ефектів. Найбільш послідовно такий підхід реалізований в теорії Мі.

## § 1.6. Елементи теорії Мі

Оптичні властивості ізольованих наночастинок хоча і зазнають сильного впливу квантово-розмірних ефектів, досить задовільно відтворюються в рамках теорії Мі, яка розглядає властивості сферичних металевих частинок, що знаходяться в діелектричному середовищі, на основі класичної електродинаміки [35, 37, 52].

В роботі [52] Мі на основі електромагнітної теорії отримав



точний розв'язок задачі дифракції плоскої монохроматичної хвилі на однорідній ізотропній сфері довільного діаметру і складу, що знаходиться в однорідному середовищі, та розрахував перетин поглинання  $\sigma_{abs}$  і розсіювання  $\sigma_{sca}$ . Теорію Мі можна застосовувати і для опису оптичних властивостей ансамблю сферичних наночастинок за умови їх ідентичності, хаотичного розподілу та віддаленості одна від одної на відстань, більшу за довжину хвилі світла.

У загальному вигляді задача дифракції полягає у розв'язанні рівнянь Максвелла. В даному випадку ці рівняння описують поле, що виникає при падінні плоскої монохроматичної хвилі на сферичну поверхню, поблизу якої властивості середовища різко змінюються. Відгук частки описується за допомогою рівнянь Максвелла і відповідних граничних умов. Граничні умови являють собою вимогу неперервності тангенціальних складових векторів напруженості полів  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{H}$  на межі розділу середовищ. Ця вимога є законом збереження потоку енергії крізь поверхню частинки. У сферичній системі координат рівняння Максвелла разом з граничними умовами переходять в систему звичайних диференціальних рівнянь, розв'язки яких одержуються у вигляді нескінченних рядів [38, 53].

При розгляді розсіювання плоскої електромагнітної хвилі одиночною частинкою падаюче і розсіяне поля розкладаються у вигляді ряду за векторними сферичними хвильовими функціями (векторними гармоніками):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{inc}(r) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} RgM_{mn}(kr) + b_{mn} RgN_{mn}(kr)], \\ \mathbf{E}^{sca}(r) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} M_{mn}(kr) + q_{mn} N_{mn}(kr)], \quad (r > R). \end{aligned} \quad (1.83)$$

У векторних сферичних гармоніках  $M_{mn}$ ,  $N_{mn}$  (TE- і TM-моди), щоб задовольнити умову Зоммерфельда для розсіяної хвилі використовується сферична функція Ханкеля. Для падаючої хвилі  $RgM_{mn}$ ,  $RgN_{mn}$  можуть бути отримані з  $M_{mn}$ ,  $N_{mn}$  заміною сферичних функцій Ханкеля на сферичні функції Бесселя в силу обмеженості на початку координат.

Співвідношення між коефіцієнтами розсіяного і падаючого полів має вигляд

$$\begin{bmatrix} p \\ q \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}, \quad (1.84)$$

де  $\mathbf{T}$  є нескінченновимірною  $\mathbf{T}$ -матрицею. Для випадку однорідної ізотропної сферичної частинки  $\mathbf{T}$ -матриця діагональна, а її елементи (коефіцієнти  $M_i$ ) мають явний вигляд [38]. Знання коефіцієнтів розкладу розсіяної хвилі досить для того, щоб розрахувати повну систему оптичних характеристик, виміряних лінійним квадратичним фотоприймачем [38].

Відзначимо один з наслідків теорії  $M_i$ , що відноситься до поверхневих мод у малих сферичних частинках. Він полягає у тому, що для кінцевих значень діелектричної проникності матеріалу ( $|\epsilon(\omega)| < \infty$ ) і немагнітних ( $\mu \approx 1$ ) частинок при  $R \rightarrow 0$  амплітуди, що стоять перед  $N_{mn}$  ( $TE$ -моди), прагнуть до нескінченності за умови [38]

$$\epsilon_r(\omega_n) = -\frac{n+1}{n}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1.85)$$

де  $\epsilon(\omega_n)$  – відносна діелектрична проникність матеріалу частинки.

Стосовно малих металевих частинок, в рамках теорії  $M_i$  також виникає оптичний резонанс (резонанс  $M_i$ ), пов'язаний з колективним збудженням електронної плазми, який аналогічний плазмонному резонансу.

Відмітимо, що в даному підході, так само як і у моделі Фрьоліха, фізичні властивості самої частинки в явному вигляді не входять в рівняння теорії  $M_i$ ; передбачається, що ці властивості можуть бути описані за допомогою комплексної діелектричної проникності матеріалу частинки, що характеризує макроскопічні зразки. Однак, підвищення точності розрахунків вимагає певної модифікації оптичних констант макроскопічного зразку, що враховує розмірний ефект, внесок якого стає істотним при розмірах частинок, менших за 10-15 нм [37].

*Основні співвідношення.* Наведемо ряд корисних виразів, отриманих у дипольному наближенні в рамках як теорії  $M_i$ , так і

ряду інших моделей, які найбільш часто використовуються при виконанні елементарних оцінок.

Профіль смуги поглинання в області резонансу Мі для наночастинок має форму кривої Лоренца і характеризується положенням піку  $\omega_r$  та його шириною. Для частинок, з розміром набагато меншим довжини хвилі випромінювання, резонансна частота описується формулою [35, 36, 54]

$$\omega_r = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1 + \epsilon^\infty}}. \quad (1.86)$$

Тут  $\epsilon_m$  – дійсна частина діелектричної проникності навколишнього середовища, а  $\epsilon^\infty$  – добавка, яка враховує внесок міжзонних переходів в частинці.

Для дуже малих частинок (для яких ширина резонансу  $\Gamma_r = \tau_0^{-1} \sim v_F / R$ ) залежність положення резонансної частоти від радіусу частинки  $R$  (при нехтуванні внеском міжзонних переходів) можна оцінити за допомогою виразу [37, 39]

$$\omega_r = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2\epsilon_m + 1} - \frac{v_F^2}{R^2}}, \quad (1.87)$$

звідки видно її зменшення при відповідному зменшенні  $R$ . Однак, для частинок більшого розміру передбачувана теорією Мі залежність резонансної частоти від розміру часток виявляється протилежною:  $\omega_r$  зменшується зі збільшенням  $R$ . Тут  $v_F$  – швидкість Фермі.

У найбільш важливому з точки зору практичного застосування випадку збудження дипольних електричних коливань, для показника поглинання світла середовищем ( $\eta_l$ ), яке містить  $N$  сферичних частинок, теорія Мі при  $R \rightarrow 0$  дає вираз [37, 39]

$$\eta_l = N\sigma_{abs} = 18\pi\theta\epsilon_m^{\frac{3}{2}}\lambda^{-1} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2}, \quad (1.88)$$

де  $\sigma_{abs}$  – переріз поглинання. Використовуючи співвідношення (1.70) можна записати вираз (1.88) через оптичні константи.

Ефективну діелектричну проникність золю (композитного середовища) можна оцінити співвідношенням [55]

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + 3\vartheta\epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (1.89)$$

де  $\vartheta$  – об'ємна частина металу,  $\epsilon(\omega)$  – діелектрична проникність матеріалу частинки.

Загальною закономірністю перерахованих вище підходів до обчислення резонансної частоти поглинання малих частинок є виконання умови

$$\left| (\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2 \right| \rightarrow \min. \quad (1.90)$$

Формулу Мі (1.88) можна поширити на композити з частинками еліпсоїдальної форми. У цьому випадку показник поглинання світла  $\eta_l$  однаково орієнтованих уздовж осі  $j$   $N$  еліпсоїдів з поляризованістю уздовж цієї осі  $\alpha_i$  описується формулою Ганса [37, 39]

$$\begin{aligned} \eta_l &= N\sigma_{abs} = NV\omega\epsilon_m^{1/2}c^{-1} \text{Im}\alpha_j = \\ &= 2\pi\epsilon_m^{3/2}NV\lambda^{-1} \frac{\epsilon''}{\left[ \epsilon_m + f_j(\epsilon' - \epsilon_m) \right]^2 + \left[ f_j\epsilon'' \right]^2}, \end{aligned} \quad (1.91)$$

де  $f_j$  – геометричний фактор форми ( $4\pi f_j$  – деполяризуючий фактор по осі  $j$ ),  $f_1 + f_2 + f_3 = 1$ ,  $V$  – об'єм еліпсоїда. Для частинок зі змінною кривизною положення частоти поверхневого плазмону залежить від орієнтації частинки по відношенню до вектора електричного поля хвилі. Так, у випадку еліпсоїдів обертання частинки мають дві резонансні частоти, а у випадку тривісних еліпсоїдів – три резонансні частоти.

Оскільки сфера з об'ємом  $V = 4\pi R^3/3$  є окремим випадком

еліпсоїда, у якого  $f_1 = f_2 = f_3 = 1/3$ , а усереднена поляризованість  $\alpha_0 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ , то для неї справедливі наступні співвідношення [56]: для поляризованості

$$\alpha_0 = R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (1.92)$$

і для перерізу поглинання в разі збудження дипольних електричних коливань при  $R \rightarrow 0$  (при  $\sigma_{sca} \ll \sigma_{abs}$ ,  $\sigma_{ext} \simeq \sigma_{abs}$ )

$$\begin{aligned} \sigma_{abs} &= 6\pi\sqrt{\epsilon_m} \frac{V}{\lambda} \operatorname{Im} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} = \\ &= 4\pi\sqrt{\epsilon_m} k \operatorname{Re}(i\alpha_0) = 4\pi\sqrt{\epsilon_m} k \operatorname{Im} \alpha_0. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Тут  $k = \omega/c$ ; для показника поглинання – див. також формулу (1.88).

Переріз розсіювання описується виразом

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} R^6 \left(k\sqrt{\epsilon_m}\right)^4 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 = \frac{8\pi}{3} \left(k\sqrt{\epsilon_m}\right)^4 |\alpha_0|^2. \quad (1.94)$$

Показник ослаблення (екстинкції) інтенсивності плоскої хвилі з урахуванням розсіювання дорівнює  $\eta_{ext} = N(\sigma_{abs} + \sigma_{sca})$ . Переріз  $\sigma_{abs}$  враховує всі процеси дисипації енергії хвилі (перетворення її в інші види енергії). У загальному випадку переріз ослаблення  $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$ . При цьому справедливо співвідношення  $\operatorname{Im} \alpha_0(\omega) \geq (2/3)k^3 |\alpha_0|^2$ , яке є однією з версій так званої оптичної теореми (дане співвідношення є аналогом закону збереження енергії). У дипольному наближенні, нехтуючи внеском розсіювання, для поглинаючих частинок  $\sigma_{ext} \simeq 4\pi k \epsilon_m^{1/2} \operatorname{Im} \alpha_0$ .

З (1.92) і (1.61) випливає ще один вираз для поляризованості частинки

$$\alpha_0 = \alpha'_0 - i\alpha''_0 = R^3 \frac{\omega_{sp}^2}{\omega_{sp}^2 - \omega^2 - i\tau_0^{-1}\omega}. \quad (1.95)$$

Дійсна і уявна частини поляризованості частинки визначаються наступними виразами

$$\alpha'_0 = R^3 \frac{\omega_p^2 (\omega_{sp}^2 - \omega^2)}{(\omega_{sp}^2 - \omega^2)^2 + \tau_0^{-2} \omega^2},$$

$$\alpha''_0 = R^3 \frac{\omega_p^2 \tau_0^{-1} \omega}{(\omega_{sp}^2 - \omega^2)^2 + \tau_0^{-2} \omega^2}, \quad (1.96)$$

де  $\omega_{sp}$  – частота поверхневого плазмону або резонансу Мі.

Якщо сферична частинка з діелектричної проникністю  $\epsilon$  покрита оболонкою з іншої речовини з діелектричної проникністю  $\epsilon_a$ , то при  $\epsilon_m = 1$  її здатність до поляризації можна розрахувати за формулою [39, 56]

$$\alpha_0 = R_a^3 \frac{(\epsilon_a - 1)(\epsilon + 2\epsilon_a) + s^3(2\epsilon_a + 1)(\epsilon - \epsilon_a)}{(\epsilon_a + 2)(\epsilon + 2\epsilon_a) + s^3(2\epsilon_a - 2)(\epsilon - \epsilon_a)}, \quad (1.97)$$

де  $R_a$  – зовнішній радіус частинки, що включає у себе товщину оболонки,  $sR_a$  – радіус ядра частинки.

Ширина резонансу визначається співвідношенням [35, 36]

$$\Gamma_r = 2\epsilon''(\omega) \left[ \left( \frac{d\epsilon'}{d\omega} \right)^2 + \left( \frac{d\epsilon''}{d\omega} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (1.98)$$

Відповідно до теорії Мі, при зменшенні розміру частинок, починаючи з деякого (менше однієї десятої довжини хвилі випромінювання), положення і ширина смуги поглинання перестають залежати від розміру частинок. Однак, в реальних експериментах встановлено наявність сильного зсуву резонансу та уширення смуги зі зменшенням розмірів частинок. Відповідні теоретичні моделі

розглянуті в роботі [54].

Основний внесок у залежність положення піку від розмірів частинок вносять, зокрема, зміни середньої густини електронів в частинках, ефективної маси електронів, однак для типових значень цих величин розмірні поправки, як правило, занадто малі. Тому в [37, 54] було висловлено припущення, що для малих частинок істотну роль повинні грати зіткнення електронів з поверхнею частинок (як уже зазначалося, довжина вільного пробігу електронів в золоті складає близько 20 нм). Ця гіпотеза дозволила пояснити спектри відносно великих частинок (більше 5 нм для золота), але виявилася непридатною для частинок меншого розміру. Це пояснюється тим, що класичні уявлення про вільні електрони втрачають силу для малих частинок. У зв'язку з цим виникає необхідність урахування квантових розмірних ефектів. Однак, однозначно ідентифікувати прояви цих ефектів в оптичних властивостях малих частинок (за винятком розширення однорідного контуру поглинання при зменшенні розмірів частинок) до цих пір не вдалося, хоча квантово-розмірні ефекти і проявляються в інших властивостях [57, 58], зокрема, в зміні провідності окремих частинок [59, 60].

Для ширини смуги плазмонного поглинання наночастинок, яка описується континуальною моделлю [3, 21], існує вираз

$$\Gamma_0 = \Gamma_r + \frac{2\omega_r^2}{\omega^3} v_F \frac{A_k}{R} \sqrt{\left(\frac{d\epsilon'}{d\omega}\right)^2 + \left(\frac{d\epsilon''}{d\omega}\right)^2}, \quad (1.99)$$

де  $A_k$  – постійна (середнє значення близьке до одиниці),  $R$  – радіус частинки. Відповідна залежність ширини смуги поглинання від розмірів частинок експериментально підтверджена в роботі [61]. Значення постійної  $A_k$  залежить від природи оточуючого частинку середовища, а також від наявності та параметрів адсорбатів [62].

Зовнішнє середовище або адсорбовані молекули (донори або акцептори електронів) можуть помітно змінювати ефективну концентрацію електронів в частинці, що призводить до збудження резонансу і зміни ширини смуги. Крім такого статичного зсуву резонансу і зміни ширини смуги поглинання можливе проявлення і динамічних ефектів, пов'язаних з перенесенням електронів з поверхні

Фермі на прилеглі рівні адсорбованих молекул або навколишнього середовища. Зокрема, зростання густини електронів може пояснюватися її зміщенням від адсорбату до металу, а зростання коефіцієнта загасання плазмонів – збільшенням перерізу розсіювання електронів па дефектах поверхні, які захопили молекули адсорбату.

Відзначимо, що теорія Мі дозволяє за відповідної модифікації параметрів описати наявні експериментальні дані за спектрами поглинання неагрегованих золів (звичайно, за винятком області дуже малих частинок) [63], хоча теоретичний опис оптичних характеристик частинок в рамках даного підходу помітно відстає від експериментальних досліджень. Разом з тим, продовжується уточнення і узагальнення теорії Мі з метою виходу за раніше використані в ній наближення. Так, в роботі [35] запропонована узагальнена теорія Мі, яка дозволяє описувати властивості агрегатів довільного розміру. В теорії передбачається, що повне поле, що діє на дану частинку, є сумою зовнішнього поля і суми розсіяних полів від всіх інших частинок [64]. Застосування даної теорії при врахуванні перших двох моментів – дипольного і квадрупольного до розрахунку спектрів поглинання найпростіших агрегатів (Г-подібної і Т-подібної форми), що містять до десяти золотих частинок, дозволило отримати якісне узгодження з експериментом. Показано розширення спектра у процесі агрегації. Однак, кількісне узгодження виявилось недостатнім. Це могло бути пов'язано, зокрема, з обмеженням числа частинок і вибором форми агрегатів, оскільки практична реалізація методів узагальненої теорії Мі нашоується на істотні обчислювальні труднощі, пов'язані з обмеженими можливостями сучасних комп'ютерів.

### **§ 1.7. Фотонні нанокристали**

Отже, наноматеріали набувають нових властивостей, пов'язаних як із квантовим обмеженням довжини пробігу носіїв, так і з організацією нанокластерів у нанокристали. Пористий кремній – приклад появи в наноматеріалах нових оптичних властивостей, пов'язаних із квантовим обмеженням. Він являє собою матеріал, який складається з вигнутих кремнієвих ниток нанометрового діаметру. Для кристалічного кремнію радіаційні переходи між ва-



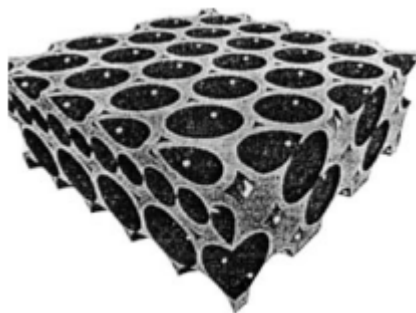
лентною зоною й зоною провідності формально заборонені. Переходи, однак, можливі лише за участю фононів, тому швидкість цих радіаційних переходів мала. Внаслідок цього кремній не використовують для генерації оптичних сигналів.

У пористому кремнії спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція, яку спочатку пов'язували з можливим порушенням правила відбору у наносистемі, що не задовольняє трансляційній симетрії. Квантові обмеження дійсно є основною причиною фотолюмінесценції за рахунок зміни співвідношення інтенсивностей радіаційних і нерадіаційних переходів. Інтенсивність радіаційних переходів дещо зростає, а інтенсивність нерадіаційних переходів значно зменшується. Зокрема, у пористому кремнії порівняно із кристалічним кремнієм, різко спадає ймовірність тричастинкових оже-процесів, пов'язаних із випусканням електронів внаслідок поглинання світлового випромінювання.

Фотонні кристали утворюються з нанокластерів, розміри яких порівняні з довжиною хвилі випромінювання, зокрема, для видимого діапазону спектру це сотні нанометрів. Внаслідок цього у таких наноструктурах спостерігаються дифракційні процеси й виконуються умови Брегга, подібно розсіюванню рентгенівських променів на атомній кристалічній ґратці, що, в свою чергу, призводить до когерентних ефектів при розсіюванні й поглинанні світла. При чому ці ефекти досить чутливі до енергії фотонів і напрямку їх поширення. Так, коефіцієнт відбивання фотонних кристалів періодично варіюється, що дозволяє змінювати оптичні властивості матеріалів. Одномірні наноструктури використовують як інтерференційні фільтри, проте великий інтерес являють тривимірні нанокристали, у яких були виявлені щілини у енергетичних спектрах, подібні забороненим зонам в енергетичних спектрах електронів у атомних кристалах. Внаслідок цього фотони з певними значеннями енергії не можуть проникати усередину кристалу й пружно відбиваються від нанокристалічного шару. Перераховані властивості фотонних кристалів дають можливість для створення наноматеріалів з певними оптичними властивостями.

Для синтезу фотонних кристалів із «фотонною» щілиною застосовують різноманітні прийоми. Один із них полягає у викорис-

танні властивості сфер субмікронного (у кілька сотень нанометрів) розміру утворювати гранецентровану ґратку. У результаті отримуємо синтетичний опал – наноматеріал, що включає монодисперсні сфери окису кремнію. Проте такий нанокристал має нестійку «фотонну» щілину, внаслідок низки недосконалостей, зокрема, різного роду дефектів і легко руйнується. Синтетичний опал також використовують в якості матриці для отримання напівпровідникового матеріалу, впровадженого в пори нанокристалічного опалу (рис. 1.14). Видалення матриці опалу дозволяє отримати нанокристалічний зворотний опал, у якому кремній містить упорядковану структуру порожнин.



**Рис. 1.14.** Переріз нанокристалу, утвореного після фільтрації кремнію (сіре поле) в структуру опалу [10]

Згідно з розрахунками, напівпровідник, що характеризується досить високим коефіцієнтом відбивання, матиме в структурі «фотонну» щілину. Що експериментально підтверджено для фотонного кристалу із кремнію.

Великий інтерес викликає створення фотонних кристалів, здатних до інтенсивного випускання світла (наприклад, кристали на основі GaAs, InP, GaP) або створенню упорядкованих порожнин на основі алмазної структури, яка за розрахунками, може мати більшу «фотонну» щілину й мало залежати від дефектів і розупорядкування напівпровідникових матеріалів.

## § 1.8. Оптичні властивості квантових ям

Оптичні властивості, пов'язані з міжзонними переходами у квантових ямах, відрізняються від відповідних характеристик об'ємних матеріалів, що пояснюється особливостями двовимірної оптичної густини й сильним електронним поглинанням у двовимірних системах [11, 15-20].

На рис. 1.15 наведена квантова яма (як у реальному просторі, так і в просторі хвильових векторів), у якій здійснюються міжзонні переходи з початкового стану у валентній зоні в кінцевий, розміщений у зоні провідності. Поглинання проявляється за більш високих енергій ніж у тримірних системах, оскільки різниця енергій між станами більша за ширину забороненої зони напівпровідника.

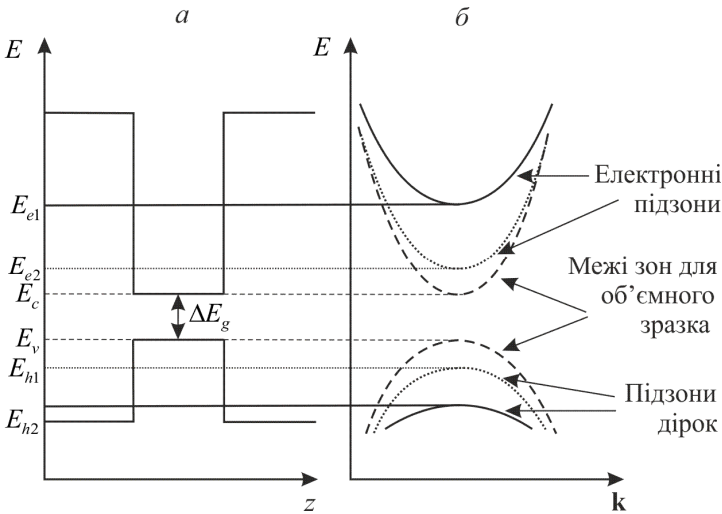


Рис. 1.15. Енергетична діаграма квантової ями: *a* – у реальному просторі; *б* – у просторі хвильових векторів  $\mathbf{k}$  [2]

Широко використовують двовимірну напівпровідникову структуру, в якій посередині розташовується плівка арсеніду галію GaAs нанометрової товщини. Із двох боків від плівки GaAs розташовуються шари напівпровідника, наприклад, алюмінату арсеніду галію  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , з більш широкою забороненою зоною. Так, при  $x = 0,3$  заборонена зона  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  близька до 2 eВ, у той час

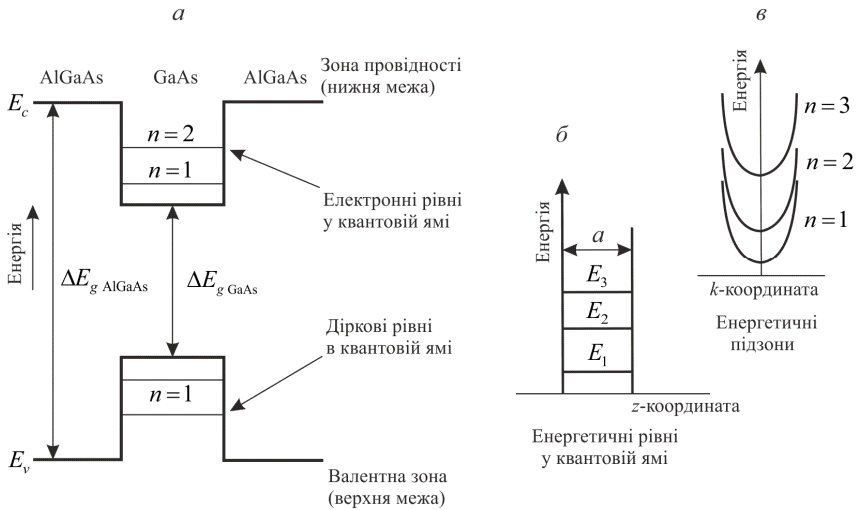
як в GaAs вона дорівнює 1,4 еВ. У результаті профіль потенціальної енергії близький за формою до прямокутного з висотою бар'єру 0,4 еВ для електронів і 0,2 еВ для дірок.

Крізь стінки ями рух носіїв заряду вздовж осі  $z$ , перпендикулярній ямі, неможливий, однак у двох інших напрямках – вздовж осей  $x$  та  $y$ , паралельним площині межі розділу, електрони залишаються вільними, а їх рух нічим не обмежений (рис. 1.16). З квантової механіки відомо, що хвильові функції та енергетичні рівні зв'язаних електронних станів визначаються формулами

$$\psi(z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n z}{a}; \quad (1.100)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_n^* a^2} n^2, \quad (1.101)$$

де  $n = 1, 2, \dots$ ;  $m_n^*$  – ефективна маса електрона при русі електрона уздовж осі  $Oz$ ;  $a$  – ширина потенціальної ями.



**Рис. 1.16.** Квантова яма в системі AlGaAs – GaAs – AlGaAs :  $a$  – потенціальна яма;  $б$  – енергетичні рівні;  $в$  – енергетичні підзони [17]

З рівняння (1.101) можна знайти кілька важливих характеристик поведінки системи. Очевидно, що квантові ефекти мають сильно проявлятися в структурах з малою шириною потенціальної ями, особливо в матеріалах, в яких ефективна маса електрона дуже мала. У наноструктурі GaAs  $m_n^* = 0,067m_e$  ( $m_e$  – маса вільного електрона).

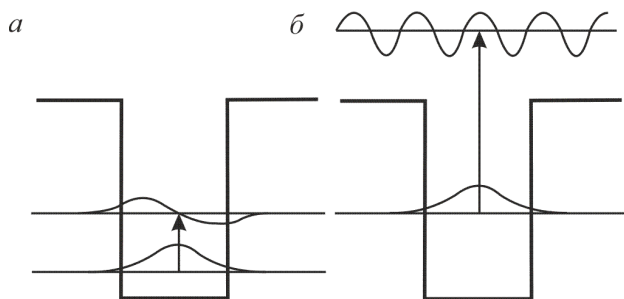
Квантові ефекти набагато легше спостерігати в системах, які відрізняються високою рухливістю електронів або великою довжиною їх вільного пробігу. Розмірні квантові ефекти набагато простіше спостерігати за низьких температур, оскільки середня теплова енергія носіїв заряду має величину порядку  $k_B T$ .

На рис. 1.16, б схематично показані дискретні значення  $E_n$  для руху електронів уздовж напрямку  $z$ , а на рис. 1.16, в наведені залежності  $E(\mathbf{k})$  для значень  $\mathbf{k}$  у площинах  $k_x, k_y$ . Для кожного фіксованого значення  $E_n$  значення  $E_1$  визначають так звані енергетичні підзони, зображені на рис. 1.16, в. Цікаво, що мінімальна енергія електронів  $E_1$  відмінна від нуля. Це значення  $E$  називають *нульовою енергією*.

Відомо, що багато фізичних властивостей матеріалів (такі як оптичне поглинання, перенесення зарядів, тощо) залежать одночасно від енергетичного спектру й від виду функції густини станів, яка визначає концентрацію електронів для кожного конкретного значення енергії. Для тривимірної електронної системи ця функція параболічного виду. У двовимірних системах ситуація кардинально змінюється, дозволених значення  $k_x, k_y$  мають повторюватися з періодом  $2\pi/L$  ( $L$  – розмір зразка).

Істотні відмінності між три- і двовимірними системами спостерігаються у випадку внутрішньозонних переходів. Випромінювання або поглинання фотонів для внутрішньозонних переходів схематично показано на рис. 1.17. «Вільні» носії у зоні провідності (або у валентній зоні) займають підзони, що відповідають рівням кожного електрона (або дірки), розташованого у даній ямі. Міжпідзонні переходи можливі лише між квантовими станами усередині однієї ями. А міжзонні переходи можливі між станами в квантових ямах і протяжними електронними станами, як показано на

рис. 1.17, б. Такі переходи у двовимірних системах можуть відбуватися і без участі фотонів, за рахунок електронів (або дірок) у локалізованих станах ям, а також між локалізованими станами і неперервним спектром. Більше того, у двовимірних системах такі переходи спеціально створюються для випромінювання світла (квантові каскадні лазери) або його ресстрації (інфрачервоні фотодетектори).



**Рис. 1.17.** Внутрішньозонні оптичні переходи у квантовій ямі: *a* – внутрішньозонні переходи; *б* – переходи між зв'язаними станами в ямі та протяжними станами

Поглинання проявляється за більш високих енергій, ніж ті, що характерні для тривимірних систем, оскільки різниця енергій між станами більша за ширину забороненої зони напівпровідника.

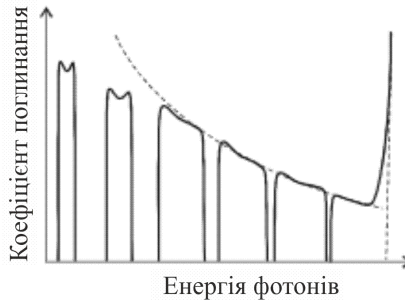
### § 1.9. Оптичні властивості надграток

Основні характеристики оптичних спектрів поглинання надграток пов'язані зі специфікою їх енергетичного спектру та специфікою залежності густини електронних станів від енергії. З огляду на це, взаємодія носіїв заряду зі світлом визначатиметься або їх переходами між квантовими станами всередині фіксованої мінізони, або переходами між квантовими станами різних мінізон у межах зони провідності або валентної зони (*внутрішньозонні переходи*), або ж переходами між мінізонами, що належать валентній зоні і зоні провідності (*міжзонні переходи*).

**Внутрішньозонні переходи.** Оптичні властивості надграток в області частот, менших за межу власного поглинання, різко анізотропні. Якщо електричне поле світлової хвилі орієнтоване перпен-

дикулярно осі надгратки, то воно прискорює носії у площині надгратки, де вони поводять себе подібно вільним. За такої поляризації світла має спостерігатися звичайне поглинання вільними носіями заряду.

Світло, поляризоване вздовж осі надгратки, може викликати електронні переходи між різними мінізонами. Завдяки цьому частотна залежність коефіцієнта поглинання являє собою низку смуг, всередині яких його значення значно перевищує поглинання вільними носіями. Залежність  $\eta(\omega)$  у діапазоні частот, що відповідають внутрішньозонним переходам, наведена на рис. 1.18.



**Рис. 1.18.** Енергетична залежність коефіцієнта поглинання для світла, поляризованого вздовж осі надгратки. Різке зростання  $\eta(\omega)$  в області високих частот пов'язане з межею власного поглинання. Штриховою лінією показано асимптотну залежність  $\eta(\omega) \sim \omega^{-3/2}$  [19]

Анізотропія поглинання і заломлення у надгратках дає можливість використовувати їх в якості поляризаторів ПЧ-випромінювання. Важливо відзначити, що поляризаційні властивості надграток проявляються лише у певних смугах частот, положення і ширина яких визначаються характером мінізонного спектру  $\varepsilon_z(k_z)$ , відповідно, їх легко можна змінити, варіюючи параметри потенціалу надгратки  $W_{SL}$ .

Перейдемо до кількісного опису оптичних властивостей надгратки для світла, поляризованого вздовж її осі. Вважатимемо, що носії заряду заповнюють лише одну мінізону. Якщо частота світла

досить мала, то електрон, поглинувши фотон, переходить у стан, що належить також одній із підбар'єрних мінізон, і його описують у наближенні сильного зв'язку. У цьому випадку дозволеними виявляються лише переходи між станами різної парності, тобто з першої мінізони в другу, четверту, тощо. Розрахунки коефіцієнта поглинання приводять до виразу:

$$\eta(\omega) = \begin{cases} \frac{4\pi n e^2 \omega}{\bar{n} c} |Z_{li}|^2 \frac{1}{\sqrt{\Delta_{li}^2 - (\hbar\omega - \varepsilon_{li})^2}} & \text{при } |\hbar\omega - \varepsilon_{li}| \leq |\Delta_{li}|; \\ 0 & \text{при } |\hbar\omega - \varepsilon_{li}| \geq |\Delta_{li}|, i = 2, 4, \dots \end{cases} \quad (1.102)$$

де  $n$  – концентрація носіїв заряду у надгратці;  $\bar{n}$  – коефіцієнт заломлення світла для вихідного кристалу;  $\Delta_{li} = \Delta_i + \Delta_1$ ;  $\varepsilon_{li} = \varepsilon_i - \varepsilon_1$ ;  $Z_{li}$  – матричний елемент координати  $z$  між станами першої та  $i$ -ї мінізони. Для парних  $i$ , як правило,  $|Z_{li}| \sim d$ .

З (1.102) видно, що в області низьких частот поглинання відрізняється від нуля лише у вузьких смугах з шириною, яка визначається ширинами дозволених мінізон.

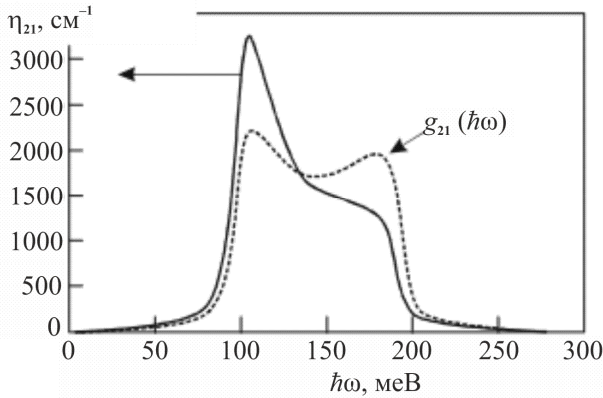
Результати розрахунку поглинання для надгратки, в якій перша мінізона повністю заповнена, а друга повністю порожня, наведені на рис. 1.19. По краях смуг  $\eta(\omega)$  має такі особливості. Спектральний хід коефіцієнта міжмінізонного поглинання помітно відрізняється від приведеної густини станів (рис. 1.19). Низькочастотний пік у спектрі поглинання значно перевищує високочастотний, у той час як для кривої приведеної густини станів обидва піки практично однакової інтенсивності.

Таку особливість спектру міжпідзонного поглинання можна пояснити, виходячи з аналізу інтенсивності оптичних переходів, яка характеризується безрозмірною величиною, яку називають силою осцилятора. Розрахунок сили осцилятора дає

$$f_{21}(k_z) \approx 1 - \frac{m^*}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_1(k_z)}{\partial k_z^2}.$$



Звідси видно, що друга похідна за енергією, яка характеризує кривизну мінізони, на дні першої мінізони (у точці  $k_z = 0$ ) додатна. Це зменшує силу осцилятора порівняно з одиницею (рис. 1.20). Навпаки, поблизу стелі мінізони ( $k_z = \pi/d$ ) ця похідна від'ємна і сила осцилятора стає більшою за одиницю (рис. 1.20, б). Завдяки цьому міжмінізонні переходи більш ймовірні для електронів поблизу вершини першої мінізони, тому низькочастотний пік смуги поглинання, що відповідає даним переходам, домінує над високочастотним.



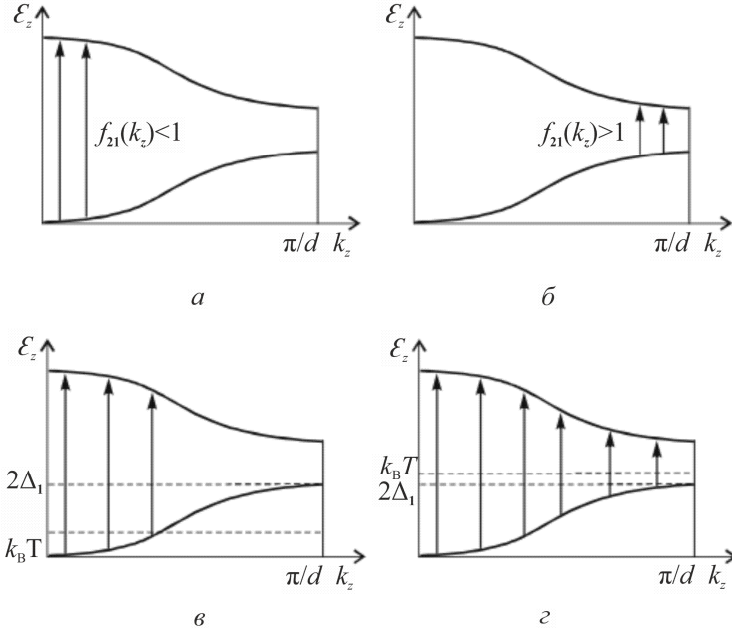
**Рис. 1.19.** Дисперсія коефіцієнта поглинання  $\eta_{21}$  і приведена густина станів  $g_{21}(\hbar\omega)$  у довільних одиницях для надгратки з параметрами:  $a = 7,5$  нм (ширина потенціальної ями),  $b = 2,5$  нм (ширина бар'єру),  $\hbar/\tau = 10$  меВ,  $T = 5$  К,  $N_s = 6 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  [19]

Світло більш високої частоти (але за умови  $\hbar\omega < \Delta E_g$ ) викликає переходи електронів у надбар'єрні мінізони. У цьому випадку правила відбору стають «м'якшими» і допускають переходи у будь-які стани, за винятком деяких вузьких областей поблизу країв мінізони. За високих частот далеко від країв смуг поглинання  $\eta(\omega) \sim \omega^{-3/2}$ .

Відзначимо, що формула (1.66) записана у випадку виконання умов двовимірності

$$\Delta_i \ll \max \{ \varepsilon_F - \varepsilon_1, k_B T, \hbar / \tau \}, \quad (1.103)$$

де  $\tau$  – час релаксації квазіімпульсу для першої мінізони.

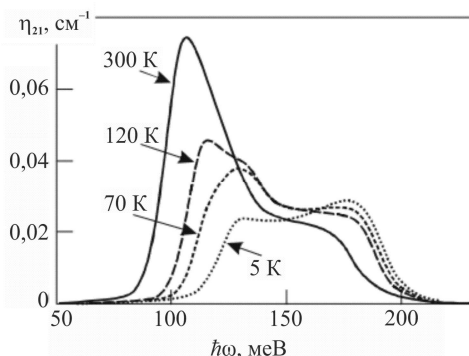


**Рис. 1.20.** Схема міжмінізонних переходів: переходи електрона із дна (а), з вершини (б) першої мінізони; можливі переходи з частково (в) або повністю (г) заповненої зони [19]

Якщо ж  $\Delta_1 > k_B T, \hbar / \tau$ , то за теплової рівноваги носії заряду заповнюють лише стани з малими значеннями  $k_z$ . Тому світло зумовлює електронні переходи не у всій мінізоні Бриллюена, а лише поблизу її центру. Внаслідок цього смуги поглинання звужуються. Оскільки дисперсійні залежності  $\varepsilon_z(k_z)$  мають для підбар'єрних мінізон різну парність (протилежну кривину), низькочастотні смуги поглинання (1.103) будуть обрізані з боку низьких частот тим сильніше, чим нижча температура. Кількісно це можна відобразити, до-

давши в (1.103) множник  $e^{\frac{\Delta_{li}}{k_B T} \left( \frac{\hbar\omega - \varepsilon_{li}}{\Delta_{li}} - 1 \right)}$ . Смоги поглинання, що відповідають переходам у надбар'єрних мінізонах, обрізаються за рахунок цього ефекту по черзі то з низько-, то з високочастотного боку.

Для ілюстрації ефекту обрізання смуги поглинання з боку низьких частот на рис. 1.21 наведені експериментальні спектри поглинання у надгратці за різних температур. За дуже низьких температур нижня мінізона заповнена лише наполовину (рис. 1.20, в) і поглинання світла з малою енергією кванта невелика внаслідок малої заселеності мінізони на краю. Поглинання світла відбувається лише завдяки переходам електронів з дна мінізони (поглинається квант з енергією, близькою до 0,18 eV). Другий пік поглинання з енергією, близькою до 0,13 eV, зумовлений переходами електронів із донорного рівня у зону провідності. З ростом температури заселеність краю мінізони збільшується і поглинання на цій ділянці спектру (по близу 110 meV) зростає, а внесок переходів із донорних рівнів зменшується внаслідок їх спустошення. За високих температур, коли мінізони заповнені повністю (рис. 1.20, г), а донорні рівні майже повністю іонізовані, поглинання зумовлене переходами електронів на краю мінізони (при  $k_z = \pi/d$ ), які характеризуються великими значеннями сил осциляторів.



**Рис. 1.21.** Спектральна залежність коефіцієнта поглинання у слабо легованій ( $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) надгратці з параметрами:  $a = 7,5 \text{ nm}$ ,  $b = 2,5 \text{ nm}$  за різних температур  $T$ : 1 – 300, 2 – 120, 3 – 70, 4 – 5 К [19]

**Міжзонні переходи.** Міжзонне поглинання світла у надгратці, на відміну від внутрішньозонного, як і у звичайних напівпровідниках, практично не залежить від поляризації світла. Специфікою міжзонного поглинання у надгратці є інша форма краю поглинання, зумовлена особливим характером густини станів поблизу меж зон. Перші дозволені мінізони мають досить малу ширину, і тому форма  $g(\varepsilon)$  у випадку малих енергій близька до східчатої. Завдяки цьому край поглинання також матиме східчату структуру.

**Надгратки з контрваріантною модуляцією зон.** Якщо знехтувати скінченністю ширини мінізони, то можна проаналізувати вплив розмірного квантування на власне поглинання світла, зумовлене переходами електронів у квантових ямах з валентної зони у зону провідності.

По-перше, край міжзонного поглинання  $\hbar\omega_0$  зміщується порівняно з краєм поглинання в об'ємному матеріалі у короткохвильову область на енергію розмірного квантування електронів і дірок:

$$\Delta E_g < \hbar\omega_0 = \Delta E_g + \Delta\varepsilon_{n,1} + |\Delta\varepsilon_{p,1}| = \varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,1}.$$

Тут  $\Delta\varepsilon_{n,1}$  – енергетична відстань між нижчою підзоною провідності і дном зони провідності;  $\Delta\varepsilon_{p,1}$  – енергетична відстань між найвищою валентною підзоною  $\varepsilon_{p,1}$  і вершиною валентної зони.

По-друге, розщеплення зони провідності і валентної зони на ряд підзон, зумовлене розмірним квантуванням, означає, що у спектрі поглинання проявлятимуться особливості, пов'язані з переходами електронів між різними підзонами.

Вираз для коефіцієнта міжзонного поглинання має вигляд:

$$\eta(\omega) = \frac{\text{const}(\omega)}{\omega} \sum_{i,i'} \left[ \int \Psi_{n,i}^*(z) \Psi_{p,i'}(z) dz \right]^2 \frac{m_{np}^*}{\pi\hbar^2} \Theta(\hbar\omega - \varepsilon_{n,i} + \varepsilon_{p,i}), \quad (1.104)$$

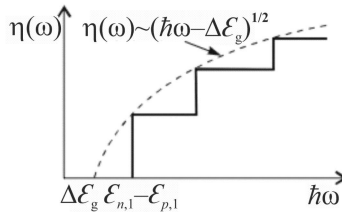
де  $m_{np}^*$  – приведена ефективна маса електрона і дірки. Величина

$g_{i,i'}^{\text{opt}} = \frac{m_{np}^*}{\pi \hbar^2} \Theta(\hbar\omega - \varepsilon_{n,i} + \varepsilon_{p,i'})$  є приведеною густиною станів, яка від

повідає переходам між електронними  $i$  та дірковими  $i'$  підзонами. Східчаста функція має вигляд:

$$\Theta(\hbar\omega - \varepsilon_{n,i} + \varepsilon_{p,i'}) = \begin{cases} 1, & \hbar\omega > \varepsilon_{n,i} - \varepsilon_{p,i'}; \\ 0, & \hbar\omega < \varepsilon_{n,i} - \varepsilon_{p,i'}. \end{cases}$$

З (1.104) випливає, що спектральна залежність коефіцієнта міжзонного поглинання у квантових ямах має східчастий характер (рис. 1.22). Кожна сходинка відповідає внеску в поглинання переходів від нової пари підзон  $i$  і  $i'$ , пропорційному квадрату інтегралу перекриття хвильових функцій електрона і дірки (1.104), який визначає правила відбору для відповідних переходів.



**Рис. 1.22.** Спектральна залежність коефіцієнта поглинання композиційної контрваріантної надгратки (суцільна лінія). Штриховою лінією показаний край поглинання напівпровідника, з якого сформовані потенціальні ями [19]

Для квантової ями з нескінченно високими стінками власні функції не залежать від ефективної маси носіїв заряду, тому набори хвильових функцій електронів і дірок збігаються. Через ортонормованість кожного з наборів інтеграл перекриття має вигляд

$$\int \Psi_{n,i}^*(z) \Psi_{p,i'}(z) dz = \delta_{i,i'}.$$

Отже, оптичні переходи можуть відбуватися лише між підзонами валентної зони і зони провідності з однаковими номерами. Справа

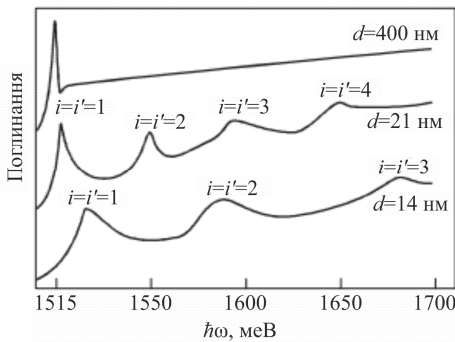
у тому, що внаслідок обмеженості глибини квантової ями хвильові функції залежать від ефективних мас та інших параметрів. Внаслідок цього набори хвильових функцій електронів і дірок не співпадають і хвильові функції неортогональні. Проте, виконуються такі умови:

$$\int \psi_{n,i}^*(z) \psi_{p,i'}(z) dz \approx 1 \text{ при } i = i',$$

$$\int \psi_{n,i}^*(z) \psi_{p,i'}(z) dz \ll 1 \text{ при } i \neq i',$$

які означають, що ймовірність переходів за умови  $i \neq i'$  мала.

Нагадаємо, що висновок про сходинкову форму спектральної залежності коефіцієнта поглинання справедливий в ідеальному двовимірному випадку. Насправді у надгратках мінізони мають певну ширину і до того ж додатково розширюються за рахунок процесів розсіювання носіїв заряду на величину  $\hbar/\tau$ . Розширення мінізони призводить до того, що реальні спектри міжзонного поглинання лише наближено нагадують сходинкову форму. Тому сходинка, що відповідає за перехід в  $i$ -мінізону, розмита на величину  $\sim \max\{|\Delta_i|, \hbar/\tau\}$ , причому якщо  $|\Delta_i| > \hbar/\tau$ , то форма сходинок повторює форму функції густини станів.



**Рис. 1.23.** Експериментальні спектри міжзонного поглинання при 2 К контрваріантних надграток GaAs – Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As з різним періодом  $d$ : 1 – 400, 2 – 21, 3 – 14 нм [19]

Для ілюстрації на рис. 1.23 зображено спектри міжзонного поглинання надграток GaAs – Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As з різним періодом. Гострі піки на краю «сходинок» зумовлені збудженням квазідвовимірних екситонів, які належать відповідним мінізонам.

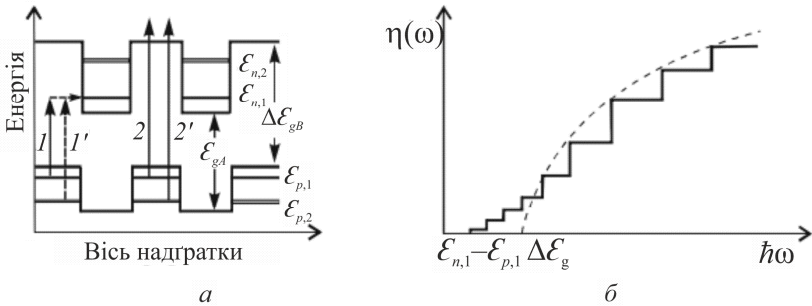
*Надгратки з коваріантною модуляцією зон.* У випадку коваріантної модуляції зон, притаманної не лише композиційним коваріантним надграткам, але і легованим *n-i-p-i*-структурам і легованим композиційним надграткам, ефективна ширина забороненої зони яких менша за  $\Delta E_g$  для однорідного напівпровідника, інтеграл перекриття хвильових функцій електрона і дірки істотно відрізняється від випадку контрваріантної модуляції. За коваріантної модуляції інтеграл перекриття може набувати значень порядку одиниці лише при  $\hbar\omega > \Delta E_g$ . Якщо ж  $\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,i} < \hbar\omega < \Delta E_g$ , то генеровані поглинутим світлом електрони і дірки мають малі енергії, які відповідають підбар'єрним мінізонам. Квазічастинки підбар'єрних мінізон сильно локалізовані, причому електрони локалізуються поблизу мінімумів, а дірки – поблизу максимумів потенціалу надгратки. Максимуми хвильових функцій електрона і дірки знаходяться на відстані  $d/2$ , тому інтеграл перекриття  $\int \psi_{n,i}^*(z) \psi_{p,i'}(z') dz$  експоненціально спадає.

Схема можливих переходів у коваріантній надгратці показана на рис. 1.24. Коли електрон з мінізони  $\varepsilon_{p,i}$  шару *A* поглинає квант світла з енергією  $\hbar\omega_{\min} = \varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,1}$ , він переходить на енергетичний рівень забороненої зони цього шару, де для нього немає дозволених станів (рис. 1.24, *a*, перехід *I*). Такі стани  $\varepsilon_{n,1}$  на цьому енергетичному рівні є у суміжних шарах *B*. Проникнути в ці шари електрон може лише шляхом тунелювання. Тому міжзонний перехід у надгратках з коваріантною модуляцією зон є непрямим у реальному просторі і реалізується при двостадійному процесі – поглинанні кванта світла і тунелюванні крізь потенційний бар'єр (рис. 1.24, *a*, перехід *I'*).

Коефіцієнт поглинання у цьому випадку можна записати у вигляді

$$\eta = P\eta_0, \quad (1.105)$$

де  $\eta_0$  – коефіцієнт поглинання власного напівпровідника,  $P$  – коефіцієнт тунелювання, який залежить від ступеня просторового розділення електронного та діркового мінімумів потенціалу надгратки і який зменшує коефіцієнт поглинання, оскільки  $P \ll 1$ .



**Рис. 1.24.** Енергетична діаграма (а) і спектральна залежність (ідеалізована) коефіцієнта поглинання (б) композиційної коваріантної надгратки;  $1, 1'$  – переходи з енергією кванта  $\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,i} < \hbar\omega < \Delta E_g$  між мінізонами валентної зони і зони провідності;  $2, 2'$  – переходи у надбар'єрні мінізони зони провідності при  $\hbar\omega > \Delta E_g$  [19]

Тому в надгратці з коваріантною модуляцією проявляється східчатий хвіст з експоненційною огинаючою в області частот, менших краю власного поглинання в однорідному напівпровіднику (рис. 1.24, б), який можна трактувати як ефект Франца – Келдиша у неоднорідному полі з потенціалом  $W_{SL}$ .

Оскільки енергетична залежність густини станів надгратки не залежить від характеру модуляції зон (коваріантний або контрваріантний), то і вид спектрів поглинання різних надграток буде східчастим, хоча і з певними відмінностями. Наприклад, правила відбору для коваріантної надгратки менш жорсткі, ніж для контрваріантної, тому стають можливими переходи між будь-якими мінізонами валентної зони і зони провідності (рис. 1.24, а, перехід  $1'$ ). Тому сходинки між плато у спектрах поглинання коваріантної надгратки повинні частіше слідувати одна за одною, ніж для контрваріантної.



### § 1.10. Нерівноважні носії заряду у квантових ямах і надгратках з коваріантною модуляцією

Квантова ефективність фотоприймачів на структурах з квантовими ямами, працюючих на міжпідзонних переходах, визначається процесами фотозбудження, при яких електрон здійснює перехід із квантової ями і дає внесок у фотострум, а при рекомбінації повертається в основний стан квантової ями. При цьому і квантова ефективність і робоча частота приладів після збудження оптичних переходів «зв'язаний стан – зв'язаний стан», «зв'язаний стан – континуум» обмежуються міжпідзонними релаксаційними процесами.

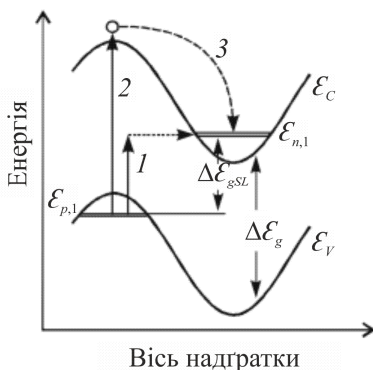
Якщо у міжпідзонних релаксаційних процесах вирішальну роль відіграють поздовжні оптичні фонони, то міжпідзонний час релаксації залежить від співвідношення між енергетичною відстанню між підзонами і енергією фононів, яка, наприклад, в GaAs складає 36,7 меВ. Для вузьких квантових ям, для яких енергетична відстань між підзонами (наприклад, для ширини ями на GaAs 11,6 нм  $\epsilon_{n,2} - \epsilon_{n,1} = 64,2$  меВ) більше енергії поздовжніх оптичних фононів, то саме ці фонони відіграють вирішальну роль у релаксаційних процесах. Міжпідзонний час релаксації у цьому випадку може бути меншим за 1 пс. Якщо ж різниця між енергіями основного і збудженого стану в ямі менша енергії поздовжніх оптичних фононів, то такі фонони не відіграють ніякої ролі у релаксаційних процесах.

Разом з тим відбувається розсіювання носіїв заряду у верхніх збуджених станах квантової ями на поздовжніх акустичних фононах, для яких міжмінізонний час релаксації може складати декілька сотень пікосекунд. Час життя носіїв заряду, збуджених із основного стану у стан континууму над ямою, залежить від значення енергії цього стану, оскільки ймовірність захоплення залежить від енергетичного положення частинки над ямою. Тому результат істотно залежить від концентрації фотозбуджених носіїв заряду, ступеня обмеження частки у збудженому стані, тощо.

Важливим наслідком наявності непрямої у реальному просторі забороненої зони в надгратках з коваріантною модуляцією є значне зростання рекомбінаційного часу життя нерівноважних носіїв заряду

порівняно з об'ємним матеріалом. Цей ріст зумовлений тим, що інтеграл перекриття хвильових функцій електронів і дірок  $\int \psi_{n,i}^*(z) \psi_{p,i}(z') dz$ , які належать до різних шарів надгратки, стає малим. У таких структурах носії заряду можуть рекомбінувати або за рахунок тунелювання крізь потенційний бар'єр, або ж завдяки термічному збудженню (за високих температур) через потенціальний бар'єр.

Таким чином, як генерація нерівноважних носіїв заряду у процесі оптичного поглинання за умови  $\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,i} < \hbar\omega < \Delta E_g$  (рис. 1.25, перехід 1), так і їх рекомбінація можуть відбуватися завдяки тунелюванню через потенціальний бар'єр. У такому випадку час життя нерівноважних носіїв заряду можна виразити як  $\tau = \tau_0 / P$ , де  $\tau_0$  – час життя нерівноважних носіїв заряду об'ємного напівпровідника,  $P$  – коефіцієнт тунелювання. З огляду на (1.105), ефект тунелювання негативно впливає на  $a$  і позитивно на  $\tau$ , оскільки це покращує відгук фотоприймача. Проте для всіх характеристик фотоприймача, які залежать від виразу  $\eta\tau$ , цей ефект має тенденцію до загасання.



**Рис. 1.25.** Процеси генерації за умови  $\hbar\omega > \Delta E_g$  та релаксації нерівноважних носіїв заряду в  $n-i-p-i$ -структурі: 1 – перехід при  $\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{p,i} < \hbar\omega < \Delta E_g$  між мінізонами валентної зони і зони провідності; 2 – непрямий перехід при  $\hbar\omega > \Delta E_g$ ; 3 – міжмінізонна релаксація з дрейфом у полі потенціалу надгратки [19]

Однак, у випадку оптичного поглинання при  $\hbar\omega > \Delta E_g$ , коли електрони переходять у надбар'єрні мінізони, значення коефіцієнта поглинання  $\eta$  великі,  $\eta \cong \eta_0$ . Такі електрони мають можливість дрейфувати в полі потенціалу надгратки у шари потенціальних ям для них, після чого відбувається їх міжмінізонна релаксація в основний стан квантової ями (рис. 1.25, перехід 3). Саме такий процес має більшу ймовірність порівняно з прямою «зона-зонною» рекомбінацією. Завдяки цьому відбувається просторове розділення нерівноважних носіїв заряду і, як наслідок, істотне зростання їх часу життя, а отже, і виразу  $\eta\tau$ .

Зростання часу життя випромінювальних і безвипромінювальних тунельних переходів  $n-i-p-i$ -структури відносно об'ємного кристалу можна оцінити за формулою

$$\frac{\tau_{npi}^{(тун)}}{\tau_0} = e^{\frac{4(\Delta E_g - \Delta E_g^{SL})}{\hbar(\omega_p^{(e)} + \omega_p^{(h)})}},$$

де  $\omega_p^{(e,h)} = ne^2 / \epsilon_0 m_{(e,h)}^*$  – плазмонна частота для електронів і дірок відповідно, а для термічно збуджених переходів –

$$\frac{\tau_{npi}^{(тун)}}{\tau_0} = e^{\frac{\Delta E_g - \Delta E_g^{SL}}{k_B T}}.$$

Домінування тунельного або термічно збудженого механізму рекомбінації визначається співвідношенням для даної температури між тепловою енергією  $k_B T$  і  $\hbar(\omega_p^{(e)} + \omega_p^{(h)})/4$  і не залежить від  $\Delta E_g - \Delta E_g^{SL}$  для заданої структури, а лише від рівня легування, який визначає значення плазмонної частоти. Так, тунельний механізм рекомбінації за кімнатної температури починає домінувати для  $N_d = N_a \geq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Розрахунки показують, що відношення часів життя випромінювальної рекомбінації у легованій надгратці при  $d/2 = d_n = d_p = 40 \text{ нм}$  і  $N_d = N_a \geq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  та об'ємному криста-

лі складає близько  $\tau_{\text{при}}^{(\text{тун})} / \tau_0 = 10^{13}$ , тобто час життя зростає від наносекунд до годин. Однак, якщо товщину шарів зменшити у два рази, то це відношення складає всього  $2 \cdot 10^3$ .

Великий час життя нерівноважних носіїв заряду сприяє тому, що леговані надгратки є найбільш перспективними матеріалами для фотодетекторів, забезпечуючи їх надзвичайно високу чутливість.

### § 1.11. Оптичні властивості квантових точок

*Квантові точки* є нанокристаллами, що мають усі три просторові розміри нанометрового масштабу.

У квантових точках потенціали обмежують рух електронів за всіма можливими напрямками. Енергетичний спектр квантових точок містить низку дискретних рівнів, що нагадують електронні рівні ізолюваного атому. При цьому просторова локалізація хвильових функцій електронів виявляє досить істотний вплив на оптичні властивості речовини.

Загальними оптичними особливостями нульмірних обмежених систем є:

- уширення забороненої зони;
- підвищення сили осциляторів;
- особливості поглинання падаючого світла;
- уширення спектрів.

*Уширення забороненої зони* – одна з найважливіших особливостей оптичних властивостей квантових точок. Уширення ілюструється на рис. 1.9. Залежно від розміру  $r$  квантової точки (для простоти вважається, що вона сферичної форми) можливі кілька випадків. Для їх опису порівнюємо радіус квантової точки  $r$  з розмірами екситонів, що визначаються відповідним борівським радіусом  $r_B = 4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2 / \mu e^2$  ( $\mu$  – зведена маса екситону). У режимі так званої «сильної локалізації» ( $r < r_B$ ) енергія квантової локалізації перевищує енергію кулонівської взаємодії, внаслідок чого можна знехтувати екситонними ефектами, пов'язаними із взаємодією електронів і дірок. При такому підході можна розглядати електрони й дірки, розташовані поруч у тих самих квантових точках. Відомо,

що кулонівська взаємодія обернено пропорційна  $r$ , у той час як обмежуючий потенціал (тобто енергія) обернено пропорційний  $r^2$ . Наприклад, борівський радіус екситону в CdS складає 2,9 нм, внаслідок чого всі нанокристали розміром меншим 5 нм поведуться як квантові точки. Проте, при  $r \ll r_B$  квантова точка може розглядатися як просто більша молекула, яку слід описувати відповідними молекулярними орбіталями.

У режимі так званої «слабкої локалізації» ( $r \ll 4r_B$ ) огинаючі функції практично не змінюються, хоча кінетична енергія екситонів (пов'язана із рухом центру мас) зростає, внаслідок чого має зменшуватися енергія зв'язку. Це спостерігається, наприклад, в CdSe при розмірах квантових точок  $r > 10$  нм. У кристалах галідів міді (CuCl, CuBr) розмір екситонів  $r_B$  настільки малий ( $\sim 1$  нм), що квантові точки практично завжди існують у режимі «слабкого обмеження».

Найбільш важкими для теоретичного опису є, природно, системи із середнім або проміжним ступенем локалізації, для яких не можна використовувати запропоновані вище спрощені моделі.

*Підвищення сили осциляторів.* З наведених вище даних можна вивести загальну закономірність, а саме, зі зменшенням розмірності системи ( $3D > 2D > 1D > 0D$ ) електронні стани стають усе більш «концентрованими» за енергією, що й відображують відповідні функції густини станів. У граничному випадку (при розмірності  $0D$ ) квантові точки поведуть себе подібно атомам із добре вираженими енергетичними рівнями, в результаті чого зростає сила осциляторів, що відповідають оптичним переходам. Ця особливість надзвичайно важлива для створення нових оптоелектронних пристроїв. Концентрація енергетичних станів може бути використана для підвищення коефіцієнтів підсилення лазерних пристроїв. Зі зменшенням розмірності систем у них все сильніше проявляються електрооптичні ефекти, які використовують для створення, наприклад, оптоелектронних модуляторів на квантових ямах.

*Особливості поглинання падаючого світла.* Міжпідзонні оптичні переходи у двовимірних системах дозволені лише тоді, коли світло поширюється в площині квантової ями, тобто коли електричне поле фотона перпендикулярне поверхням поділу. Напроти, квантові точки

здатні поглинати падаюче світло будь-якого напрямку, оскільки локалізація за трьома оптичними осями означає, що хвильові функції електронів теж квантуються за трьома просторовими напрямками.

*Уширення спектрів.* Ще однією важливою особливістю оптичних характеристик квантових точок є відсутність температурної залежності для ширини спектральних ліній. Це пояснюється тим, що в них немає безперервних областей електронних станів. Навпроти, в одномірних і двовимірних системах існують один й два напрямки для неперервних станів, відповідно. Зрозуміло, говорячи про дискретність спектрів квантових точок не слід вважати, що вони є правильними, оскільки деякий реальний розкид ( $\sim 10$  меВ) по ширині ліній завжди існує через неоднорідний розподіл розмірів квантових точок. За дуже високої однорідності розмірів квантових точок ширина ліній може бути знижена й до значень менших 10 меВ, однак, з іншого боку, при великому розкиді значень ширина ліній може зрости до 0,1 еВ. Невеликі зміни складу також є однією із причин уширення забороненої зони в системах квантових точок. Інші причини пов'язані з наявністю домішок і з поверхневими або міжфазними станами. Вивченням власних характеристик квантових точок і зменшенням описаних ефектів уширення спектральних ліній розглядають у новому розділі спектроскопії – *спектроскопії ізольованих квантових точок*.

Деякі системи квантових точок мають інші цікаві особливості. Так, можлива самоорганізація квантових точок. Виявлена можливість утворення тривимірних острівцевих структур при вирощуванні надграток InAs/GaAs. Процес створення квантових точок на основі систем типу InGaAs/GaAs вивчається з метою розробки нових типів лазерів.

Суміш CdS з іншими сполуками того ж класу, наприклад, GaSe ( $\Delta E_g = 1,75$  еВ), дозволяє отримувати випромінювання практично в усьому видимому діапазоні світла. Виявлені нанокристали напівпровідників, для яких характерні непрямі оптичні переходи й сильна люмінесценція. З фізики напівпровідників відомо, що ефективність випромінювання світла об'ємними непрямозонними напівпровідниками незначна. Але у нанокристалічних зразках все ін-

акше. Наприклад, виявилось, що випромінювання нанокристалів кремнію лежить не в інфрачервоному діапазоні ( $\Delta E_g = 1,12$  eV), а у видимій області ( $\Delta E_g = 2$  eV), що пояснюється уширенням забороненої зони завдяки квантовим ефектам. Ефект блакитного зсуву ліній пов'язаний зі зменшенням розміру кристалів. Ефект підвищеної інтенсивності люмінесценції пояснюється релаксацією носіїв заряду завдяки закону збереження хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (збереження імпульсу  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ) в умовах низькорозмірної локалізації. Сильна іонізація у видимому діапазоні відзначається у пористому кремнії. Пористий кремній формується з нульмірних і одновірних кристалів. Дуже широкий спектр емісії пояснюється квазігаусовським розподілом нанокристалів за розмірами.

Найбільш відомим і важливим об'єктом нанофотоніки вважають квантові точки (КТ), які є напівпровідниковими кристалами нанометрового розміру. Під терміном "квантові точки" розуміють два види об'єктів, об'єднані загальним для них ефектом розмірного квантування електронного енергетичного спектру, тобто квантування, що виникає саме внаслідок нанометрових розмірів напівпровідникового кристалу.

Ще в 1980-1990-і роки стали відомими напівпровідникові нанокристали, вирощені в однорідній матриці [65], або ті, що спонтанно формуються у процесі зростання гетероструктур [66], для яких було відмічено цей ефект. КТ є більш менш сферичним кристалом напівпровідника (ядро), розмір якого від 2 до 10 нм, рідше 20-40 нм. Оболонка ядра, як правило, має 2-3 моношари і може бути сформована напівпровідником (з досить великою шириною забороненої зони, значно більшою, ніж у ядра наночастинки) або діелектриком. Можливим є також формування нанокристалів з тришаровою оболонкою, причому внутрішня і зовнішня оболонки КТ діелектричні, а середня є шаром металу завтовшки декілька десятків частин нанометра. Оболонка КТ часто покрита окремими органічними молекулами [67-69], які запобігають злипанню КТ в агрегати, що призводить до втрати унікальних спектральних властивостей КТ. Власне КТ є потенційною ямою для слабозв'язаної електронно-діркової пари або екситона, замкнутих в нанокристалі.

Оскільки електронно-діркові пари у власне КТ замкнуті в об'ємі, розміри якого менші відповідного радіусу Бора, то КТ має дискретний енергетичний спектр випромінювання і поглинання. Більш того, якщо КТ поміщено у фотонний кристал, тобто оточена штучними діелектричними ґратками з періодом близько сотень нанометрів, або просто поміщено між двома брегівськими дзеркалами (на практиці в лазерах на КТ використовують обидва ці методи), в ній за наявності накачування можуть бути виконані умови генерації світла. Матриця з багатьма КТ може використовуватися як активне середовище в лазерах або світлодіодах [65-72]. Хоча оболонка ядра КТ, маючи товщину всього 1-3 моношари, може мати дефекти через дію поверхневого натягу на неї, строга регулярність оболонки, як кристалу, для оптичних властивостей КТ несуттєва. Має значення регулярність саме кристалічного ядра, яке, завдяки оболонці, практично позбавлено дефектів (за відсутності оболонки нанокристал ядра сам схильний до дії сил поверхневого натягу, що викликає дислокації). З 2002-2003 рр. КТ в діелектричних або напівпровідникових матрицях є цілком доступним (від 10 до 300 доларів за міліграм) комерційним продуктом [67, 68, 70, 71]. Наявність оболонки у ядра КТ дозволяє підвищити квантовий вихід люмінесценції (тобто збільшити частину електронів і дірок, що рекомбінують шляхом випускання фотона), так що КТ – дуже ефективний люмінофор [67–69]. Відзначимо також, що квантові точки мають люмінесценцію (а саме, флуоресценцією) без фотовицвітання, тобто зниження емісії в результаті засвічення, характерного для усіх інших люмінофорів [67]. За цю властивість КТ вважаються перспективними для квантової криптографії і квантових обчислень. Крім того, ця властивість привела до того, що КТ поступово замінюють раніше відомі люмінофори, використовувані у мікробіології і медицині [67].

Лазери на КТ мають ряд переваг. Це і досить високий ККД і наявність дуже великого числа частот в спектрі випромінювання КТ, що дозволяє ефективно управляти частотою вихідного сигналу. Крім того, лазери на КТ можуть мати частоти генерації, недосяжні для звичайних лазерів, а саме, що лежать у середньому і навіть далекому інфрачервоному спектрі [72]. Як і у звичайних напівпровід-



никових лазерах, працюючих на  $p-n$ -переході, у такого осцилятора як КТ, метастабільних станів немає. Переважання індукованого випромінювання над природним є можливим завдяки наявності неперервного спектру акустичних фононів у нанокристалі, які за наявності накачки забезпечують заповнення енергетичного рівня, що відповідає генерації випромінювання. На відміну від природних атомів, для яких енергетичний спектр задано раз і назавжди самою природою, спектр квантових точок можна задавати, контролюючи розмір наночастинки. Більше того, можна управляти спектром вже виготовленої КТ, використовуючи оптичний або електричний контроль показника заломлення матриці, в якій поміщено ансамбль КТ. Керування частотою вихідного сигналу лазера на КТ може здійснюватися за допомогою дії додаткового світлового потоку на напівпровідникову матрицю, що містить КТ, а також шляхом підведення потенціалу до матриці (наприклад, рідкокристалічної). При цьому показник заломлення матриці трохи змінюється, що призводить до істотної зміни спектру вихідного випромінювання: матриця з активним середовищем є резонатором, і перебудовувавши цей резонатор, можна випускати з нього ті або інші частоти з дуже великого спектру випромінювання КТ.

Фотонний кристал для лазера на КТ дорожчий за пару звичайних брегівських дзеркал, проте резонатор, утворений всього декількома шарами фотонного кристала, може мати добротність набагато вищу (порядку  $10^4$ , тобто не менше добротності великих резонаторів із параболічними дзеркалами, які застосовують в потужних лазерах). Відповідно, довжина когерентності у таких лазерів значно більша, ніж у лазерів, в яких активне середовище з КТ знаходиться між брегівськими дзеркалами. Смуги прозорості фотонного кристала можна перебудовувати тими ж шляхами.

Відзначимо, що накачування лазера на КТ може бути не лише оптичним, але і електричним. Проблема накачування вирішується, наприклад, за допомогою захоплення або туннелювання носіїв заряду (електронів і дірок) з квантової ями в квантову точку. Це спосіб найбільш практичний, оскільки не вимагає додаткових джерел світла. Оптичне накачування здійснюється за рахунок поглинання ядром КТ фотонів, випущених квантовою ямою. Квантові ями в

таких лазерах зазвичай є шарами напівпровідника нанометрової товщини у багат шаровій матриці, розділені двовимірними ґратками КТ, розміщеними на цих шарах як на підкладках. Така матриця є не що іншим, як фотонним кристалом з періодичним включенням КТ, і в таких лазерах використовується оптичне накачування. Нещодавно проблема накачування була розв'язана витонченим шляхом [69], а саме за рахунок взаємодії квантової ями з квантовою точкою, як двох пов'язаних дипольних осциляторів. У результаті, оптичне накачування лазерів на КТ виявляється ефективнішим. Але те, що для збудження відповідних енергетичних рівнів квантової ями поки що потрібно джерело світла, обмежує використання цього механізму на практиці. Виробники лазерів на КТ поки що схиляються на користь електричного накачування, зважаючи на його відносно простоту, надійність і дешевизну.

Із сказаного зрозумілими є переваги лазерів на КТ з матрицею у вигляді фотонного кристалу над напівпровідниковими лазерами з тими ж габаритами і споживаною потужністю. Основна невирішена проблема зараз пов'язана з технологічним розкидом розмірів окремих КТ (близько 5%), що зумовлює неоднорідне розширення їх спектрів. Рівень вихідного сигналу виявляється не дуже високим, а значить і ККД не такий великий. Якщо проблема технологічного розкиду розмірів КТ буде розв'язана з прийнятною собівартістю активного середовища, то ККД таких лазерів буде підвищено. Таким чином майбутнє компактних лазерів пов'язане саме з КТ.

Основне застосування КТ в нанофотоніці – пристрої керування світловими потоками, наприклад оптичні ключі. Оптичний ключ на квантових точках використовує таку їх властивість, як малоенергійна нелінійність, поріг якої незмірно нижчий, ніж у суцільному середовищі з того ж напівпровідника, що і КТ [72, 73]. Якщо систему з багатьох КТ поміщено між брегівськими дзеркалами в резонатор Фабрі-Перо, то за відсутності керуючого сигналу, центральна частота якого відповідає резонансному поглинанню в КТ, сигнал тієї частоти, на яку налаштований резонатор, повністю проходить крізь брегівські дзеркала. При поданні світлового керуючого сигналу, він повністю поглинається квантовими точками. Якби КТ не

було, керуючий сигнал проходив би через матрицю без взаємодії з нею і не чинив би нелінійної дії на резонатор. Роль КТ полягає у тому, щоб забезпечити достатній рівень взаємодії керуючого сигналу з матрицею і, тим самим, нелінійну зміну показника заломлення матриці. При цьому порівняно слабкий керуючий сигнал забезпечує достатню зміну показника заломлення матриці, а резонатор Фабрі-Перо перебудовується на іншу частоту. Таким чином, навіть за наявності керуючого сигналу він не проходить через резонатор, тобто оптичний ключ розмикається. Можна аналогічним чином створити ключ, який працює на пропускання. Швидкодія таких ключів не менше  $10^{-13}$  с, тобто на 3 порядки краще, ніж у фарадеєвських або керрівських ключів [72–74].

Очевидно, що оптичний ключ на КТ структурно подібний до лазера на КТ. Основна відмінність полягає в тому, що в ключі не виконана умова генерації на частоті керуючого сигналу, оскільки метою є зміна властивостей пасивної матриці. Таким чином, для дискретного (цифрового) керування сигналами, головною властивістю КТ є здатність бути вискоєфективним осцилятором. Але цю ж здатність має і будь-який резонансний осцилятор.

### § 1.12. Матеріали нанооптики

**Середовища на основі штучного діелектрика.** Такі середовища являють собою набір металевих елементів, розташованих певним чином, і виконуючих роль молекул звичайного діелектрика. Зрозуміло, що характерні розміри металевих частинок, розташованих на невеликих (порівняно з довжиною хвилі) відстанях, повинні бути набагато меншими за довжину хвилі. Частинки можуть мати різну конфігурацію (сфери, еліпсоїди, диски, стрижні, стрічки, тощо). Під впливом зовнішнього поля вони поляризуються, вільні електрони зміщуються, що призводить до появи електричного моменту так само, як і у випадку молекул звичайного діелектрика.

Всі штучні метал-діелектричні середовища, крім випадку сфер, є анізотропними і залежать від поляризації хвилі та кута падіння. Проте, випадок плоских частинок цікавий тим, що легко реалізується методами електронної літографії.

До штучних діелектриків можна віднести також фотонні кристали і «дірчаті» середовища, що представляють собою суцільне середовище, яке містить велику кількість дірок. Наприклад, з'явилися дірчасті (каналні) світловоди, які можуть мати діаметр значно більший, ніж у застосовуваного на даний час звичайного одномодового волокна. Такі світлопроводи (з добавками неодиму) зручно використовувати для створення одномодових лазерів із напівпровідниковим накачуванням. У каналних світоволонках є також можливість керування дисперсією, що може бути використано для посилення та генерації надкоротких імпульсів.

Метал-діелектричні середовища в оптичному діапазоні проявляють істотно інші властивості по відношенню до низькочастотного діапазону. Це пов'язано з тим, що частота плазмонних коливань, які являють собою поширювані хвилі надлишкової концентрації електронів, потрапляє в область світлового діапазону. Тому на резонансній частоті можна реалізувати сильний зв'язок між металевими частинками для посилення ефектів ближнього поля. Відзначимо, що ширина лінії резонансу плазмонних коливань визначається переважно електрон-фононною взаємодією, а не втратами на випромінювання.

Оптичні наноструктури на основі плазмонів дозволяють створити світловий канал, діаметр якого набагато менший за довжину хвилі  $\lambda$ . В той же час у звичайних світловодах мінімальний діаметр повинен бути не менше, ніж  $\lambda/2\bar{n}$  ( $\bar{n}$  – показник заломлення матеріалу). Плазмонний світловод можна зігнути під прямим кутом і це не призведе до втрат (у звичайних світловодах радіус кривизни вигину повинен бути, у всякому разі, не менше  $\lambda$ ). Плазмонні наноструктури дозволять створити розгалужувачі, перемикачі та інші оптичні пристрої, розміри яких будуть менші за довжину хвилі.

На даний час вже з'явилися перші результати з дослідження плазмонних наноструктур, утворених одновимірною ґраткою з металевих елементів розташованих один за одним, діаметр яких складає декілька десятків нанометрів. Досліджувалися величина і природа втрат при передачі збудження між частинками. Для збудження використовувався аргонний лазер з частотою випромінювання

514 нм, яка знаходиться в області резонансу для золотих наночастинок діаметром 30 нм. Граничні розміри плазмонних пристроїв при звичайних температурах будуть обмежені декількома довжинами хвиль, оскільки в області плазмового резонансу, як показують перші вимірювання, втрати досить великі.

**Метаматеріали.** За останні декілька років сталися істотні зміни в концепції створення компонентів для оптичних пристроїв і систем, у тому числі для оптичних обчислювачів. Частина ставок ставиться на використання штучних матеріалів, які, завдяки своїм незвичайним властивостям, дістали назву метаматеріалів. Ці структури привабливі тим, що за їх допомогою вдається реалізувати такі електродинамічні властивості, які не зустрічаються в звичайних натуральних матеріалах.

Одним із цікавих прикладів таких середовищ є фотонні кристали [75, 76]. Це періодичні структури з діелектричних включень, що функціонують на тих частотах, які відповідають просторовим резонансам, коли довжина хвилі в структурі стає порівняною з її періодом. Таким чином, за допомогою періодичності структури вдається отримати матеріал, у якому світло не може поширюватися на деяких частотах. І це при тому, що такий матеріал складається з діелектрика, в якому світло на цих частотах поширюється без перешкод.

Цей ефект використовується для створення хвилеводів. Фотонний кристал в забороненому режимі перешкоджає поширенню світла, але за допомогою внесення в структуру дефектів (видалення ланцюжків або площин включень) вдається виділити напрями, в яких світло може поширюватися. Хвилеводи, на основі фотонних кристалів мають декілька переваг у порівнянні із звичайними діелектричними хвилеводами. По-перше, їх набагато легше інтегрувати у складні оптичні системи. По-друге, на відміну від звичайних діелектричних хвилеводів фотонні хвилеводи можна безперешкодно повертати на практично будь-який кут, не побоюючись втрат на розсіювання. Таким чином, за допомогою фотонних кристалів можна створювати будь-які складні компактні хвилепровідні структури для оптичних застосувань.

Фотонні кристали в режимі проходження використовуються для створення суперпризм з надвисоким розділенням по частоті. Цей ефект зумовлений сильною просторовою дисперсією в них, яка не спостерігається в звичайних матеріалах в оптичному діапазоні. Окрім фотонних кристалів, серед метаматеріалів слід зазначити «середовища Веселаго» [77, 78], так звані "середовища лівші", що є ізотропними середовищами з негативною діелектричною і магнітною проникністю. Хвилі в таких середовищах зворотні – у них хвильовий вектор і вектор Пойнтинга спрямовані у різні боки. Більше того, при рефракції на поверхні між повітрям і таким середовищем спостерігається ефект від'ємної рефракції – світло відхиляється у протилежну сторону (на відміну від звичайних діелектриків).

Завдяки ефекту негативної рефракції вдається створити псевдо-лінзу на основі плоскопаралельної пластини середовища Веселаго : пристрій дозволяє фокусувати випромінювання точкового джерела. Проте, це не найголовніша властивість такої лінзи. Насправді, лінза не лише фокусує гармоніки (далеке поле), що поширюються, але ще і посилює затухаючі! Плоскі псевдо-лінзи дозволяють передавати деталі зображень, на багато менші за довжину хвилі, тобто подолати класичну дифракційну дозволена межу звичайних лінз. Ця дивовижна властивість, відкрита Джоном Пендрі [78], стала поштовхом для інтенсивних досліджень метаматеріалів і середовищ Веселаго, зокрема.

На даний момент конкретні реалізації середовищ Веселаго в оптичному діапазоні знаходяться у стадії розробки (у мікрохвильовому діапазоні перші екземпляри середовищ Веселаго були створені близько п'яти років тому), проте цей напрям розглядається як дуже перспективний. Можливість передачі зображень з розділенням меншим довжини хвилі, є серйозним проривом у різних галузях знань. Для оптичних застосувань найбільш важливими сферами застосування є ближньопольова мікроскопія та розробка оптичних накопичувачів. Крім того, передбачається, що метаматеріали знайдуть застосування при мініатюризації різних оптичних і мікрохвильових пристроїв, де використовуватиметься їх властивість передавати на відстань зображення з просторовим розділенням, меншим довжини хвилі. Вони дозволять подолати дифракційне обмеження

для оптичних систем, яке тривалий час здавалося непереборним. У якості одного з найбільш важливих прикладів досить згадати можливість використання лінз з надрозрізненням для збільшення ємності оптичних носіїв (DVD) шляхом зменшення ділянки запису, який в даний момент обмежений дифракційною межею. Ефекти зворотних хвиль і негативної рефракції (властиві середовищу Веселаго) спостерігаються також і у фотонних кристалах на частотах, близьких до границь заборонених зон [79–85]. Більше того, плоскопаралельні пластини фотонних кристалів можуть з успіхом бути використані для передачі зображень з розділенням, меншим за довжину хвилі [86, 87]. Однак, в роботах [88] і [86], у фотонних кристалах спостерігався механізм передачі зображень, відмінний від принципу, сформульованого в роботах В.Г. Веселаго [75], Дж. Пендрі [76] і Р.А. Силіна [80].

Відповідно до цього принципу, який називається *каналюванням* зображень [88], для передачі деталей зображення, менших за довжину хвилі, не потрібно ефектів зворотних хвиль і від'ємної рефракції. Ключовою вимогою є те, що фотонний кристал повинен мати плоскі ізочастотні характеристики [79–82], а товщина пластини повинна задовольняти умові товщинного резонансу Фабрі – Перо. У такій системі зображення ефективно трансформуються в плоскі хвилі, що поширюються, і які переносять його з однієї поверхні лінзи на іншу. Таким чином, для реалізації плоских псевдо-лінз, що мають розрізнення менше, ніж довжина хвилі, не обов'язково намагатися створювати середовища Веселаго [77, 78].

В оптичному діапазоні хорошими кандидатами для реалізації режиму каналізації залишаються фотонні кристали, але для поліпшення розділення лінз краще використати метал-фотонні кристали, які відрізняються від звичайних діелектричних фотонних кристалів тим, що їх елементами є металеві включення (плазмонні наночастинки). Метал-фотонні кристали в оптичній області мають заборонені зони, поява яких відповідає плазмон-поляритонним резонансам, що спостерігаються на частотах, набагато менших за «гратчасті» резонанси звичайних фотонних кристалів. Це резонанси металевих включень, що утворюють фотонний кристал.

В режимі каналювання фотонні кристали підтримують поширення вузьких пучків, аналогічних солітонам у нелінійних середовищах. Слід зазначити, що фотонні кристали функціонують у лінійному режимі, тобто інтенсивність пучка, що каналюється, може бути скільки завгодно малою (на відміну від випадку солітонів, які повинні мати значну інтенсивність для підтримки свого поширення у нелінійному середовищі).

**Використання ефектів ближнього поля в оптиці.** Нові можливості з'являються у розвитку систем оптичної пам'яті, що використовують запис інформації у ближньому полі. У цьому випадку фізичні обмеження, пов'язані з дифракційними явищами, при фокусуванні лазерного випромінювання знімаються, а інформацію можна записувати на ділянки, розмір яких набагато менший за довжину хвилі. В такий спосіб вдається помітно збільшити щільність запису на оптичних дисках та інших носіях інформації.

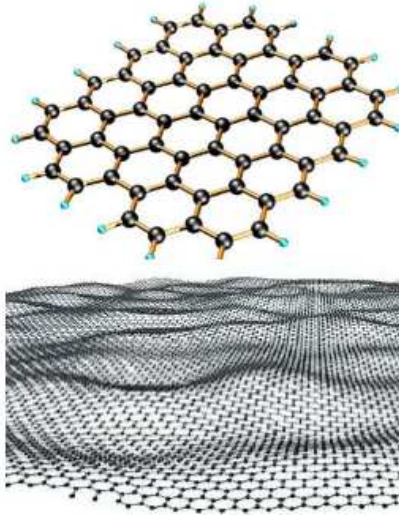
Обговорюється можливість використання ефектів ближнього поля для створення оптичних та оптоелектронних наноструктур. Принципи таких пристроїв значною мірою базуються на дослідженнях зі створення штучних (метал-діелектричних) середовищ для мікрохвильових антен.

**Голографічні наноструктури** – це штучно створені голограми, які вирішують зворотну задачу – забезпечують потрібний розподіл інтенсивності поля у ближній хвильовій зоні (наприклад, багатофокусні лінзи).

**Вуглецеві наноматеріали.** До вуглецевих наноструктур відносяться графен, фулерени та вуглецеві нанотрубки.

**Графен** – це алотропна модифікація вуглецю, утворена моноатомним шаром атомів вуглецю, які знаходяться в  $sp^2$ -гібридизованому стані і з'єднані  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язками у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку (рис. 1.26). Відстань між ближніми атомами вуглецю в графені складає близько 0,14 нм. Його можна уявити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристалу. Графен володіє високою механічною жорсткістю і рекордно великою теплопровідністю ( $\sim 1$  ТПа і  $\sim 5 \cdot 10^3$  Вт  $\cdot$  м $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-1}$ , відповідно).





**Рис. 1.26.** Структура графенового шару

*Вуглецеві нанотрубки* – це протяжні циліндричні структури, які складаються із одного або декількох згорнутих у трубку графітових шарів з гексагональною організацією атомів (рис. 1.27). Діаметр вуглецевих нанотрубок коливається від одного до декількох десятків нанометрів, а довжина вимірюється десятками мікрон.

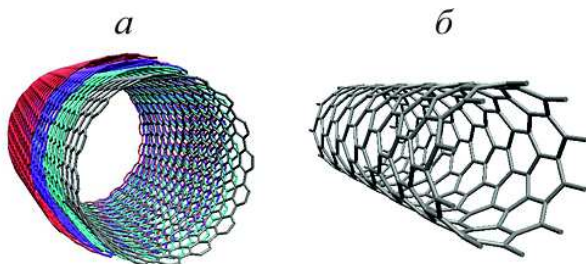
Залежно від способу згортання графенів існують три форми циліндричних вуглецевих нанотрубок:

- а) ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного гексагону орієнтовані паралельно осі карбонових нанотрубок);
- б) ахіральні типу «зигзаг» (дві сторони кожного гексагону орієнтовані перпендикулярно осі карбонової нанотрубки);
- в) хіральні (будь-яка пара сторін гексагону розміщена до осі карбонових нанотрубок під кутом, відмінним від  $0^\circ$  і  $90^\circ$ , які володіють гвинтовою віссю симетрії).

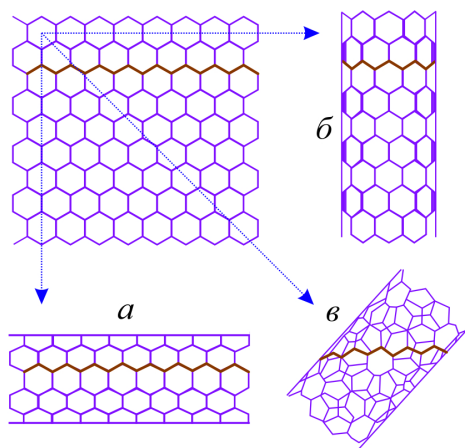
На рис. 1.28 схематично зображено утворення кожної із описаних одношарових вуглецевих нанотрубок.

*Хіральність* – це важлива структурна особливість одношарових вуглецевих нанотрубок, яка визначається вектором згортання

$\mathbf{R} = n\mathbf{r}_1 + m\mathbf{r}_2$ , де  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$  – одиничні вектори гексагональної сітки,  $n$  і  $m$  – цілі числа (хіральні індекси). Позначення індексів ілюструє рис. 1.29.



**Рис. 1.27.** Схематичний вигляд багат шарових (а) і одношарових (б) карбонових нанотрубок

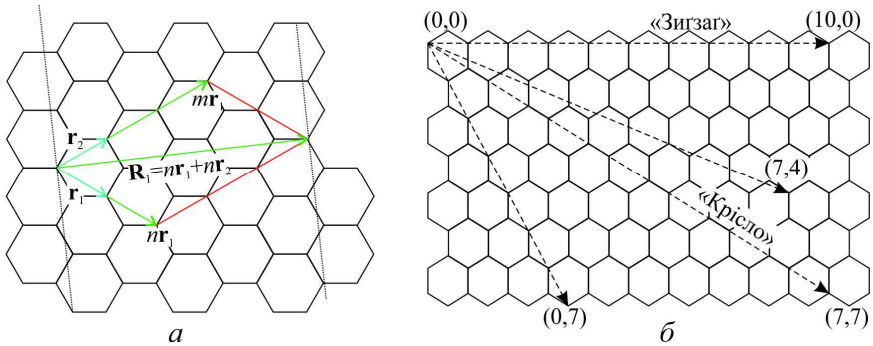


**Рис. 1.28.** Схематичний вигляд утворення вуглецевих нанотрубок із графену: ахіральна, типу «зигзаг» (а) і типу «крісло» (б), хіральна (в)

Індекси хіральності одношарової нанотрубки  $n$  і  $m$  визначають її діаметр  $D_{(m,n)}$ :

$$D_{(m,n)} = \frac{d_{\text{гп}}}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}, \quad (1.106)$$

$d_{\text{гп}} = 0,142 \text{ нм}$  – міжатомна відстань С–С у плоскій вуглецевій сітці.



**Рис. 1.29.** *a* – нанотрубка як скручений лист графіту. Для отримання нанотрубки  $(n, m)$  графітову площину потрібно розрізати по пунктирним лініям і звернути вздовж напрямку вектора  $\mathbf{R}$ . У цьому прикладі  $n = 2$ ,  $m = 3$ ; *б* – індекси та вектори для позначення різних типів одношарових карбонових нанотрубок

Хіральний кут  $\theta$  – це кут між вектором хіральності  $\mathbf{R}$  і напрямком згортання зигзагоподібної трубки ( $\theta = 0^\circ$ ). Зв'язок між індексами хіральності та кутом згортання визначається співвідношенням:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + mn + n^2}}. \quad (1.107)$$

Ахіральні вуглецеві нанотрубки типу «крісло» мають індекси  $(n, n)$   $\theta = 30^\circ$ , типу «зигзаг» –  $(n, 0)$  або, що повністю еквівалентно,  $(0, m)$  і  $\theta = 0^\circ$ , хіральні вуглецеві нанотрубки –  $(n, m)$ ,  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Вимірювання діаметру та хірального кута проводять за допомогою тунельних і просвічуючих електронних мікроскопів з високою роздільною здатністю. Найменший і найбільший діаметри одностінних карбонових нанотрубок складають відповідно близько 0,3 і 5 нм, відповідно.

Нанотрубки бувають відкритими і закритими з одного або двох кінців. У закритих нанотрубках кінці трубок закінчуються напівсферичними кришечками, складених із шестикутників і п'ятикутників, які нагадують структуру половинки молекули фулерену (рис. 1.30). Наявність кришечок на кінцях нанотрубок дозволяє розглядати нанотрубки як граничний випадок молекул фулеренів, довжина повздожньої осі яких значно перевищує діаметр.

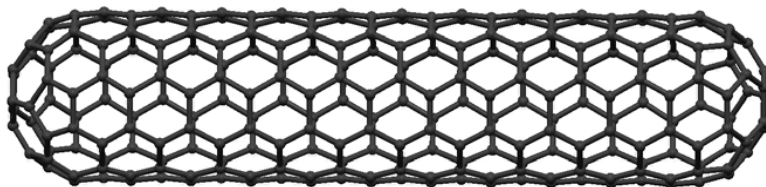


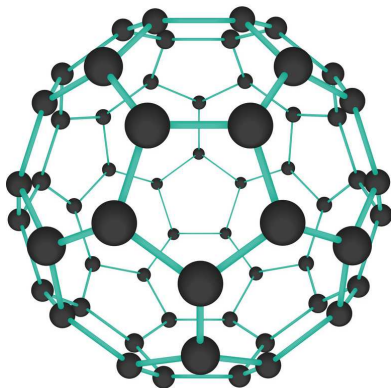
Рис. 1.30. Молекула одношарової нанотрубки

За типом електропровідності розрізняють металічні і напівпровідникові карбонові нанотрубки. Металічні нанотрубки проводять електричний струм за абсолютного нуля температур, в той час як провідність напівпровідникових трубок дорівнює нулю за абсолютного нуля і зростає з підвищенням температури. Напівпровідникові властивості у трубки з'являються завдяки наявності щілини на рівні Фермі енергетичної діаграми. Нанотрубка виявляється металічною, якщо  $(n - m)$ , поділене на 3, дає ціле число. В іншому випадку нанотрубка є напівпровідниковою. Зокрема, металічними є всі трубки типу «крісло».

Нанотрубки є дуже міцними на розтяг та згинання. Під дією значної механічної дії вони не рвуться, не ламаються, а просто перебудовують свою структуру.

*Фулерени, бакіболи* або *букіболи* – молекулярні сполуки, що належать до класу простих речовин вуглецю (інші – алмаз, карбін і графіт) і являють собою опуклі замкнені багатогранники, складені з парного числа трьохкоординуваних атомів вуглецю (рис. 1.31). Необхідною умовою існування такого замкненого багатогранника, побудованого з  $n$  вершин, що утворюють тільки п'яти- і шестикутні грані, відповідно до теореми Ейлера для багатогранників, яка стверджує справедливість рівності  $\Gamma - P + V = 2$ , де  $\Gamma$  – число гра-

ней,  $P$  – число ребер,  $V$  – число вершин, є наявність 12 п'ятикутних граней і  $(n/2 - 10)$  шестикутних граней.



**Рис. 1.31.** Молекула фулерену  $C_{60}$

Найсиметричніший і найбільш повно вивчений представник родини фулеренів, це фулерен  $C_{60}$ , в якому атоми вуглецю утворюють багатогранник, який складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч (рис. 1.31). Оскільки кожен атом вуглецю у фулерені  $C_{60}$  належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику, то всі атоми в  $C_{60}$  еквівалентні. Товщина оболонки складає близько  $1 \text{ \AA}$ , радіус –  $3,57 \text{ \AA}$ .

Всі атоми у молекулі фулерену знаходяться в  $sp^2$ -гібризованому стані і з'єднані з трьома сусідніми атомами одинарними  $\sigma$ -зв'язками. Четвертий електрон бере участь в утворенні загальної  $\pi$ -електронної системи молекули. Однак, на відміну від бензену, де негібризовані  $p$ -електрони повністю делокалізовані, а довжини зв'язків однакові, у фулерені є локалізовані подвійні зв'язки. Зв'язок  $C=C$ , що є спільною стороною для двох шестикутників, становить  $1,39 \text{ \AA}$ , а зв'язок  $C-C$ , спільний для шести- і п'ятикутника, довший і дорівнює  $1,44 \text{ \AA}$ . Тому, а також в силу неплоскої структури, фулерен не є ароматичною сполукою.

Наступним за поширеністю є фулерен  $C_{70}$ , який відрізняється від фулерену  $C_{60}$  вставкою пояса з 10 атомів вуглецю в екваторіальну область фулерену  $C_{60}$ . В результаті цього молекула  $C_{70}$  виявляється витягнутою і нагадує своєю формою м'яч для гри у регбі. Структури всіх інших фулеренів ( $C_n$ , де  $n > 70$ ) також утворюються додаванням відповідного числа атомів вуглецю, при чому кожна молекула містить 12 п'ятикутників і різне число шестикутників. Молекули характеризуються ще більш низькою симетрією і наявністю ізомерів. Так, наприклад, знайдено 5 ізомерів для  $C_{78}$ , 24 – для  $C_{84}$ , 46 – для  $C_{90}$  і 187 – для  $C_{96}$ . Не дивлячись на велику різноманітність теоретично можливих ізомерів вищих фулеренів, більшість із них є не стабільними і вони полімеризуються у процесі їх виділення.

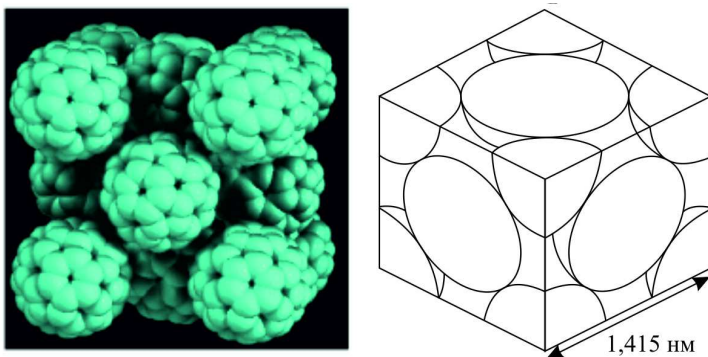


Рис. 1.32. Кристал  $C_{60}$  (ГЦК)

Конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів, називаються *фулеритами*. Кристалічний фулерен має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої знаходяться молекули  $C_{60}$ , які є неполярними, тому зв'язок між ними зумовлений слабкими дисперсійними ван-дер-ваальсовими силами (рис. 1.32). Елементарна комірка має форму куба – це кубічна гранецентрована ґратка (ГЦК). Між молекулами у кристалічній ґратці є доволі об'ємні пустоти, в які можуть вбудовуватися атоми металів, перш за все луж-

них і лужноземельних з малим радіусом, утворюючи сполуки складу  $M_xC_{60}$ , де  $M$  –  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ , тощо. Ці сполуки називають *фулеридами*, які, на відміну від самого фулерену являють собою іонні кристали. Інтерес до цих сполук пов'язаний з тим, що вони володіють надпровідністю.

Чистий фулерен за кімнатної температури є ізолятором з величиною забороненої зони більше 2 еВ або власним напівпровідником із дуже низькою провідністю.

## Глава 2. *Оптика багат шарових періодичних середовищ і фотонних кристалів*

*Фотонні кристали* – матеріали нового типу, що дозволяють створювати оптичні інтегральні схеми, подібні до елементів напівпровідникової електроніки, принципово нові способи передачі, збереження і обробки інформації, значно ефективніші телекомунікаційні системи і мережі. Саме тому ця галузь досліджень привертає увагу найвідоміших наукових центрів та різноманітних компаній, що спеціалізуються на розвитку науковомі високим технологій.

Висвітленню основних досягнень, проблем та перспектив у галузі оптики періодичних середовищ і фотонних кристалів присвячені монографії, огляди [89–112] та статті [113–132]. Цей розділ присвячений викладенню основ теорії, методів розрахунку, описанню найпопулярніших технологій, галузей застосування періодичних середовищ і фотонних кристалів та пристроїв на їх основі.

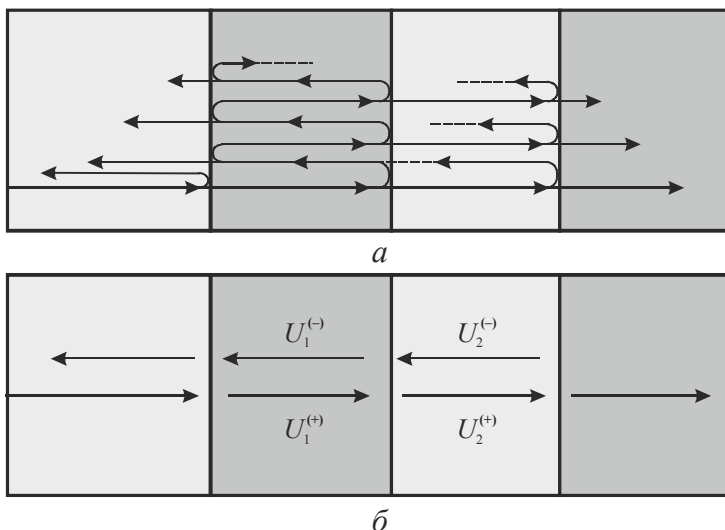
### § 2.1. Оптика багат шарових діелектричних покриттів

*Матрична теорія багат шарової оптики.* Плоска хвиля при нормальному падінні на шарувате середовище частково відбивається на кожній межі кожного шару, частково проходить крізь нього. При цьому світло, що проходить, зазнає нескінченну послідовність відбивань на межах поділу і пропускань, як показано на рис. 2.1. Комплексні амплітудні значення напруженості хвилі, що пройшла та відбилася, можна знайти за формулами Френеля на кожній межі. Повні коефіцієнти відбивання і пропускання середовища можна обчислити шляхом суперпозиції цих хвиль.

За великої кількості шарів відстеження нескінченної кількості мікрівідбивань і пропускань перетворюється на стомлюючу процедуру. Альтернативний макропідхід ґрунтується на тому факті, що у кожному шарі існує всього два типи хвиль, а саме, хвилі, що поширюються вперед та назад. Підсумовуючи, напруженості відповідних хвиль отримуємо дві хвилі з амплітудним



значеннями напруженості  $U^{(+)}$  і  $U^{(-)}$ , що поширюються вперед і назад (рис. 2.1, б). Таким чином, опис поширення хвилі у шаруватому середовищі еквівалентний визначенню амплітуд цієї пари хвиль у всіх її точках. Комплексні амплітуди чотирьох хвиль із двох сторін кожної межі можна зв'язати, накладаючи відповідні граничні умови або просто використовуючи формули Френеля для амплітудних значень відбитої хвилі і хвилі, що пройшла.



**Рис. 2.1.** Відбивання однієї хвилі від меж поділу в багат шаровому середовищі (а). У кожному шарі хвилі, що поширюються зліва направо, формують хвилю з амплітудою  $U^{(+)}$ , а хвилі, що поширюються справа наліво – зворотну хвилю з амплітудою  $U^{(-)}$  (б) [4]

*Хвильова матриця передачі.* Розрахунок комплексних амплітуд прямої і зворотної хвиль у багат шаровому середовищі полегшується при використанні матричного методу. Розглянемо дві довільні площини 1 і 2 всередині даної оптичної системи. Амплітуди сумарної прямої і сумарної зворотної хвиль у цих площинах позначимо  $U_1^{(\pm)}$  і  $U_2^{(\pm)}$  відповідно й представимо у вигляді матриць-стовпців. Лінійний зв'язок між ними може бути записаний в матричному вигляді

$$\begin{pmatrix} U_2^{(+)} \\ U_2^{(-)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{(+)} \\ U_1^{(-)} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

Матриця  $\mathbf{M}$  з елементами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  називається *хвильовою матрицею передачі*, або *матрицею пропускання*. Вона залежить від оптичних властивостей шаруватого середовища між двома площинами.

Багатошарове середовище зручно представляти у вигляді послідовності базових елементів, що описуються матрицями передачі  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$ , ...,  $\mathbf{M}_N$ . Амплітуди прямої і зворотної хвиль на двох межах усього середовища при цьому пов'язані однієї матрицею, яка дорівнює добутку матриць елементів:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_N \dots \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1, \quad (2.2)$$

де елементи 1, 2, ... нумеруються зліва направо, як показано на рисунку.

*Матриця розсіювання.* Альтернативним способом зв'язати чотири комплексні амплітуди  $U_{1,2}^{(\pm)}$  на двох межах шаруватого середовища служить матриця розсіювання, або  $\mathbf{S}$ -матриця. Вона часто використовується для опису ліній передачі, мікрохвильових схем та розсіюючих систем. У цьому випадку вихідні хвилі виражаються через вхідні:

$$\begin{pmatrix} U_2^{(+)} \\ U_1^{(-)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{12} & r_{21} \\ r_{12} & t_{21} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{(+)} \\ U_2^{(-)} \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

де елементи  $\mathbf{S}$ -матриці позначені  $t_{12}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{12}$  і  $t_{21}$ . На відміну від елементів хвильової матриці передачі ці елементи мають прямий фізичний зміст. Величини  $t_{12}$  і  $r_{21}$  являють собою амплітудні коефіцієнти пропускання й відбивання для прямої хвилі, тобто хвилі, що падає зліва, а  $r_{12}$  і  $t_{21}$  – амплітудні коефіцієнти

пропускання й відбивання для зворотної хвилі, тобто хвилі, що падає справа. Індекс 12, наприклад, означає, що хвиля падає із середовища 1 у середовище 2. У цьому легко переконатися, помічаючи, що якщо в площині 2 немає зворотної хвилі, так що  $U_2^{(-)} = 0$ , ми отримуємо

$$U_2^{(+)} = t_{12}U_1^{(+)}; \quad U_1^{(-)} = r_{12}U_1^{+}.$$

Аналогічно, якщо немає прямої хвилі в площині 1, так що  $U_1^{(+)} = 0$ , отримуємо

$$U_2^{(+)} = r_{21}U_2^{(-)}; \quad U_1^{(-)} = t_{21}U_2^{(-)}.$$

Явною перевагою формалізму **S**-матриці є те, що її елементи безпосередньо пов'язані з фізичними параметрами системи. З іншого боку, недоліком є те, що **S**-матриця каскаду елементів не є матричним добутком **S**-матриць окремих елементів. Корисна систематична процедура для аналізу каскадних систем включає обидва підходи: використовується перемноження матриць **M**, після чого результуюча матриця перетворюється на матрицю **S** для визначення результуючих значень коефіцієнтів відбивання й пропускання.

*Зв'язок між матрицею розсіювання й хвильовою матрицею передачі.* Елементи матриць **M** та **S** пов'язані між собою (див. рівняння (2.1) та (2.3)), з яких випливають наступні формули:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{21}} \begin{pmatrix} t_{12}t_{21} - r_{12}r_{21} & r_{21} \\ -r_{12} & 1 \end{pmatrix}; \quad (2.4)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} t_{12} & r_{21} \\ r_{12} & t_{21} \end{pmatrix} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} AD - BC & B \\ -C & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

**Каскад із двох систем.** Матричний метод можна використовувати для вираження елементів матриці розсіювання складеної системи через елементи матриць розсіювання її складових частин. Розглянемо проходження хвилі крізь систему, що опи-

сується  $\mathbf{S}$ -матрицею з елементами  $t_{12}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{12}$  і  $t_{21}$ , а потім через іншу систему з елементами  $\mathbf{S}$ -матриці  $t_{23}$ ,  $r_{32}$ ,  $r_{23}$  і  $t_{32}$ . Шляхом перемноження двох  $\mathbf{M}$ -матриць із наступним перетворенням результату в  $\mathbf{S}$ -матрицю отримуємо результуючі коефіцієнти пропускання  $t_{13}$  і відбивання  $r_{13}$ :

$$t_{13} = \frac{t_{12}t_{23}}{1 - r_{21}r_{23}}; \quad r_{13} = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}}{1 - r_{21}r_{23}}. \quad (2.6)$$

Якщо дві послідовні системи розділені ділянкою однорідного середовища, як показано на рис. 2.2, то потрібно додати матрицю передачі однорідного середовища з фазою  $\varphi = \bar{n}k_0d$ , де  $d$  – довжина ділянки однорідного середовища;  $\bar{n}$  – її показник заломлення. Це призводить до виразів, відомих як *формули Ейрі*:

$$t_{13} = \frac{t_{12}t_{23} e^{-i\varphi}}{1 - r_{21}r_{23} e^{-2i\varphi}}; \quad r_{13} = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23} e^{-2i\varphi}}{1 - r_{21}r_{23} e^{-2i\varphi}}. \quad (2.7)$$

Формули Ейрі можна вивести також шляхом врахування багаторазових відбивань і пропускань, яких зазнає падаюча хвиля між двома підсистемами й додавання комплексних амплітуд, як показано на рис. 2.2. Плоска хвиля з комплексною амплітудою  $U_i$ , що падає на першу підсистему, породжує початкову внутрішню хвилю з амплітудою  $U_0^{(+)} = t_{12}U_i$ , яка відбивається між двома підсистемами, породжуючи додаткові внутрішні хвилі  $U_1^{(+)}$ ,  $U_2^{(+)}$ , ..., що поширюються у прямому напрямку. Амплітуда повної хвилі, що пройшла,  $U_t$  пов'язана з повною внутрішньою амплітудою  $U^{(+)} = U_0^{(+)} + U_1^{(+)} + \dots$  співвідношенням  $U_t = t_{23} e^{-i\varphi} U^{(+)}$ , де  $\varphi = \bar{n}k_0d$ . Отже, результуючий амплітудний коефіцієнт пропускання дорівнює

$$t_{13} = \frac{U_t}{U_i} = t_{12}t_{23} e^{-i\varphi} \frac{U^{(+)}}{U_0^{(+)}}.$$

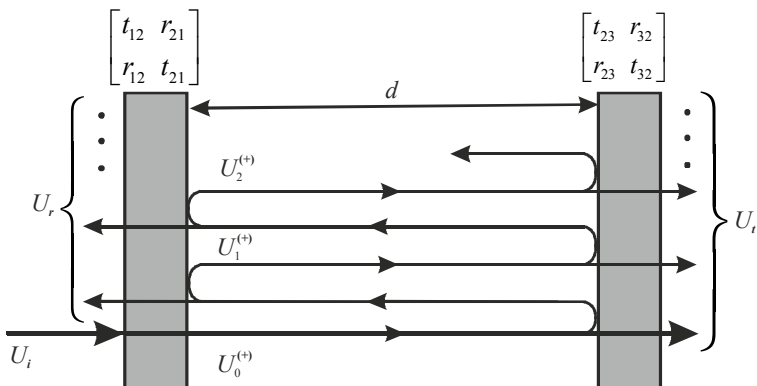


Рис. 2.2. Проходження плоскої хвилі через послідовність двох окремих систем [4]

Оскільки

$$U^{(+)} = U_0^{(+)} (1 + h + h^2 + \dots) = \frac{U_0^{(+)}}{1 - h},$$

де  $h = r_{21}r_{12} e^{-2i\varphi}$  – мультиплікативний фактор обходу.

Тоді для амплітудного коефіцієнта пропускання отримуємо формулу (2.7).

**Наслідки закону збереження енергії для середовищ без втрат.** Якщо середовище між площинами 1 і 2 не вносить втрат, то вхідна й вихідна оптичні потужності повинні бути рівні. Далі, якщо середовища в площинах входу і виходу мають однакові імпеданси і показники заломлення, то ці потужності характеризуються квадратами модулів комплексних амплітуд  $|U_{1,2}^{\pm}|$ . У цьому випадку закон збереження енергії вимагає, щоб

$$|U_1^{(+)}|^2 + |U_2^{(-)}|^2 = |U_2^{(+)}|^2 + |U_1^{(-)}|^2$$

для будь-якої комбінації амплітуд вхідних хвиль. Вибираючи амплітуди вхідних хвиль  $|U_1^{(+)}|$  і  $|U_2^{(-)}|$  у вигляді (1, 0), (0, 1) і (1, 1), з вищенаведеного закону збереження отримуємо три рівнян-

ня, що зв'язують елементи матриці розсіювання  $S$ , за допомогою яких можна довести наступні формули:

$$|t_{12}| = |t_{21}| = |t|, \quad |r_{12}| = |r_{21}| = |r|, \quad |t|^2 + |r|^2 = 1; \quad (2.8)$$

$$\frac{t_{12}}{t_{21}^*} = -\frac{r_{12}}{r_{21}^*}. \quad (2.9)$$

Рівності (2.8) зв'язують модулі елементів  $S$ -матриці для середовищ без втрат, у яких у вхідній і вихідній площинах однаковий показник заломлення, а (2.9) зв'яже їхні аргументи.

Формули (2.8) і (2.9) можна перетворити в співвідношення для елементів – матриці  $\mathbf{M}$ :

$$|D| = |A|, \quad |C| = |B|, \quad |A|^2 - |B|^2 = 1; \quad (2.10)$$

$$\det \mathbf{M} = \frac{C}{B^*} = \frac{A}{D^*} = \frac{t_{12}}{t_{21}}, \quad |\det \mathbf{M}| = 1. \quad (2.11)$$

Ці результати можна одержати шляхом підстановки формул (2.8) і (2.9) у формули перетворення  $\mathbf{M}$ - і  $\mathbf{S}$ -матриць (2.10) і (2.11).

**Взаємні системи без втрат.** Для систем без втрат, що мають властивість взаємності, тобто систем, коефіцієнти пропускання й відбивання яких не залежать від напрямку проходження хвилі, маємо:  $t_{12} = t_{21} = t$ ,  $r_{12} = r_{21} = r$ . У цьому випадку з (2.8) і (2.9) випливає

$$|t|^2 + |r|^2 = 1, \quad \frac{t}{r} = -\left(\frac{t}{r}\right)^*, \quad \arg t - \arg r = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (2.12)$$

звідки бачимо, що фази, пов'язані із пропусканням і відбиванням, відрізняються на  $\frac{\pi}{2}$ . За цих умов елементи  $\mathbf{M}$ -матриці задовольняють наступним співвідношенням:

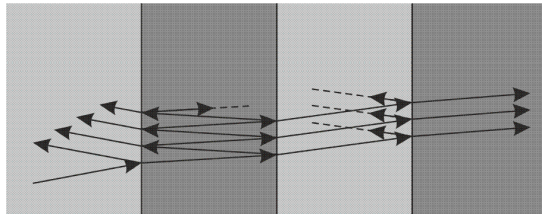
$$A = D^*, \quad B = C^*, \quad |A|^2 - |B|^2 = 1, \quad |\det \mathbf{M}| = 1. \quad (2.13)$$

Матриці  $\mathbf{S}$  і  $\mathbf{M}$  тоді мають простий вигляд:

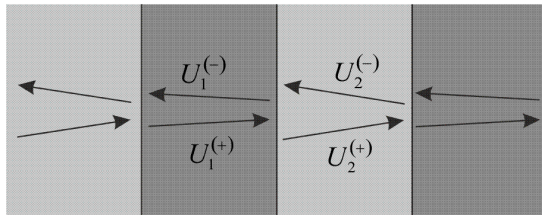
$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} t & r \\ r & t \end{pmatrix}; \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{1}{t^*} & \frac{r}{t} \\ \frac{r^*}{t^*} & \frac{1}{t} \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

і система описується двома комплексними числами  $t$  і  $r$ , зв'язаними умовами (2.12).

**Позаосьові хвилі у шаруватих середовищах.** При похилому падінні хвилі на шарувате середовище відбиті хвилі і хвилі, що пройшли, в ході наступних відбивань і проходжень багатократно відбиваються туди й назад у кожному шарі, як показано на рис. 2.3, *a*. Закони заломлення й відбивання гарантують паралельність напрямків поширення всіх прямих і всіх зворотних хвиль у кожному шарі. Більш того, у кожному шарі кут нахилу всіх хвиль однаковий, якщо для прямих хвиль відрахувати його від напрямку  $+z$ , а для зворотних хвиль – від  $-z$ .



*a*



*б*

**Рис. 2.3.** Відбивання однієї похилопадаючої хвилі від меж у багатошаровім середовищі (*a*). У кожному шарі всі прямі хвилі складаються в одну загальну пряму хвилю; те ж саме відбувається зі зворотними хвилями (*б*) [4]

«Макроскопічний» підхід, раніше використаний для нормального падіння хвиль, можна застосовувати й у випадку похилого падіння. Різниця полягає лише в тому, що френелевські коефіцієнти пропускання й відбивання на межі  $t_{12}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{12}$  і  $t_{21}$  стають залежними від кута нахилу й поляризації хвиль. Найпростіший приклад – поширення на відстань  $d$  в однорідному середовищі з показником заломлення  $\bar{n}$  під кутом  $\theta$  до осі  $z$ .

## § 2.2. Одновимірні фотонні кристали

*Одномірні (1D) фотонні кристали* – це діелектричні структури, оптичні властивості яких періодично змінюються в одному напрямку, який називають *віссю періодичності*, і постійні в ортогональних напрямках. Ці структури мають унікальні оптичні властивості, особливо коли їх період того ж порядку, що й довжина хвилі. Якщо прийняти вісь періодичності за вісь  $z$ , то такі величини, як діелектрична проникність  $\epsilon(z)$  і непроникність  $\eta(z) = \epsilon_0 / \epsilon(z)$ , є періодичними функціями для всіх значень  $z$ , що задовольняють співвідношенню

$$\eta(z + \Lambda) = \eta(z), \quad (2.15)$$

де  $\Lambda$  – період.

Поширення хвиль у таких періодичних середовищах можна досліджувати за допомогою аналізу розв'язку узагальнених рівнянь Гельмгольца для періодичного  $\eta(z)$ .

Для будь-якої хвилі, що поширюється уздовж осі  $z$  і поляризованої в напрямку  $x$ , компоненти електричного й магнітного полів  $\mathcal{E}_x$  і  $\mathcal{H}_y$  є функціями  $z$  і не залежать від  $x$  та  $y$ , тому узагальнене рівняння Гельмгольца набуває вигляду:

$$-\frac{d}{dz} \left[ \eta(z) \frac{d}{dz} \right] \mathcal{H}_y = \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{H}_y. \quad (2.16)$$

Для хвилі, що поширюється в довільному напрямку в площині  $x - z$ , узагальнене рівняння Гельмгольца має більш складну



форму. Наприклад, для позаосьової хвилі з поляризацією ТМ магнітне поле направлене уздовж осі  $y$  і з (2.16) випливає:

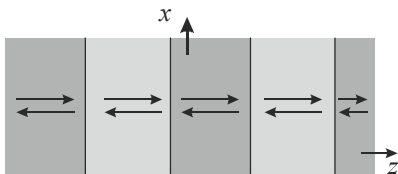
$$\left\{ -\frac{\partial}{\partial z} \left[ \eta(z) \frac{\partial}{\partial z} \right] + \eta(z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} \mathcal{H}_y = \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{H}_y. \quad (2.17)$$

Значимо, що (2.16) і (2.17) подібні рівнянням на власні значення й власні функції, що визначають моди  $\mathcal{H}_y(x, z)$ .

Перш ніж перейти до пошуку розв'язків цих рівнянь на власні значення, дослідимо умови, що накладаються на моди, які поширюються, з урахуванням трансляційної симетрії, пов'язаною з періодичністю.

**Моди Блоха.** Розглянемо спочатку однорідне середовище, інваріантне відносно довільного зміщення системи координат. Для цього середовища оптична мода являє собою хвилю, яка не змінюється при такому зміщенні; її зміна зводиться до множення на постійну, модуль якої дорівнює одиниці (фазовий множник). Такою модою є плоска хвиля  $e^{-ikz}$ ; при зміщенні на відстань  $d$  вона набуває вигляду  $e^{-ik(z+d)} = e^{-ikd} e^{-ikz}$ . Фазовий множник  $e^{-ikd}$  є власним значенням оператора зміщення.

**Аксіальні моди Блоха.** Розглянемо тепер одномірне періодичне середовище, інваріантне відносно зміщення на відстань  $\Lambda$  уздовж осі періодичності. Її оптичні моди – це хвилі, що зберігають свою форму при такому зміщенні з точністю до фазового множника. Ці моди повинні мати вигляд

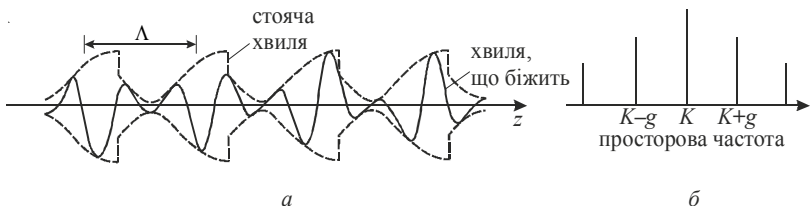


$$U(z) = p_K(z) e^{-ikz}, \quad (2.18)$$

де  $U$  являє собою кожен з компонент полів  $\mathcal{E}_x$ ,  $\mathcal{E}_y$ ,  $\mathcal{H}_x$  або  $\mathcal{H}_y$ ;  $K$  – постійна, а  $p_K(z)$  – періодична функція з періодом  $\Lambda$ . Такий вигляд задовольняє умові, щоб при зміщенні на  $\Lambda$  хвиля набувала лише фазовий множник  $e^{-ik\Lambda}$ , оскільки періоди-

чна її частина взагалі не змінюється. Ця оптична хвиля називається *модою Блоха*, а параметр  $K$ , що визначає моду й пов'язану з нею періодичну функцію  $p_K(z)$ , називається *хвильовим числом Блоха*.

Таким чином, мода Блоха являє собою плоску хвилю  $e^{-ikz}$  з постійною поширення  $K$ , промодульовану періодичною функцією  $p_K(z)$ , що має характер стоячої хвилі, як видно з її дійсної частини, загальний вигляд якої показаний на рис. 2.4, а. Оскільки періодичну функцію з періодом  $\Lambda$  можна розкласти в ряд Фур'є й представити у вигляді суперпозиції гармонік виду  $e^{-imgz}$ ,  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , де  $g = 2\pi / \Lambda$ , то хвиля Блоха є суперпозицією плоских хвиль із просторовими частотами  $K + mg$ . Фундаментальна просторова частота  $g$  періодичної структури та її гармоніки  $mg$  у сумі із хвильовим числом Блоха  $K$  утворюють просторовий спектр хвилі Блоха, показаний на рис. 2.4, б. Зміщення просторової частоти, зумовлене періодичним середовищем, аналогічне зміщенню частоти (доплерівському зміщенню), зумовленому відбиванням від об'єкта, що рухається



**Рис. 2.4.** Мода Блоха (а) та її просторовий спектр (б) [4]

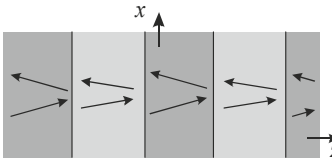
Дві моди із хвильовими числами Блоха  $K$  і  $K' = K + g$  еквівалентні, оскільки вони відповідають тому самому фазовому множнику

$$e^{-iK'\Lambda} = e^{-iK\Lambda} e^{-i2\pi} = e^{-iK\Lambda}.$$

Це очевидно, бо множник  $e^{-igz}$  сам по собі періодичний і може бути об'єднаний у одну періодичну функцію із  $p_K(z)$ . Отже, для повного задання всіх мод потрібно розглядати лише значен-

ня  $K$ , що знаходяться в інтервалі просторових частот шириною  $g = 2\pi/\Lambda$ . На практиці часто використовується інтервал  $\left[-\frac{g}{2}, \frac{g}{2}\right] = \left[-\frac{\pi}{\Lambda}, \frac{\pi}{\Lambda}\right]$ , який називають *першою зоною Брілюєна*.

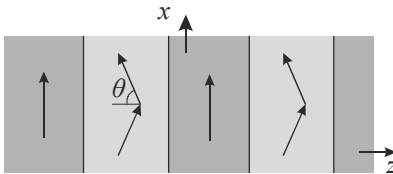
*Позаосьові моди Блоха.* Позаосьові оптичні моди, що поширюються під деякими кутами в площині  $x - z$ , мають вигляд функцій Блоха



$$U(x, y, z) = p_K(z) e^{-iKz} e^{-ik_x x}. \quad (2.19)$$

Однорідність середовища в напрямку  $x$  приводить залежність оптичної моди від  $x$  за гармонічним законом  $e^{-ik_x x}$ , не накладаючи інших обмежень на поперечну компоненту хвильового вектора  $k_x$ . У точці, де показник заломлення дорівнює  $\bar{n}$ , маємо  $k_x = \bar{n}k_0 \sin \theta$ , де  $\theta$  – кут нахилу хвилі відносно осі  $z$ . При поширенні хвилі крізь різні шари неоднорідного середовища цей кут змінюється, однак у силу закону Снелліуса величина  $\bar{n} \sin \theta$ , а, отже, і  $k_x$  не змінюються.

*Блохівські моди, нормальні до осі.* Коли кут падіння в найбільш щільному середовищі більше критичного кута, моди не поширюються уздовж осі періодичності (напрямок  $z$ ). Вони є *нормальними* до цієї осі модами, що поширюються в поперечному напрямі  $x$ , для яких блохівський вигляд дається формулою (2.19) при  $K = 0$



$$U(x, y, z) = p_0(z) e^{-ik_x x}, \quad (2.20)$$

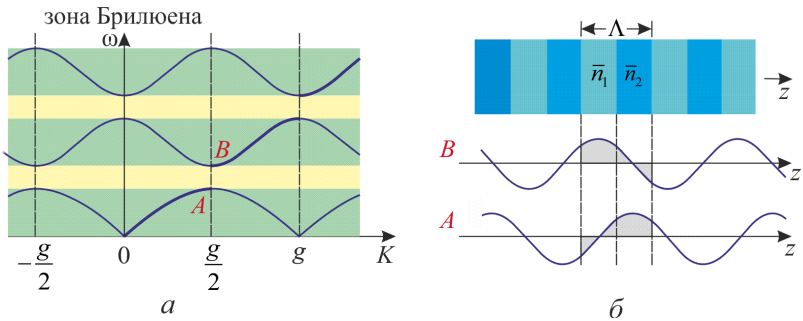
де  $p_0(z)$  - періодична функція, що являє собою стоячу уздовж осі періодичності хвилю.

**Задача на власні значення, дисперсійне співвідношення й фотонні заборонені зони.** Тепер, коли ми встановили загальний вигляд мод, що відповідає вимогам трансляційної симетрії періодичного середовища, перейдемо до розв'язку задачі на власні значення й власні функції, які впливають із узагальненого рівняння Гельмгольца. Для моди із блохівським хвильовим вектором  $K$  власні значення  $\omega^2/c^2$  породжують дискретну множину частот  $\omega$ . За допомогою цих значень будується дисперсійне співвідношення між  $K$  і  $\omega$ . Власні функції розглянутої задачі дозволяють визначити блохівські періодичні функції  $p_K(z)$  для кожного значення  $\omega$ , зв'язаного з даним  $K$ .

Дисперсійне співвідношення між  $K$  і  $\omega$  являє собою періодичну багатозначну функцію змінної  $K$  з періодом  $g$ , що є фундаментальної просторовою частотою періодичної структури; графічно вона часто зображується в межах першої зони Бриллюена  $-\frac{g}{2} < K \leq \frac{g}{2}$ , як схематично показане на рис. 2.5, а. Будучи представлена як монотонно зростаюча функція  $K$ , вона кусково-неперервна й має кінцеві розриви при значеннях  $K$ , рівних цілим значенням, кратних  $g/2$ . Ці розриви відповідають фотонним забороненим зонам, тобто смугам частот, при яких не існує розв'язків, а отже, і певних мод.

Походження розривів дисперсійної залежності  $\omega(K)$  пов'язане з особливою симетрією, яка виникає, наприклад, при  $K = g/2$ , тобто коли просторовий період хвилі, що поширюється, точно дорівнює половині періоду середовища. Розглянемо дві моди з  $K = \pm g/2$  і періодичними функціями Блоха  $p_K(z) = p_{\pm g/2}(z)$ . Оскільки ці моди поширюються з однаковим хвильовим числом, але у протилежних напрямках, то для них  $p_{-g/2}(z) = p_{g/2}(-z)$ . Але фактично ці дві моди – одна і та сама

мода, оскільки їх хвильові вектори Блоха відрізняються на  $g$ . Звідси випливає, що на краю зони Бриллюена є дві періодичні функції Блоха, інвертовані одна відносно одної. Оскільки середовище неоднорідне або кусково-однорідне в межах елементарної комірки, ці дві різні функції мають два різних власних значення, тобто дві різні частоти  $\omega$ . Цей факт пояснює появу розриву при перетинанні неперервною дисперсійною кривою  $\omega(K)$  межі першої зони Бриллюена. Аналогічні міркування пояснюють появу розривів при інших значеннях  $K$ , рівних будь-якому цілому значенню, кратному  $g/2$ .



**Рис. 2.5.** Дисперсійне співвідношення  $\omega(K)$  – багатозначна періодична функція з періодом  $g = 2\pi/\Lambda$  і розривами в точках, де  $K$ , кратне  $g/2$  (а). Функції Блоха в точках А і В на краю зони Бриллюена для діелектричного середовища з шарів, що чергуються ( $\bar{n}_2 > \bar{n}_1$ ) (б) [4]

Для пояснення деяких властивостей власних функцій корисно скористатися варіаційним принципом, виходячи з якого, власні функції ермітова оператора представляють собою ортогональні просторові розподіли, що мінімізують варіаційну енергію. Варіаційною енергією, асоційованою з лінійним оператором  $\mathcal{L}$  у рівнянні на власні значення (2.16), називається величина

$$E_v = \frac{1}{2} \frac{(\mathcal{H}, \mathcal{L}\mathcal{H})}{(\mathcal{H}, \mathcal{H})}. \quad (2.21)$$

З використанням рівнянь Максвелла можна показати, що

$$(\mathcal{H}, \mathcal{L}\mathcal{H}) = (\mathcal{H}, [\nabla, [\nabla, \mathcal{H}]]]) = \int \frac{|\mathcal{D}(\mathbf{r})|^2}{\epsilon(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

так що найменше значення  $E_v$  досягається для розподілів поля, у яких більші значення електричної індукції  $\mathcal{D}(\mathbf{r})$  розташовані в області низьких значень  $\epsilon^{-1}(\mathbf{r})$ , тобто більшого показника заломлення. Наприклад, якщо періодичне середовище складається з діелектричних шарів, що чергуються як показано на рис. 2.5, б, то в точці розриву у власної функції з меншою частотою електрична індукція зростає в шарах з більшим показником заломлення, а у власної функції з більшою частотою - у шарах з меншим показником заломлення. Тепер основною задачею є знайти розв'язки задачі на власні значення, пов'язаної з рівнянням Гельмгольца. Для цього існує два підходи.

1. **Застосування методів Фур'є-оптики.** Підхід ґрунтується на розкладанні періодичної функції  $\eta(z)$  для середовища й періодичної частини моди Блоха  $p_k(z)$  для поля в ряди Фур'є, в результаті чого рівняння Гельмгольца перетворюється на систему алгебраїчних рівнянь, що записуються у матричному вигляді, як і вирішуються чисельними методами, отримуються власні значення.

2. **Застосування методів матричної оптики.** Підхід застосовний до багат шарових (кусково-однорідних) середовищ із плоскими межами. Замість розв'язку рівняння Гельмгольца безпосередньо використовуються закони поширення в шарах і відбивання та заломлення на межах, які впливають з рівнянь Максвелла. Потім використовують матричні методи. Матрично-оптичний підхід призводить до задачі на власні значення (розмір матриці  $2 \times 2$ ), звідки визначаються закон дисперсії й моди Блоха.

### § 2.3. Матрична оптика періодичних середовищ

Одномірне періодичне середовище складається з ідентичних сегментів, які називають *елементарними комірками*, що періодично повторюються уздовж одного напрямку (осі  $z$ ) з пері-

одом  $\Lambda$  (рис. 2.6). Кожна з елементарних комірок містить послідовність діелектричних шарів без втрат або частково-відбиваючих дзеркал, розташованих у певному порядку й утворюючих взаємну систему, що описується унімодулярною хвильовою матрицею передачі

$$\mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} 1 & r \\ t^* & t \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

де  $t$  і  $r$  – комплексні амплітудні коефіцієнти пропускання й відбивання. Відповідні коефіцієнти пропускання й відбивання за інтенсивністю дорівнюють  $\mathcal{T} = |t|^2$  і  $\mathcal{R} = |r|^2$ . Середовище являє собою ґратку Бреґґа з нескінченним числом сегментів. Хвиля, що поширюється крізь середовище, зазнає багатократних пропускань і відбивань, і в результаті формується пряма і зворотна хвилі у кожній площині. Скористаємось матричним методом для знаходження мод Блоха.

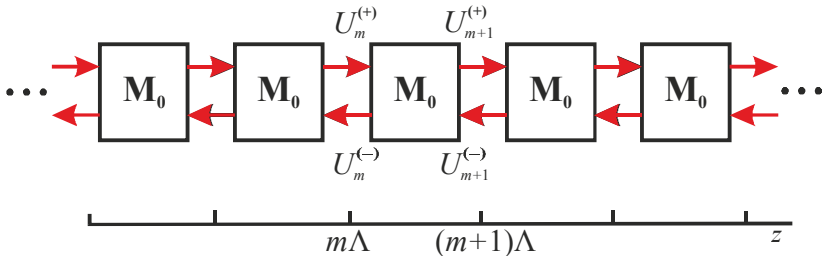


Рис. 2.6. Матричне представлення періодичного середовища

Нехай  $\{U_m^{(\pm)}\}$  – комплексні амплітуди прямої і зворотної хвиль у початковій точці  $z = m\Lambda$   $m$ -ої елементарної комірки. Знаючи ці амплітуди, можна визначити амплітуди в будь-якій іншій точці за допомогою відповідних хвильових матриць передачі. Розглянемо динаміку зміни амплітуд  $\{U_m^{(\pm)}\}$  від комірки до комірки. Ця динаміка описується рекурентними співвідношеннями

$$\begin{pmatrix} U_{m+1}^{(+)} \\ U_{m+1}^{(-)} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_0 \begin{pmatrix} U_m^{(+)} \\ U_m^{(-)} \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

за допомогою яких можна визначити амплітуди в даній комірці, якщо вони відомі в попередній комірці.

**Задача на власні значення і моди Блоха.** За визначенням *моди періодичного середовища* – це хвилі, що самовідтворюються, для яких

$$\begin{pmatrix} U_{m+1}^{(+)} \\ U_{m+1}^{(-)} \end{pmatrix} = e^{-i\phi} \begin{pmatrix} U_m^{(+)} \\ U_m^{(-)} \end{pmatrix}, \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

Після проходження відстані  $\Lambda$  (у цьому випадку – елементарної комірки) модулі прямої і зворотної хвиль залишаються незмінними, а фази змінюються на ту саму величину  $\phi$ , яку називають *фазою Блоха*. Відповідне хвильове число Блоха дорівнює  $K = \phi / \Lambda$ , так що

$$\phi = K\Lambda. \quad (2.26)$$

Визначення комплексних амплітуд  $U_m^{(\pm)}$  і фази  $\phi$ , що задовольняють умові самовідтворення (2.25), можна звести до задачі на власні значення. Покладемо в (2.24)  $m = 0$ , тоді з (2.25) отримаємо

$$\mathbf{M}_0 \begin{pmatrix} U_0^{(+)} \\ U_0^{(-)} \end{pmatrix} = e^{-i\phi} \begin{pmatrix} U_0^{(+)} \\ U_0^{(-)} \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Це задача на власні значення для двовимірної матриці  $\mathbf{M}_0$  елементарної комірки. Множник  $e^{-i\phi}$  представляє собою *власне значення*, а вектор з компонентами  $U_0^{(+)}$  і  $U_0^{(-)}$  – *власний вектор*.

Власні значення отримаємо, коли прирівняємо визначник матриці  $\mathbf{M}_0 - e^{-i\phi} \mathbf{I}$  до нуля. Помічаючи, що  $|t|^2 + |r|^2 = 1$ , знаходимо розв'язок отриманого квадратного рівняння у вигляді



$$e^{-i\phi} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{t} + \frac{1}{t^*} \right) \pm i \sqrt{1 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{t} + \frac{1}{t^*} \right)^2},$$

звідки

$$\cos \phi = \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{t} \right\}. \quad (2.28)$$

Оскільки  $\mathbf{M}_0$  – матриця розмірністю  $2 \times 2$ , вона має два власних значення. Отже, лише два з множини розв’язків (2.26) *незалежні*. Оскільки функція  $\arccos$  парна, два розв’язки в інтервалі  $[-\pi, \pi]$  мають однакові модулі й протилежні знаки. Вони відповідають модам Блоха, що поширюються в прямому й зворотному напрямках. Інші розв’язки, які отримують додаванням цілого числа  $2\pi$ , не є незалежними, тому що вони не відповідають фазовому множнику  $e^{-i\phi}$ .

Відповідні власні вектори матриці  $\mathbf{M}_0$  мають вигляд

$$\begin{pmatrix} U_0^{(+)} \\ U_0^{(-)} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} \frac{r}{t} \\ e^{-i\phi} - \frac{1}{t^*} \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

в чому можна переконатися, діючи на праву частину (2.29) матрицею  $\mathbf{M}_0$ . В результаті знову отримаємо праву частину (2.29) з точністю до постійної.

Періодичну функцію  $p_K(z)$ , пов’язану з модою Блоха, можна визначити, розглядаючи зміну амплітуд  $U_0^{(+)}$  і  $U_0^{(-)}$  при проходженні елементарної комірки. Наприклад, якщо початковий шар комірки – однорідне середовище товщиною  $d_1$  з показником заломлення  $\bar{n}_1$ , то на глибині  $z$  всередині цього шару хвиля має вигляд

$$p_K(z) e^{-iKz} = U_0^{(+)} e^{-i\bar{n}_1 k_0 z} + U_0^{(-)} e^{i\bar{n}_1 k_0 z}, \quad 0 < z < d_1. \quad (2.30)$$

Використовуючи (2.29) і (2.26) отримуємо з (2.30):

$$p_K(z) \propto \left[ -r e^{-i\bar{n}_1 k_0 z} + (e^{-iK\Lambda} - 1) e^{i\bar{n}_1 k_0 z} \right] e^{-iKz}, \quad 0 < z < d_1. \quad (2.31)$$

Поширення хвиль, згідно (2.31), у наступні шари у межах комірки можна описати за допомогою відповідних матриць  $\mathbf{M}$ .

**Дисперсійне співвідношення й фотонна зонна структура.** Дисперсійне співвідношення – це рівняння, що пов’язує кутову частоту  $\omega$  із хвильовим числом Блоха  $K$ . Рівняння (2.28), що визначає власне значення  $e^{-i\phi}$  матриці елементарної комірки, є вихідним для дисперсійного співвідношення у випадку однорізного періодичного середовища. Фаза  $\phi$  пропорційна  $K$ , а  $t = t(\omega)$  пов’язане із  $\omega$  через фазову затримку при поширенні на одну елементарну комірку, так що (2.28), записується у вигляді

$$\cos\left(2\pi \frac{K}{g}\right) = \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{t(\omega)}\right\}, \quad (2.32)$$

є дисперсійним співвідношенням між  $\omega$  і  $K$ . Тут  $g = 2\pi/\Lambda$  – фундаментальна просторова частота періодичного середовища.

Функція  $\cos(2\pi K/g)$  – періодична функція  $K$  з періодом  $g$ , тому для даного  $\omega$  рівняння (2.32) має нескінчену множину розв’язків. Проте розв’язки, що відрізняються на період  $g$ , не є незалежними, оскільки вони призводять до однакових хвиль Блоха. Із цієї причини прийнято обмежувати область визначення дисперсійного співвідношення одним періодом, гак що  $K$  приймає значення в інтервалі  $\left[-\frac{g}{2}, \frac{g}{2}\right] = \left[-\frac{\pi}{\Lambda}, \frac{\pi}{\Lambda}\right]$ , що являє собою першу зону Бриллюена. Це відповідає змінам фази в межах інтервалу  $[-\pi, \pi]$ . Далі, оскільки  $\cos(2\pi K/g)$  – парна функція  $K$ , при кожному значенні  $\omega$  всередині першої зони Бриллюена існує два незалежних значення  $K$  з рівними модулями й протилежними

знаками. Вони відповідають незалежним хвилям Блоха, що поширюються в прямому й зворотному напрямках.

Даному дисперсійному співвідношенню відповідає множина частотних смуг, які поділяють на два типи.

- ❖ **Режим поширення.** Спектральні смуги, всередині яких  $K$  має дійсні значення, відповідають модам, що поширюються. Вони визначаються умовою

$$\left| \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{t(\omega)} \right\} \right| \leq 1$$

і нумеруються індексами  $1, 2, \dots$ , починаючи зі смуги з найменшою частотою.

- ❖ **Режим фотонної забороненої зони.** Спектральні смуги, в яких  $K$  приймає комплексні значення, відповідають хвилям, які не можуть поширюватися, тобто швидко загасають. Вони визначаються умовою

$$\left| \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{t(\omega)} \right\} \right| > 1.$$

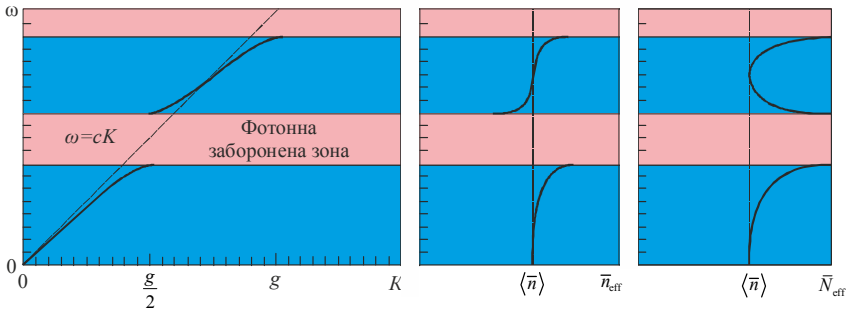
Їх називають також *фотонними забороненими зонами*, оскільки в них не існує мод, які поширюються.

При побудові дисперсійних кривих  $\omega(K)$  величини  $K$  часто виражають в одиницях фундаментальної просторової частоти періодичної структури  $g$ , а  $\omega$  – в одиницях частоти Брегга:  $\omega_B = \pi\nu/\Lambda$ , де  $\nu = c/\langle \bar{n} \rangle$ , а  $\langle \bar{n} \rangle$  – середній показник заломлення періодичного середовища. Відношення

$$\frac{\omega_B}{\left( \frac{g}{2} \right)} = \nu$$

визначає нахил дисперсійної кривої  $\omega = \nu K$  при поширенні хвилі в однорідному середовищі.

**Фазова та групова швидкості.** Величина відношення  $\omega/K$  відповідає фазовій швидкості та ефективному показнику заломлення  $\bar{n}_{\text{eff}} = cK/\omega$ . Групова швидкість  $v_g = d\omega/dK$  визначає поширення імпульсу в середовищі і пов'язана з ефективним груповим показником заломлення  $\bar{N}_{\text{eff}} = c(dK/d\omega)$ . Ці показники заломлення можна знайти в будь-якій точці дисперсійної кривої, визначаючи нахил дотичної  $d\omega/dK$  і відношення  $\omega/K$ , тобто нахил прямої, що з'єднує дану точку з початком координат. На рис. 2.7 схематично показані дисперсійні криві для періодичної структури з діелектричних шарів, що чергуються, а також ефективний і груповий показники заломлення в діапазоні частот, що відповідає двом фотонним зонам із фотонною забороненою зоною між ними.



**Рис. 2.7.** Частотна залежність ефективного показника заломлення  $\bar{n}_{\text{eff}}$ , який визначає фазову швидкість, і ефективного групового показника  $\bar{N}_{\text{eff}}$ , який визначає групову швидкість [4]

На низьких частотах у межах першої фотонної зони  $\bar{n}_{\text{eff}}$  приблизно дорівнює середньому показнику заломлення  $\langle \bar{n} \rangle$ . Це очікуваний результат, оскільки при більших довжинах хвиль матеріал поводить себе як однорідне середовище із середнім показником заломлення. З ростом частоти  $\bar{n}_{\text{eff}}$  зростає порівняно з  $\langle \bar{n} \rangle$ , досягаючи найбільшого значення на краю зони. На дні

наступної зони  $\bar{n}_{\text{eff}}$  менше, ніж  $\langle \bar{n} \rangle$ , потім він зростає й наближається до  $\langle \bar{n} \rangle$  в середині зони.

Такий спад  $\bar{n}_{\text{eff}}$  від значення більше середнього у верхній частині першої зони до значення менше середнього в нижній частині другої зони можна віднести на рахунок істотної відмінності просторових розподілів поля у відповідних мод Блоха, ортогональних одна одній. Мода у верхній частині нижньої зони має більшу енергію в шарах діелектрика з більшим показником заломлення, тому її ефективний показник заломлення вище за середнє. У моди в нижній частині верхньої зони, навпаки, енергія зосереджена в шарах діелектрика з меншим показником заломлення, і ефективний показник заломлення менше середнього.

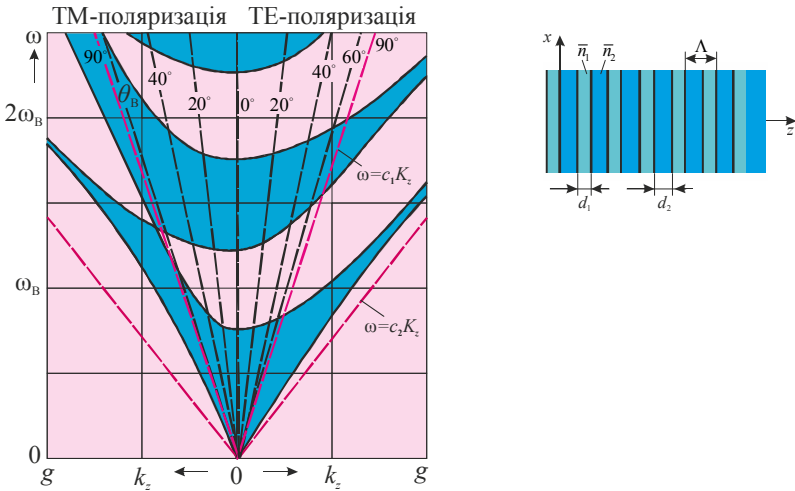
Частотна залежність ефективного групового показника заломлення  $\bar{N}_{\text{eff}}$  виглядає інакше, ніж ефективного показника заломлення  $\bar{n}_{\text{eff}}$ , що показано на рис. 2.7. З наближенням до країв зони (знизу або зверху) цей показник суттєво збільшується, так що групова швидкість значно зменшується, тобто поблизу країв зони імпульси поширюються дуже повільно.

**Дисперсійне співвідношення й зонна структура у випадку позаосьових хвиль.** Для позаосьових хвиль дисперсійне співвідношення визначається тим же самим рівнянням  $\cos K\Lambda = \text{Re}\{t^{-1}(\omega)\}$ , де, проте, тепер  $\text{Re}\{t^{-1}(\omega)\}$  залежить від кутів падіння усередині шарів кожного сегмента й від стану поляризації (ТЕ або ТМ). Наприклад, для періодичного середовища з діелектричних шарів, що чергуються  $\text{Re}\{t^{-1}(\omega)\}$  має більш загальний вигляд.

Оскільки та сама поперечна компонента  $k_x$  хвильового вектора визначає кути падіння у двох шарах ( $k_x = \bar{n}_1 k_0 \sin \theta_1 = \bar{n}_2 k_0 \sin \theta_2$ ), зручніше виражати дисперсійне співвідношення не через кут  $\theta$ , а через  $k_x$ , і зображувати його у вигляді тривимірної поверхні  $\omega = \omega(K, k_x)$ . Кожне значення  $k_x$

породжує дисперсійну діаграму з дозволеними й забороненими фотонними зонами.

Більш простим представленням тривимірної поверхні  $\omega = \omega(K, k_x)$  є *проекційна дисперсійна діаграма*, що являє собою двовимірне зображення країв зон залежно від  $k_x$  для ТЕ- і ТМ-поляризацій і наведена на рис. 2.8. Така діаграма будується шляхом проектування фотонних дозволених і заборонених зон на кожну вертикаль, яка відповідає певному значенню  $k_x$ . На рис. 2.8 показані дозвалені і заборонені фотонні зони.



**Рис. 2.8.** Проекційна дисперсійна діаграма для періодичного середовища із шарів діелектрика, що чергуються, з  $\bar{n}_1 = 1,5$ ,  $\bar{n}_2 = 3,5$ ,  $d_1 = d_2 = \Lambda/2$ . Тут  $\omega_B = \pi c / \langle \bar{n} \rangle \Lambda$  і  $g = 2\pi / \Lambda$ . Штрихові лінії відповідають фіксованим кутам падіння  $\theta_1$  у шарі 1, включаючи кут Брюстера  $\theta_B = 66,8^\circ$ . Точки області, обмеженої світловими лініями  $\omega = v_1 k_x$  і  $\omega = v_2 k_x$ , являють собою моди, нормальні до осі [4]

На цій діаграмі кожному куту падіння відповідає пряма лінія, що проходить через початок координат. Наприклад, кут падіння  $\theta_1$  у шарі 1 відповідає лінії  $k_x = \omega \sin \theta_1 / v_1$ , тобто

$\omega = v_1 k_x / \sin \theta_1$ , де  $v_1 = c / \bar{n}_1$ . Лінія  $\omega = v_1 k_x$ , що називається *світловою лінією*, відповідає  $\theta = 90^\circ$ . Аналогічні лінії можна побудувати для кутів падіння в середовищі 2, з них на рис. 2.8 показана лише світлова лінія  $\omega = v_2 k_x$  у припущенні, що  $\bar{n}_1 < \bar{n}_2$ , тобто  $v_2 < v_1$ . Точки області, обмеженої двома світловими лініями, представляють моди, нормальні відносно осі, які поширюються в поперечному напрямку, зазнаючи повне відбивання в більш щільному середовищі (середовищі 2).

Виникає питання: чи існує така область частот, у якій поширення хвиль заборонене за будь-яких кутів падіння  $\theta_1$  і  $\theta_2$  і для обох поляризацій? Це було б можливо, якщо б заборонені зони для всіх значень  $k_x$  між лініями  $k_x = 0$  і  $k_x = \omega / v_2$  для обох поляризацій розташувалися таким чином, щоб утворювалася загальна фотонна заборонена зона. Виявляється, що така ситуація взагалі неможлива в одномірних періодичних структурах. Вона можлива лише у двовимірних і тривимірних періодичних структурах.

Існує особливий випадок, коли фотонна заборонена зона взагалі не може виникнути. Це випадок похилого падіння ТМ-хвилі під кутом Брюстера  $\theta_B = \text{arctg}(\bar{n}_2 / \bar{n}_1)$  у шарі 1. Як показано на рис. 2.9, світлова лінія, що відповідає цьому куту, не перетинає заборонених зон. Це не дивно, тому що при такому куті падіння коефіцієнт відбивання елементарної комірки дорівнює нулю, пряма й зворотна хвилі не зв'язані, і колективний ефект, що призводить до повного відбивання, відсутній.

## § 2.4. Фур'є-оптика періодичних середовищ

Матричний аналіз періодичних середовищ застосовний до шаруватих (тобто кусково-однорідних) середовищ. Більш загальний підхід, придатний для опису довільних періодичних середовищ, ґрунтується на розкладанні періодичних функцій у ряди Фур'є з перетворенням рівняння Гельмгольца в систему алгебраїчних рівнянь, розв'язки якої дає дисперсійне співвідношення й моди Блоха. Цей підхід можна узагальнити на дво- і тривимірні періодичні середовища.

Хвиля, що поширюється уздовж осі одновимірного періодичного середовища (осі  $z$ ) і поляризована в напрямку  $x$ , описується узагальненим рівнянням Гельмгольца (2.16). Оскільки функція  $\eta(z)$  періодична з періодом  $\Lambda$ , її можна розкласти в ряд Фур'є

$$\eta(z) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \eta_l e^{-ilgz}, \quad (2.33)$$

де  $g = 2\pi / \Lambda$  – просторова частота періодичної структури;  $\eta_l$  – коефіцієнт Фур'є для  $l$ -ої гармоніки. Діелектрична непроникність  $\eta(z)$  дійсна, тому  $\eta_{-l} = \eta_l^*$ .

Періодична частина хвилі Блоха  $p_K(z)$  в (2.18) також може бути розкладена в ряд Фур'є

$$p_K(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m e^{-imgz}, \quad (2.34)$$

в силу чого магнітне поле хвилі Блоха набуває вигляду

$$\mathcal{H}_y(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m e^{-i(K+mg)z}. \quad (2.35)$$

Для стислості залежність коефіцієнтів Фур'є  $\{C_m\}$  від хвильового числа Блоха  $K$  не вказана. Підставляючи ці розклади в рівняння Гельмгольца (2.16) і прирівнюючи коефіцієнти при однакових гармоніках, отримуємо

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} F_{ml} C_m = \frac{\omega^2}{c^2} C_m; \quad F_{ml} = (K + mg)(K + lg)\eta_{m-l}, \quad (2.36)$$

де  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Диференціальне рівняння (2.16) перетворилося в систему лінійних рівнянь (2.36) для невідомих коефіцієнтів Фур'є  $\{C_m\}$ . Ці рівняння можна записати у вигляді матричної задачі на власні значення. Для кожного  $K$  власні значення  $\omega^2 / c^2$  відповідають множині значень  $\omega$ , що дозволяє побудувати дисперсійне



співвідношення між  $\omega$  і  $K$ . Власні вектори являють собою набори коефіцієнтів  $\{C_m\}$ , що визначають періодичну функцію моди Блоха  $p_K(z)$  для кожного  $K$ .

Ця задача на власні значення для матриці  $\mathbf{F}$  з елементами  $F_{ml}$ , які визначаються з системи рівнянь, яке можна розв'язати із застосуванням стандартних чисельних методів. Оскільки  $\eta_{m-l} = \eta_{l-m}^*$ , матриця  $\mathbf{F}$  ермітова, тобто  $F_{ml} = F_{lm}^*$ . Зазначимо, що якби ми використовували рівняння Гельмгольца не для магнітного, а для електричного поля, то отримали б інше матричне представлення задачі на власні значення, у якого матриця неермітова, що ускладнює розв'язки.

**Наближений розв'язок задачі на власні значення.** У рівняннях (2.36) гармоніки оптичної хвилі зв'язані одна з одною через гармоніки періодичного середовища. Гармоніка оптичної хвилі із просторовою частотою  $K + lg$  змішується з гармонікою середовища на частоті  $(m-l)g$  і вносить вклад у гармоніку оптичної хвилі на частоті

$$(K + lg) + (m - l)g = K + mg.$$

Умови, за яких виникає сильний зв'язок, можна визначити за допомогою виділення  $m$ -го члена з (2.36), що призводить до виразу

$$C_m = \sum_{l \neq m} \eta_{m-l} \frac{(K + mg)(K + lg)}{\eta_0 \left( \frac{\langle \bar{n} \rangle \omega}{c} \right)^2 - (K + mg)^2} C_l, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (2.37)$$

де  $\langle \bar{n} \rangle$  – середній показник заломлення середовища,

$$\langle \bar{n} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\eta_0}}.$$

Сильний зв'язок між  $m$ -ю гармонікою хвилі й іншими гармоніками існує, якщо знаменник в (2.37) малий, тобто

$$\frac{\langle \bar{n} \rangle \omega}{c} = |K + mg|. \quad (2.38)$$

Це рівняння виражає резонансну умову взаємодії гармонік. Його можна розглядати також як умову фазового синхронізму.

На рис. 2.9 показано графік (2.38) при точній рівності лівої й правої частин. Для кожного значення  $m$  графік залежності  $\omega$  від  $K$  має вигляд  $V$ -подібної кривої. Точки перетину таких кривих визначають загальні значення  $\omega$  і  $K$ , при яких рівняння (2.38) виконується одночасно для двох гармонік. Перетини кривої  $m = 0$  (штрихова лінія) з кривими для  $m = -1, -2, \dots$ , відмічені чорними кружками, відповідають забороненим зонам нижчих порядків 1, 2, ... відповідно. У кожній точці перетину  $K$  дорівнює цілому кратному  $g/2$ , а  $\omega$  – цілому кратному частоти Брегга:

$$\omega_B = \frac{c}{\langle \bar{n} \rangle} \frac{g}{2} \quad \text{або} \quad \nu_B = \frac{\omega_B}{2\pi} = \frac{c}{2\langle \bar{n} \rangle \Lambda}.$$

Вона відповідає брегівській довжині хвилі  $\lambda_B = 2\Lambda$  в середовищі й, отже, повному відбиванню. Невідмічені перетини на рис. 2.9 не відповідають незалежним розв'язкам, оскільки для кожного з них  $\omega$  має те ж значення, що й в одного з відмічених перетинів, а значення  $K$  відрізняються на постійну оберненої ґратки  $g$ .

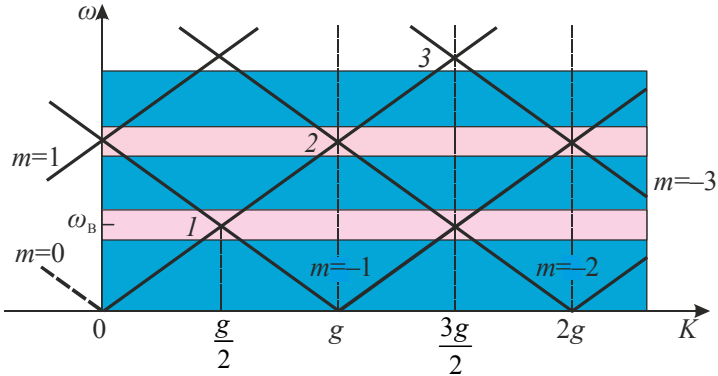
Найнижча заборонена зона відповідає перетину кривих  $m = 0$  і  $m = -1$  (точка 1 на рис. 2.9). У цьому випадку сильно зв'язані лише коефіцієнти  $C_0$  і  $C_{-1}$ , так що з (2.37) отримуємо два рівняння:

$$C_0 = \frac{\eta_1}{\eta_0} \frac{(K - g)K}{\left(\frac{\langle \bar{n} \rangle \omega}{c}\right)^2 - K^2} C_{-1}; \quad (2.39)$$

$$C_{-1} = \frac{\eta_1^*}{\eta_0} \frac{K(K - g)}{\left(\frac{\langle \bar{n} \rangle \omega}{c}\right)^2 - (K - g)^2} C_0, \quad (2.40)$$

де  $\eta_{-1} = \eta_1^*$ . Ці рівняння сумісні, якщо

$$\frac{|\eta_1|^2}{\eta_0^2} K^2 (K - g)^2 = \left( \omega^2 \frac{\langle \bar{n} \rangle^2}{c^2} - K^2 \right) \left( \omega^2 \frac{\langle \bar{n} \rangle^2}{c^2} - (K - g)^2 \right). \quad (2.41)$$



**Рис. 2.9.** Графік (2.36) при точній рівності лівої й правої частин для різних значень  $m$ . Крива  $m=0$  показана штриховою лінією. Сильний зв'язок між гармоніками оптичної хвилі й гармоніками середовища має місце в точках перетину 1, 2, ..., які відповідають забороненим зонам нижчих порядків [4]

Графік цього співвідношення (рис. 2.10) демонструє дисперсійне співвідношення поблизу краю забороненої зони, де це рівняння вірне. При  $K = g/2$  з (2.41) отримуємо дві частоти

$$\omega = \omega_B \sqrt{1 \pm \frac{|\eta_1|}{\eta_0}}, \quad (2.42)$$

що визначають краї першої фотонної забороненої зони. Центр зони знаходиться на частоті Брегга

$$\omega_B = \frac{c}{\langle \bar{n} \rangle} \frac{g}{2} = \frac{\pi}{\Lambda} \frac{c}{\langle \bar{n} \rangle}.$$

Відношення ширини забороненої зони до її центральної частоти, що називають *відносною шириною зони*, зростає зі збільшенням контрасту структури  $|\eta_1|/\eta_0$ .

Аналогічна процедура може бути використана для фотонних заборонених зон більш високого порядку. Ширина  $m$ -ої зони визначається формулою (2.42), в якій відношення потрібно замінити на  $|\eta_m|/\eta_0$ , оскільки вищі заборонені зони визначаються вищими просторовими гармоніками періодичної функції  $\eta(z)$ .

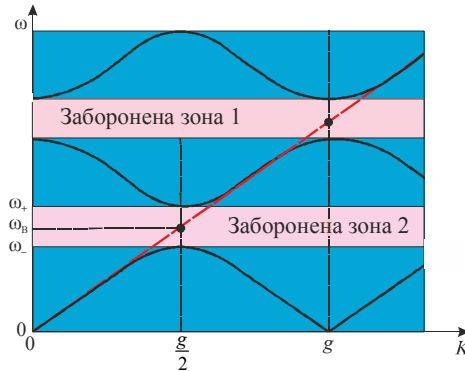


Рис. 2.10. Дисперсійне співвідношення в околі фотонних заборонених зон [4]

**Позаосьові хвилі.** Дисперсійне співвідношення для позаосьових хвиль можна визначити за допомогою того ж методу розкладу Фур'є. Для позаосьової хвилі ТМ, що поширюється в довільному напрямку в площині  $x-z$ , рівняння Гельмгольца має вигляд (2.16). Хвиля Блоха являє собою узагальнення (2.35), яке отримують з використанням (2.19)

$$\mathcal{H}_y(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m e^{-i(K+mg)z} e^{-ik_x x}. \quad (2.43)$$

Виконуючи обчислення, аналогічні випадку аксіальної хвилі, приходимо до системи алгебраїчних рівнянь для коефіцієнтів  $C_m$ :

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{ml} C_l = \frac{\omega^2}{c^2} C_m; \quad F_{ml} = [(K+mg)(K+lg) + k_x^2] \eta_{m-l}, \quad (2.44)$$

Рівняння (2.44) є узагальненням (2.36) для випадку позаосьової хвилі. Дисперсійне співвідношення для набору частот

$\omega$ , пов'язаних з кожною парою значень  $K$  і  $k_x$ , можна отримати шляхом розв'язку цієї матричної задачі на власні значення.

***Межі між періодичними й однорідними середовищами.***

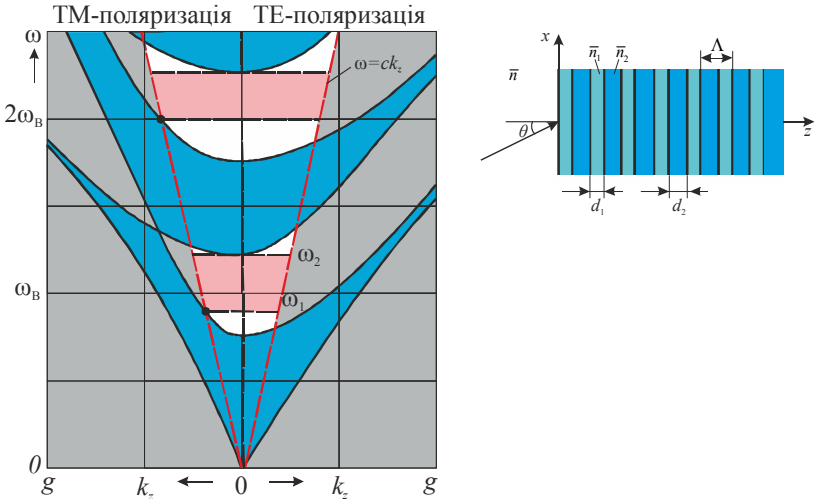
Дотепер дослідження поширення світла у періодичних середовищах було обмежено дисперсійними співвідношеннями й пов'язаною з ними зонною структурою, а також оцінками фазової й групової швидкості хвиль. За визначенням періодичне середовище необмежено поширюється у всіх напрямках. Наступний крок полягає у вивченні відбивання й пропускання на межах між періодичним і однорідним середовищем. Спочатку розглянемо відбивання від однієї межі, а потім – періодичне середовище, що перебуває в однорідному середовищі.

***Всюди направлене відбивання від однієї межі.*** Дослідимо проходження й відбивання оптичної хвилі на межі між напівнескінченим однорідним середовищем і напівнескінченим періодичним середовищем (рис. 2.11). Покажемо, що за певних умов і в певному діапазоні кутових частот періодичне середовище діє як ідеальне дзеркало, що повністю відбиває світло, яке падає під будь-яким кутом і з будь-якою поляризацією.

Проходження й відбивання хвилі на межі поділу двох середовищ визначається умовою фазового синхронізму. Наприклад, на межі між двома однорідними середовищами поперечна компонента хвильового вектора  $k_x$  повинна бути однаковою по обидві боки межі. Оскільки  $k_x = k \sin \theta = \omega \bar{n} \sin \theta / c$ , ця умова означає, що добуток  $\bar{n} \sin \theta$  інваріантний, звідси випливає закон заломлення Снелліуса.

Аналогічно, для хвилі, що падає з однорідного середовища на межу одномірного періодичного середовища,  $k_x$  повинне залишатися незмінним. Якщо падаюча хвиля має кутову частоту  $\omega$  і кут падіння  $\theta$ , то  $k_x = k \sin \theta = \frac{\omega}{c} \bar{n} \sin \theta$ , де  $\bar{n}$  – показник заломлення однорідного середовища. Знаючи  $k_x$  і  $\omega$ , можна скористатися дисперсійним співвідношенням  $\omega = \omega(K, k_x)$  для періодич-

ного середовища при відповідній поляризації світла, щоб визначити хвильове число Блоха  $K$ . Якщо кутова частота  $\omega$  лежить у забороненій зоні при даному значенні  $k_x$ , то падаюча хвиля не буде поширюватися в періодичному середовищі, а повністю відіб'ється від неї. Ця процедура повинна бути повторена для всіх частот, кутів падіння й поляризацій падаючої хвилі.



**Рис. 2.11.** Проекційна дисперсійна діаграма для середовища із чергуванням діелектричних шарів з  $\bar{n}_1 = 1,5$ ,  $\bar{n}_2 = 3,5$ ,  $d_1 = d_2 = \Lambda/2$ . Пунктирні лінії однорідному середовищу з показником заломлення  $\bar{n} = 1$ . У спектральній смузі між  $\omega_1$  і  $\omega_2$  середовище діє як ідеальний всюдонаправлений відбивач для всіх поляризацій. Аналогічна смуга показана на більш високих частотах [4]

Рис. 2.11 відповідає рис. 2.8 з виділенням дозволених областей  $\omega - k_x$  всередині світлового конуса. Хвилі, що падають із однорідного середовища під будь-якими кутами й з обома поляризаціями, представляються точками цих областей; точки поза даними областями недоступні хвилям, що падають із однорідного середовища, незалежно від їхнього кута падіння й поляризації. Спектральну смугу між частотами  $\omega_1$  і  $\omega_2$ , показано на рис. 2.11, вона являє особливий інтерес, оскільки всі точки в цій

смузі потрапляють у фотонну заборонену зону. Отже, у цій смузі ніяка падаюча хвиля, які б не були її кут падіння й поляризація, не може бути погоджена з хвилею, що поширюється в періодичному середовищі, межа якої поводить себе як ідеальний всюдинаправлений відбивач. На рис. 2.11 показана й ще одна спектральна смуга на більш високих частотах, яка поводить себе аналогічно.

### ***Шар періодичного матеріалу в однорідному середовищі.***

Шар одномірного періодичного матеріалу, занурений в однорідне середовище, є не що інше, як одномірна ґратка Брегга з кінцевим числом сегментів.

Можна очікувати, що ґратка Брегга з більшим, але кінцевим числом сегментів  $N$  набуває властивостей періодичного середовища з аналогічних елементарних комірок. Це насправді так, оскільки смуги пропускання й смуги поглинання ґратки Брегга математично ідентичні фотонним дозволим і забороненим зонам протяжного періодичного середовища. Проте спектральна залежність коефіцієнтів пропускання й відбивання ґратки Брегга, осцилюючий характер якої чутливий до розміру ґратки й наявності в неї меж, не має аналога в протяжному періодичному середовищі.

Аналогічно, фазова і групова швидкості та пов'язані з ними ефективні показники заломлення, що визначаються з дисперсійного рівняння в протяжному періодичному середовищі, не мають прямих аналогів у випадку ґратки Брегга кінцевого розміру. Проте такі параметри можна ввести й для ґратки, якщо визначити її комплексний амплітудний коефіцієнт пропускання  $t(\omega)$  і приписати його шару однорідного середовища тієї ж товщини за допомогою співвідношення  $\arg\{t_N\} = \frac{\omega}{c} \bar{n}_{\text{eff}} d$ .

Потім можна ввести ефективний груповий показник заломлення

$$\bar{N}_{\text{eff}} = \bar{n}_{\text{eff}} + \omega \frac{d\bar{n}_{\text{eff}}}{d\omega}.$$

Залежність цих ефективних показників заломлення від частоти відрізняється від показаної на рис. 2.11 для протяжного періодичного

середовища тим, що вона має коливання усередині смуг пропускання. Однак при більших  $N$ , скажемо, більше 100, ці коливання згладжуються й ефективні показники заломлення стають приблизно такими ж, як і для протяжного періодичного середовища.

Інша цікава конфігурація – шар однорідного середовища, занурений у періодичне середовище. У цій конфігурації світло може поширюватися шаром за рахунок всюдинаправленого ідеального відбивання від меж навколишнього періодичного середовища, так що шар стає оптичним хвилеводом.

### § 2.5. Двовимірні й тривимірні фотонні кристали

Поняття, введені для опису поширення хвиль в одноірних періодичних середовищах, легко узагальнити на випадки двовимірних і тривимірних періодичних структур. На відміну від одноірних структур, двовимірні фотонні кристали мають двомірно-повні фотонні заборонені зони, тобто загальні заборонені зони для хвиль обох поляризацій, що поширюються у будь-якому напрямку в площині періодичності. Однак тримірно-повні заборонені зони, тобто загальні заборонені зони для всіх напрямків і поляризацій, можуть існувати лише у тривимірних фотонних кристалах. Математичний опис двовимірних і тривимірних періодичних середовищ більш складний і графічне представлення дисперсійних діаграм більш складне внаслідок появи додаткових ступенів вільності, проте основні концепції ті ж самі, що і для одноірних періодичних середовищ.

#### *Двовимірні фотонні кристали.*

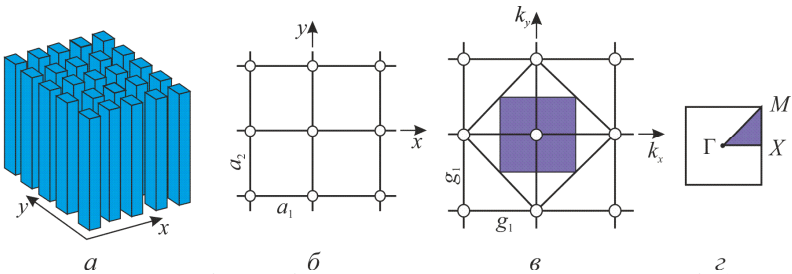
*Двовимірні періодичні структури.* Розглянемо двовимірну періодичну структуру, наприклад, набір однакових паралельних стрижнів, трубок або жил, занурених в однорідне середовище (рис. 2.12, *a*) і розташованих у вигляді прямокутної ґратки, як показано на рис. 2.12, *б*. Діелектрична непроникність  $\eta(x, y)$  є періодичною функцією поперечних координат  $x, y$  й однорідна в аксіальному напрямку  $z$ . Якщо  $a_1$  і  $a_2$  – періоди в напрямках  $x$  та  $y$ , то  $\eta(x, y)$  задовольняє умові трансляційної симетрії для будь-



яких цілих  $m_1$  і  $m_2$ . Ця періодична функція представляється двовимірним розкладом у ряд Фур'є:

$$\eta(x, y) = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \eta_{l_1 l_2} e^{-i l_1 g_1 x} e^{-i l_2 g_2 y}, \quad (2.46)$$

де  $g_1 = 2\pi/a_1$  і  $g_2 = 2\pi/a_2$  – фундаментальні просторові частоти у напрямках  $x$  та  $y$ , а  $l_1 g_1$  і  $l_2 g_2$  – їх гармоніки. Коефіцієнти залежать від профілю періодичної функції  $\eta(x, y)$ , тобто від розміру стрижнів.



**Рис. 2.12.** Двовимірна періодична структура з паралельних стрижнів (а). Прямокутна гратка, у вузлах якої розташовані стрижні (б). Двовимірний Фур'є-образ точок гратки – новий набір точок, що утворюють обернену гратку з періодами  $g_1 = 2\pi/a_1$  і  $g_2 = 2\pi/a_2$  (в). Незвідна зона Бриллюена – трикутник  $ГМХ$  (г) [4]

$$\eta(x + m_1 a_1, y + m_2 a_2) = \eta(x, y) \quad (2.45)$$

Двовимірний Фур'є-образ періодичної функції складається із точок (дельта-функцій), що утворюють прямокутну гратку, як показано на рис. 2.12, в. Ця гратка у Фур'є-просторі відома у фізиці твердого тіла як обернена гратка.

Які оптичні моди системи з такою симетрією? Відповідь на це питання представляє собою просте узагальнення одномірного випадку, описуваного формулою (2.17). Для хвиль, що поширюються паралельно площині  $x - y$ , ці моди являють собою двовимірні хвилі Блоха

$$U(x, y) = p_{K_x K_y}(x, y) e^{-iK_x x} e^{-iK_y y}, \quad (2.47)$$

де  $p_{K_x K_y}(x, y)$  – періодична функція з тими ж періодами, що і у середовища. Хвиля характеризується парою хвильових чисел Блоха  $(K_x, K_y)$ . Інша хвиля із хвильовими числами Блоха  $(K_x + g_1, K_y + g_2)$  не є новою модою. Як показано на рис. 2.12, в, повний набір мод на Фур’є-площині характеризується точками, що лежать усередині прямокутника  $[-g_1/2 < K_x \leq g_1/2]$ ,  $[-g_2/2 < K_y \leq g_2/2]$ , що являє собою першу зону Бриллюена.

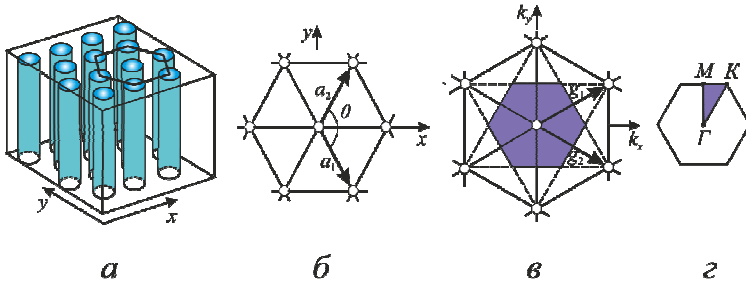
Для скорочення набору незалежних хвильових векторів Блоха у межах першої зони Бриллюена можуть бути використані інші симетрії. Коли враховані всі наявні симетрії, отримувана зона Бриллюена називається *незвідною*. Наприклад, обертальна симетрія, якою характеризується квадратна ґратка, приводить до незвідної зони Бриллюена у вигляді трикутника, як видно на рис. 2.12, з.

*Двовимірні косоперіодичні структури.* Прикладом іншого класу двовимірних періодичних структур є набір циліндричних отворів, розташованих у вигляді трикутної ґратки, як показано на рис. 2.13, а. Оскільки точки ґратки розташовані косо (не вздовж осей  $x$  або  $y$ ), для побудови ґратки введемо два основних вектори трансляції  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$  (рис. 2.13, б), тоді кожна точка ґратки має радіус вектор  $\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$ , де  $m_1$  і  $m_2$  – цілі числа. Введемо також радіус-вектор  $\mathbf{r}_T = (x, y)$ , так що періодична функція  $\epsilon(\mathbf{r}_T) = \epsilon(x, y)$  задовольняє умові трансляційної симетрії  $\epsilon(\mathbf{r}_T) = \epsilon(\mathbf{r}_T + \mathbf{R})$  (індекс «Т» означає поперечність).

Подвійне розкладання Фур’є для такої функції породжує набір точок оберненої ґратки, що визначається векторами  $\mathbf{g}_1$  і  $\mathbf{g}_2$ , ортогональними  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$ , відповідно, і мають значення

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a_1 \sin \theta}; \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a_2 \sin \theta},$$

де  $\theta$  – кут між векторами  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$ . Двовимірна обернена гратка теж трикутна й характеризується вектором  $\mathbf{G} = l_1 \mathbf{g}_1 + l_2 \mathbf{g}_2$ , де  $l_1$  і  $l_2$  – цілі числа (рис. 2.13, в).



**Рис. 2.13.** Двовимірна періодична структура з паралельних циліндричних отворів (а). Трикутна гратка, у вузлах якої розташовані отвори. На схемі вектори  $\mathbf{a}_1$  і  $\mathbf{a}_2$  рівні за величиною,  $a_1 = a_2 = a$ , і утворюють кут  $\theta = 120^\circ$  (б). Обернена гратка являє собою теж шестикутник (в). Перша зона Бриллюена – правильний шестикутник (в). Незвідна зона Бриллюена – трикутник  $\Gamma MK$  (г) [4]

Для хвиль, що поширюються паралельно площині  $x$ - $y$ , моди Блоха мають вигляд

$$U(\mathbf{r}_T) = p_{\mathbf{K}_T}(\mathbf{r}_T) e^{-i\mathbf{K}_T \cdot \mathbf{r}_T}, \quad (2.48)$$

де  $\mathbf{K}_T = (K_x, K_y)$  – хвильовий вектор Блоха, а  $p_{\mathbf{K}_T}(\mathbf{r}_T)$  – двовірно-періодична функція тієї ж гратки. Дві моди Блоха із хвильовими векторами  $\mathbf{K}_T$  і  $\mathbf{K}_T + \mathbf{G}$  еквівалентні. Повний набір хвильових векторів Блоха включає лише вектори, кінці яких лежать усередині першої зони Бриллюена, показаної на рис. 2.13, в. Дисперсійне співвідношення можна отримати з умови, щоб хвиля Блоха (2.45) або (2.46) задовольняла узагальненому рівнянню Гельмгольца.

### Тривимірні фотонні кристали.

*Структура кристала.* Тривимірний фотонний кристал можна отримати шляхом вміщення однакових копій базової діелектричної структури, таких як куля або куб, у точки тривимірної ґратки, що визначається вектором ґратки  $\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ , де  $m_1, m_2, m_3$  – цілі числа,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  – основні вектори, що визначають елементарну комірку. Структура в цілому періодична, й її оптичні властивості, такі як діелектрична проникність  $\varepsilon(\mathbf{r})$  і непроникність  $\eta(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 / \varepsilon(\mathbf{r})$ , інваріантні відносно трансляції на  $\mathbf{R}$ , наприклад,

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.49)$$

для всіх точок  $\mathbf{r}$ . Отже, ці періодичні функції можна розкласти в потрійний ряд Фур'є

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \eta_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.50)$$

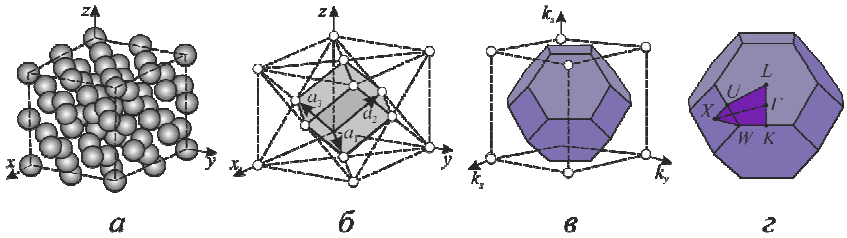
де  $\mathbf{G} = \ell_1 \mathbf{g}_1 + \ell_2 \mathbf{g}_2 + \ell_3 \mathbf{g}_3$  – вектор, що визначається основними векторами  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$  оберненої ґратки;  $\ell_1, \ell_2, \ell_3$  – цілі числа. Вектори  $\mathbf{g}$  виражаються через вектори  $\mathbf{a}$  формулами

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}; \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}; \quad \mathbf{g}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}, \quad (2.51)$$

так що  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$ ,  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi$ ,  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi$ , тобто  $\mathbf{g}_1$  ортогональний  $\mathbf{a}_2$  і  $\mathbf{a}_3$ , а його довжина обернено пропорційна довжині  $\mathbf{a}_1$ . Такі ж властивості притаманні векторам  $\mathbf{g}_2$  і  $\mathbf{g}_3$ . Можна показати також, що  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi$ .

Якщо  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  і  $\mathbf{a}_3$  взаємно ортогональні, то  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$  і  $\mathbf{g}_3$  також взаємно ортогональні, а їх величини  $g_1 = 2\pi / a_1$ ,  $g_2 = 2\pi / a_2$  і  $g_3 = 2\pi / a_3$  являють просторові частоти, пов'язані з періодичністю у кожному із трьох напрямків. Приклад триви-

мірної кристалічної ґратки й відповідної оберненої ґратки наведені на рис. 2.14.



**Рис. 2.14.** Тривимірна періодична структура з діелектричних сфер (а). Сфери розташовані у вузлах ґратки типу алмаза (кубічної гранецентрованої) з

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z),$$

де  $a$  – стала ґратки (б). Відповідна обернена ґратка – кубічна об’ємноцентрована, із зоною Бриллюена, відзначеною бузковим кольором і відомою як комірка Вігнера – Зейца (в). Незвідна зона Бриллюена являє собою багатогранник, вершини якого відмічені кристалографічними символами  $\Gamma XULKW$  (г) [4]

**Моди Блоха.** Моди тривимірного періодичного середовища – це хвилі, що зберігають свою форму при трансляції на вектор ґратки  $\mathbf{R}$  і змінюються при цьому лише на множник з модулем, рівним одиниці. Ці моди мають блохівський вигляд  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{e}_p$ , де  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$  – функція, періодична в трьох вимірах; її періодичність характеризується тим же вектором  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{K}$  – хвильовий вектор Блоха;  $\mathbf{e}_p$  – одиничний вектор напрямку поляризації. Мода Блоха – плоска хвиля  $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ , що поширюється, модульована періодичною функцією  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ . Зміщення на  $\mathbf{R}$  призводить до множення на фазовий множник  $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ , який залежить від  $\mathbf{K}$ .

Дві моди із хвильовими векторами Блоха  $\mathbf{K}$  і  $\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}$  еквівалентні, оскільки  $e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ , тобто трансляція на  $\mathbf{R}$  для них еквівалентна множенню на той самий фазовий множник. Це відбувається тому, що  $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = e^{-i2\pi} = 1$ . Отже, для повного опису

всіх мод достатньо розглядати значення  $\mathbf{K}$ , що знаходяться в зоні Бриллюена. Зона Бриллюена являє собою область, точки якої перебувають ближче до однієї особливої точки оберненої ґратки (центр зони, що позначається  $\Gamma$ ), ніж до будь-яких інших точок цієї ґратки. Наявність додаткової симетрії ґратки кристала дозволяє додатково скоротити зазначений об'єм до незвідної зони Бриллюена, приклад якої наведений на рис. 2.14, з.

*Структура фотонних зон.* Визначення дисперсійного співвідношення між  $\omega$  і  $\mathbf{K}$  для тривимірного середовища почнемо із задачі на власні значення, що описується узагальненим рівнянням Гельмгольца (2.16). Один з підходів до розв'язку цієї задачі полягає в узагальненні методу Фур'є, введеного для структур, періодичних в одному вимірі. Шляхом розкладання періодичних функцій  $\eta(\mathbf{r})$  і  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$  в ряди Фур'є диференціальне рівняння (2.16) зводиться до системи алгебраїчних рівнянь, що призводить до матричної задачі на власні значення. При цьому розглядають магнітне поле, щоб гарантувати ермітовість матричного представлення.

Розкладаючи періодичну функцію  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ , що входить у вираз для хвилі Блоха, у потрійний ряд Фур'є

$$p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.52)$$

запишемо вектор магнітного поля в блохівському вигляді

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_p = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_p, \quad (2.53)$$

Для простоти позначень залежність коефіцієнтів Фур'є  $C_{\mathbf{G}}$  від хвильового вектора Блоха  $\mathbf{K}$  явно не зазначена. Підставляючи (2.50) і (2.53) в (2.16), використовуючи рівність

$$[\nabla, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_p] = -i[\mathbf{K}, \mathbf{e}_p] e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

та прирівнюючи члени з однакою просторовою частотою, отримуємо

$$-\sum_{\mathbf{G}'} [(\mathbf{K} + \mathbf{G}), [(\mathbf{K} + \mathbf{G}'), \mathbf{e}_p]] \eta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} = \frac{\omega^2}{c^2} C_{\mathbf{G}} \mathbf{e}_p. \quad (2.54)$$

Скалярне множення обох частин цієї векторної рівності на  $\mathbf{e}_p$  й використання векторної тотожності  $(\mathbf{A}, [\mathbf{B}, \mathbf{C}]) = -([\mathbf{B}, \mathbf{A}], \mathbf{C})$  дає

$$-\sum_{\mathbf{G}'} F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} = \frac{\omega^2}{c^2} C_{\mathbf{G}}; \quad F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = ([(\mathbf{K} + \mathbf{G}), \mathbf{e}_p], [(\mathbf{K} + \mathbf{G}'), \mathbf{e}_p]) \eta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}. \quad (2.55)$$

Диференціальне рівняння Гельмгольца перетворилося на систему лінійних рівнянь для коефіцієнтів Фур'є  $\{C_{\mathbf{G}}\}$ . Оскільки  $\eta(\mathbf{r})$  дійсно,  $\eta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \eta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^*$ , і матриця  $F_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  ермітова. Отже, (2.55) являє задачу на власні значення для ермітової матриці. Для кожного хвильового вектора Блоха  $\mathbf{K}$  власні значення  $\omega^2 / c^2$  відповідає множина значень  $\omega$ , що визначають  $\omega - \mathbf{K}$ -діаграму і структуру фотонних зон. Власні вектори  $\{C_{\mathbf{G}}\}$  визначають періодичну функцію  $p_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ , що входить у хвилю Блоха.

## Глава 3. Оптичні хвилеводи

### § 3.1. Класифікація оптичних хвилеводів

У традиційних оптичних приладах і системах світло поширюється у вигляді пучків, що колімуються, фокусуються й скануються дзеркалами, лінзами та призмами. Внаслідок дифракції пучки при поширенні розходяться, і щоб зібрати їх знову, потрібні лінзи або дзеркала. При цьому об'ємні оптичні елементи, що утворюють такі системи, часто великі за розмірами й громіздкі, а об'єкти, що зустрічаються пучком на своєму шляху, можуть розсіювати його або перешкоджати його проходженню.

У багатьох випадках потрібно передавати оптичні пучки не через вільний простір, а по діелектричному кабелю. Техніка, що дозволяє досягти цього, називається *оптикою хвилеводів*. Ця техніка зараз має багато важливих застосувань, серед яких передача світла на великі відстані в оптичних системах зв'язку, отримання зображень у біології і медицині, де світло повинно досягти важкодоступних областей, елементи зв'язку в мініатюрних оптичних та оптоелектронних приладах і системах. Висвітленню основних досягнень, проблем та перспектив в оптиці хвилеводів присвячені численні монографії [4, 133–164], огляди та статті [165–172].

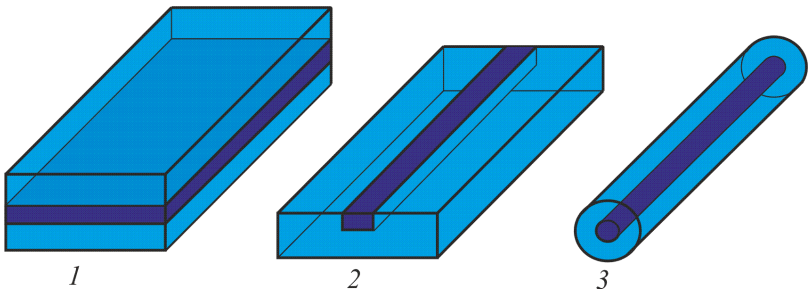


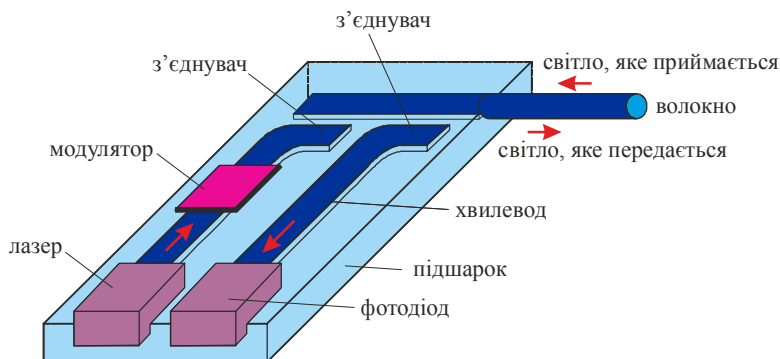
Рис. 3.1. Оптичні хвилеводи: 1 – шар; 2 – смуга; 3 – волокно [4]

Основний принцип утримання світла простий. Середовище з певним показником заломлення, оточене середовищем із меншим показником заломлення, діє як пастка для світла, в якому промені



утримуються за рахунок багатократного повного внутрішнього відбивання на межах середовищ. Оскільки цей ефект сприяє утриманню світла, що генерується у середовищі з більшим показником заломлення, його можна використовувати для виготовлення світлових кабелів – провідників, що передають світло з одного місця в інше. *Оптичний хвильовід* – це канал для передачі світла, що складається з діелектричного шару, смуги або циліндра, зануреного у діелектричний матеріал із меншим показником заломлення (рис. 3.1). Світло поширюється у внутрішньому середовищі й не попадає у зовнішнє середовище. Найбільш широко із цих хвильоводів використовується оптичне волокно, що складається з двох коаксіальних циліндрів із діелектрика з низькими втратами, зокрема, зі скла.

*Інтегральна оптика* – це галузь оптики, в якій на одній підкладинці («чипі») поєднуються різноманітні оптичні пристрої й компоненти для генерації, фокусування, розподілу, суміщення, ізоляції, поляризації, з'єднання, перемикавання, модуляції й детектування світла. Оптичні хвильоводи забезпечують зв'язок між такими елементами. Такі чипи (рис. 3.2) є оптичним аналогом електронних інтегральних схем. Інтегральна оптика має своєю метою мініатюризацію оптичних приладів, аналогічну тій, яку забезпечило застосування інтегральних схем в електроніці.

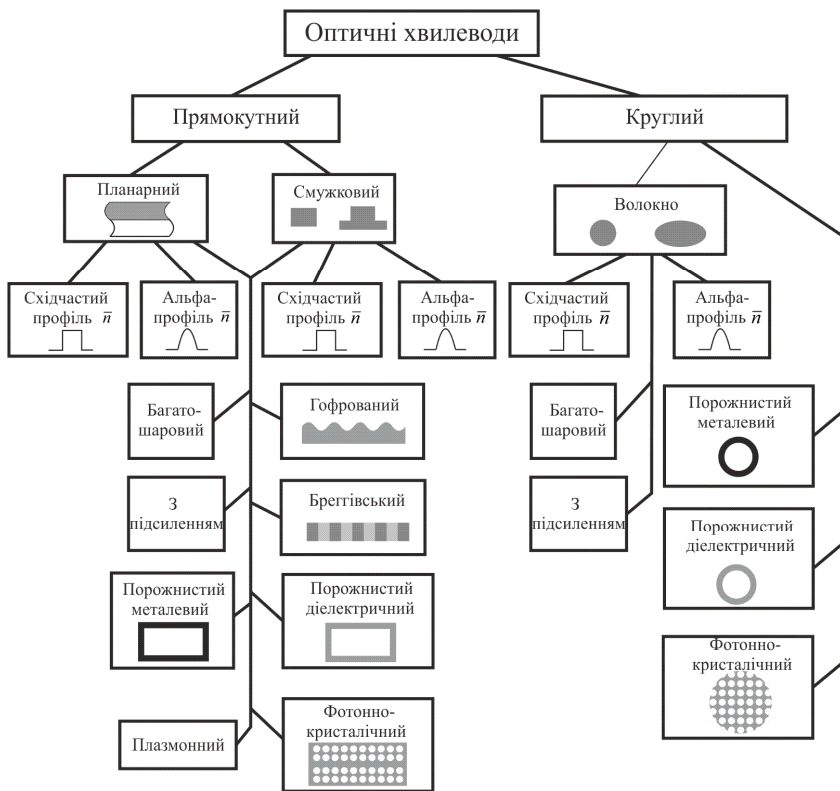


**Рис. 3.2.** Приклад інтегрально-волоконної схеми, що використовується як оптичний приймач і передавач [4]. Прийняте світло вводиться у хвильовід і направляється на фотодіод, де детектується. Світло від лазера направляється, модулюється і вводиться у волокно для передачі

Зараз у інтегральній та волоконній оптиці використовують різноманітні оптичні хвилеводи з різними властивостями. Більшість з них можна класифікувати за двома параметрами:

- 1) геометрія хвилевода у поперечному перерізі;
- 2) просторовий профіль показника заломлення (або діелектрична проникність) хвилевода у поперечному перерізі.

На рис. 3.3 наведено основні типи оптичних хвилеводів, які найчастіше використовуються у науці, техніці, зв'язку та інформації.



**Рис. 3.3.** Класифікація оптичних хвилеводів

За своєю геометрією оптичні хвилеводи поділяються на хвилеводи з прямокутним перерізом (планарні, смужкові) і хвилеводи з круглим перерізом. Перша група хвилеводів використовується,

переважно, в інтегральній оптиці – для передачі оптичних сигналів, в оптичних перемикачах та напівпровідникових лазерах. Друга, у вигляді оптичних волокон, у волоконно-оптичних лініях зв'язку, волоконних лазерах та волоконно-оптичних датчиках. Іноді застосовуються хвилеводи з більш складною геометрією: прямокутні хвилеводи на п'єдесталі та волокна з еліптичним перерізом.

За профілем просторового розподілу показника заломлення в поперечному перерізі планарні хвилеводи і волокна поділяють на дві групи: зі сходинковим профілем і з градієнтним профілем показника заломлення. У другій групі хвилеводів показник заломлення плавно змінюється від центру хвилеводу до його межі за певним законом. Найчастіше використовуються хвилеводи з параболічним профілем показника заломлення. У деяких випадках використовуються хвилеводи з багатощаровим тонкоплівковим покриттям.

Матеріал оптичного хвилеводу може мати властивості підсилення. Хвилеводи з підсилюючим середовищем застосовуються у хвильових та волоконних лазерах та підсилювачах.

Хвилеводи описаних вище груп також називаються *регулярними хвилеводами*, оскільки вони мають регулярну (незмінну) геометрію у поздовжньому напрямку. У той же час, широке застосування в інтегральній оптиці знаходять нерегулярні хвилеводи, що характеризуються періодичною модуляцією показника заломлення у поздовжньому напрямку. До цієї групи хвилеводів відносяться гофровані і брегівські хвилеводи. У гофрованих хвилеводах існує періодична модуляція показника заломлення у поздовжньому напрямку на межі хвилевода. У брегівських хвилеводах все середовище хвилеводу у поздовжньому напрямку характеризується періодичною модуляцією показника заломлення. Такі хвилеводи використовуються в якості світлових фільтрів та оптичних перемикачів, а також у хвилеводних лазерах для створення позитивного зворотного зв'язку.

Загальним для описуваних вище хвилеводів є те, що показник заломлення матеріалу хвилеводу більший за показник заломлення навколишнього середовища. У той же час існують порожнисті діелектричні хвилеводи у вигляді капіляра прямокутного або круглого перерізу, заповнені газом з  $\bar{n} \cong 1$ . Такі хвилеводи використовуються у хвильових газових лазерах.

Для транспортування потужного лазерного випромінювання середнього ІЧ-діапазону іноді використовуються порожнисті металеві хвилеводи прямокутного або круглого перерізу.

В останні роки інтенсивно досліджуються і вже знаходять практичне застосування нові типи хвилеводів – *фотонно-кристалічні* та *плазмонні*. Фотонно-кристалічний хвилевід є хвилеводом прямокутного або круглого перерізу, який оточено фотонним кристалом. Середовище, в якому поширюється електромагнітна хвиля, може бути порожниною ( $\bar{n} = 1$ ), або діелектриком із  $\bar{n} > 1$ . Фотонно-кристалічні хвилеводи знаходять застосування в інтегральній оптиці та волоконно-оптичних системах зв'язку. Плазмонний хвилевід являє собою протяжну смугу металу з поперечним розміром набагато меншим за довжину світлової хвилі. Особливістю плазмонних хвилеводів є те, що оптичний сигнал поширюється не всередині такого хвилеводу, а по його поверхні, у вигляді поверхневої електромагнітної хвилі. Ця властивість плазмонних хвилеводів пов'язана зі збудженням у металі плазмонів – резонансних коливань плазми вільних електронів. Використання плазмонних хвилеводів у пристроях інтегральної оптики дозволяє значно зменшити габарити цих пристроїв.

### § 3.2. Планарні дзеркальні хвилеводи

Розглянемо поширення світла у хвилеводі, що складається з двох паралельних плоских нескінченних дзеркал, відстань між якими дорівнює  $d$  (рис. 3.4). Вважається, що дзеркала відбивають світло без втрат. Промінь світла, що лежить у площині  $y$ - $z$ , падає під кутом  $\pi/2 - \theta$ , багатократно відбивається й поширюється між ними без втрати енергії. Таким чином, промінь поширюється уздовж осі  $z$ .

Такий хвилевід виявляється ідеальним напрямним пристроєм для світлових променів. Проте він не використовується на практиці через дорожнечу й складність виготовлення дзеркал із низькими втратами.

**Хвилеводні моди.** Картина поширення випромінювання за рахунок багатократних відбивань не може пояснити низки важливих ефектів, що потребують використання електромагнітної теорії. Простий підхід для проведення електромагнітного аналізу полягає в тому, що кожному променю світла зіставляється поперечна елек-

тромагнітна (ТЕМ) хвиля. Повне електромагнітне поле є сумою цих плоских хвиль.

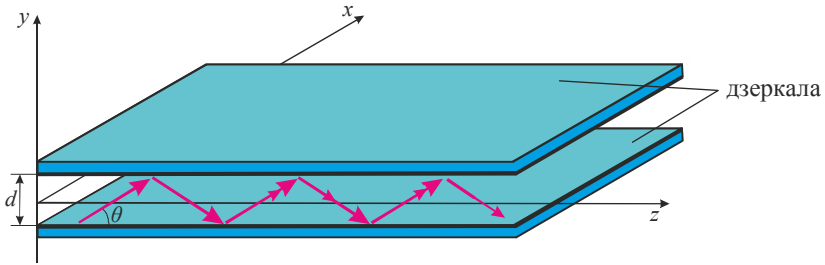


Рис. 3.4. Планарний дзеркальний хвилевід

Розглянемо монохроматичну плоску ТЕМ-хвилю з довжиною хвилі  $\lambda = \lambda_0 / \bar{n}$ , хвильовим числом  $k = \bar{n}k_0$  та фазовою швидкістю  $v = c / \bar{n}$ , де  $\bar{n}$  – показник заломлення середовища між дзеркалами. Хвиля поляризована в напрямку  $x$ , а її хвильовий вектор лежить у площині  $y$ - $z$  та утворює кут  $\theta$  з віссю  $z$  (рис. 3.4). Як і падаючий промінь, так і відбитий від верхнього дзеркала, поширюється під кутом  $-\theta$ , відбивається від нижнього дзеркала, знову поширюється під кутом  $\theta$  тощо. Оскільки вектор напруженості електричного поля паралельний дзеркалам, кожне відбивання супроводжується зсувом фази на кут  $\Delta\varphi = \pi$  для ідеального дзеркала, проте амплітуда поляризації не змінюється. Зсув фази  $\Delta\varphi = \pi$  не гарантує перетворення на нуль суми падаючої й відбитої хвиль, так що на поверхні дзеркал результуюче поле залишається рівним нулю. У кожній точці всередині хвилеводу маємо ТЕМ-хвилі, що поширюються вверх під кутом  $\theta$  й униз під кутом  $-\theta$ ; усі хвилі поляризовані уздовж осі  $x$ .

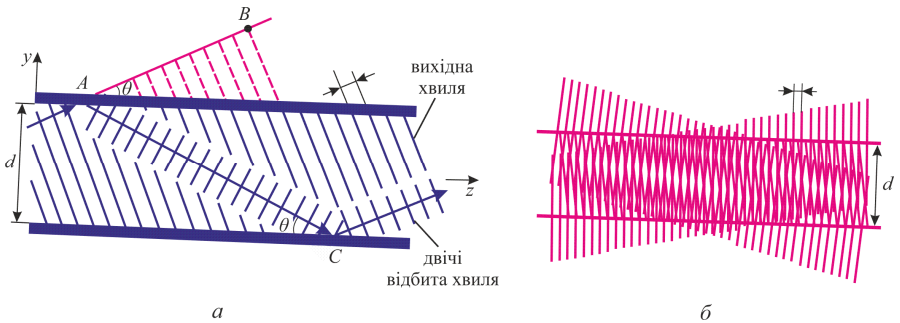
Накладемо тепер умову самоузгодження, а саме, вимагатимемо, щоб після двох відбивань хвиля відтворювала саму себе (рис. 3.5, а), тобто щоб між дзеркалами було всього дві різні плоскі хвилі. Поля, що задовольняють цій умові, називаються *модами* (або *власними функціями*) *хвилеводу*. Моді – це поля хвилеводу, що зберігають поперечний розподіл та поляризацію у всіх точках уздовж осі хвилеводу. Відповідно до рис. 3.5, фазовий зсув  $\Delta\varphi$ , який набуває вихідна хвиля при поширенні від А до В, має дорівнювати

зсуву, що виникає при відбиванні в точках А і С. Враховуючи фазовий зсув  $\Delta\varphi = \pi$  при кожному відбиванні, маємо:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi\overline{AC}}{\lambda} - 2\pi - \frac{2\pi\overline{AB}}{\lambda} = 2\pi q,$$

де  $q = 0, 1, 2, \dots$ , так що

$$\frac{2\pi(\overline{AC} - \overline{AB})}{\lambda} = 2\pi(q + 1).$$



**Рис. 3.5.** Умова самоузгодження [4]: після двох відбивань хвиля відтворює сама себе (а). При кутах, що задовольняють умові самоузгодження, інтерференція двох хвиль дає картину, яка не змінюється уздовж осі  $z$  (б)

Геометрія, зображена на рис. 3.5, а. Тоді, враховуючи тотожність  $\cos 2\alpha = 1 - 2\sin^2 \alpha$ , отримаємо

$$\overline{AC} - \overline{AB} = 2d \sin \theta,$$

де  $d$  – відстань між дзеркалами.

Тому,

$$2\pi \frac{2d \sin \theta}{\lambda} = 2\pi(q + 1),$$

так що

$$\frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta = 2\pi m, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (3.1)$$

де  $m = q + 1$ . Отже, умова самоузгодження виконується лише для кутів нахилу  $\theta_m$ , що задовольняють умові

$$\sin \theta_m = m \frac{\lambda}{2d}, \quad m = 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

Кожному цілому  $m$  відповідає певний кут  $\theta_m$ , а відповідне поле називається  $m$ -ю модою. Мода з  $m = 1$  має найменший кут

$$\theta_1 = \arcsin \frac{\lambda}{2d};$$

моди з більшими  $m$  складаються із плоских хвиль, що мають більший нахил відносно осі  $z$ .

При виконанні умови самоузгодження фази плоских хвиль, що поширюються вниз і вгору, у точках осі  $z$  відрізняються на половину фазового зсуву при повному обході  $q\pi$ ,  $q = 0, 1, 2, \dots$ , або  $(m-1)\pi$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , так що напруженості полів додаються при непарному  $m$  і віднімаються при парному  $m$ .

Оскільки  $y$ -складова постійної поширення дорівнює  $k_y = \bar{n}k_0 \sin \theta$ , вона набуває дискретних значень

$$k_{ym} = \bar{n}k_0 \sin \theta_m = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_m.$$

Використовуючи (3.2), отримуємо

$$k_{ym} = m \frac{\pi}{d}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (3.3)$$

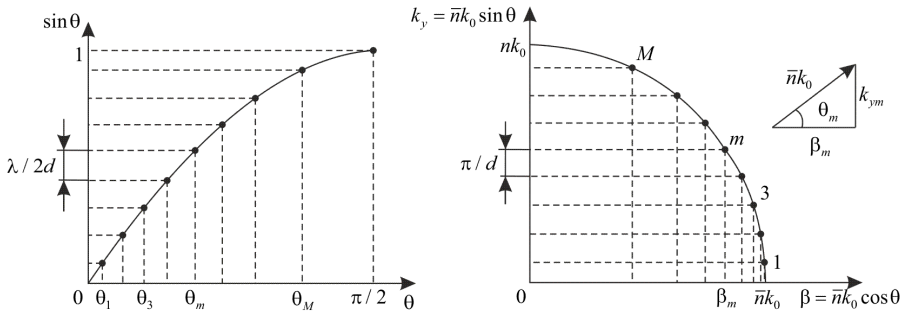
так що  $k_{ym}$  відстоять один від одного на  $\pi/d$ . Рівняння (3.3) стверджує, що фазовий зсув при поширенні хвилі на відстань  $2d$  (один повний обхід) у напрямку  $y$  з постійною поширення  $k_{ym}$  повинен дорівнювати цілому числу  $2\pi$ .

Падаюча хвиля складається із двох різних плоских хвиль, що поширюються в площині  $y-z$  під кутами  $\pm\theta$  до осі  $z$ . Їхні хвильові

вектори мають компоненти  $(0, k_y, k_z)$  і  $(0, -k_y, k_z)$ . Сума або різниця напруженостей цих хвиль змінюється уздовж осі  $z$  за законом  $e^{-ik_z z}$ , так що постійна поширення падаючої хвилі є  $\beta = k_z = k \cos \theta$ . Таким чином,  $\beta$  приймає дискретні значення  $\beta_m = k \cos \theta_m$ , звідки

$$\beta_m^2 = k^2 - \frac{\pi^2 m^2}{d^2}. \quad (3.4)$$

Моди більш високого порядку (з більшим значенням  $\theta$ ) поширюються з меншими швидкостями. Значення  $\theta_m$ ,  $k_{ym}$  і  $\beta_m$  для різних мод наведено на рис. 3.6.



**Рис. 3.6.** Кути нахилу  $\theta_m$  і компонента хвильового вектора для мод планарного дзеркального хвилеводу (показані точками). Дискретні значення поперечної компоненти  $k_{ym} = k \sin \theta_m$  розташовані рівномірно з інтервалом  $\pi/d$ , а кути нахилу  $\theta_m$  і постійні поширення  $\beta_m$  – нерівномірно. Мода  $m = 1$  має найменший кут нахилу й найбільшу постійну поширення [4]

**Розподіли напруженості поля всередині дзеркального хвилеводу.** Комплексна амплітуда повного поля у хвилеводі є суперпозицією двох плоских ТЕМ-хвиль, що багаторазово відбиваються. Якщо  $A_m e^{-i(k_{ym}y + \beta_m z)}$  – напруженість хвилі, яка поширюється вверх, то напруженість хвилі, що поширюється униз, –  $e^{-i(m-1)\pi} A_m e^{i(k_{ym}y - \beta_m z)}$  (при  $y=0$  різниця фаз цих хвиль дорівнює  $(m-1)\pi$ ). Отже, існує



ють симетричні моди, для яких дві плоскі хвилі додаються, й антисиметричні моди, для яких вони віднімаються. Результируюча напруженість дорівнює  $\mathcal{E}_x(y, z) = 2A_m \cos k_{ym} y e^{-i\beta_m z}$  для непарних мод і  $2i A_m \sin k_{ym} y e^{-i\beta_m z}$  для парних мод.

Використовуючи (3.3), запишемо комплексну амплітуду електричного поля у вигляді

$$\mathcal{E}_x(y, z) = a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z}, \quad (3.5)$$

де

$$u_m(y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{d}} \cos\left(\pi m \frac{y}{d}\right), & m = 1, 3, 5, \dots; \\ \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\pi m \frac{y}{d}\right), & m = 2, 4, 6, \dots, \end{cases} \quad (3.6)$$

де  $a_m = A_m \sqrt{2d}$  – для непарних і  $a_m = i A_m \sqrt{2d}$  – для парних  $m$  відповідно.

Функції  $u_m(y)$  нормовані

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} u_m^2(y) dy = 1. \quad (3.7)$$

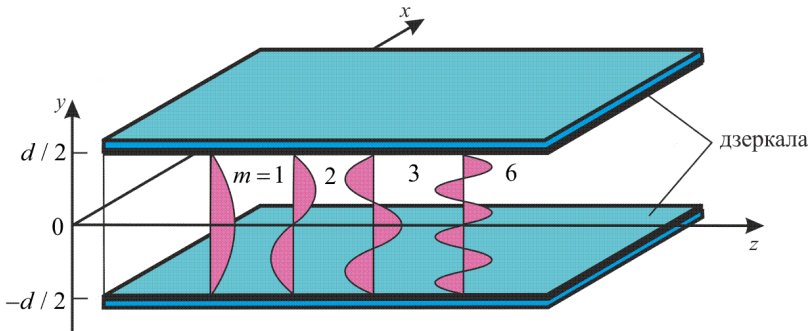
Таким чином,  $a_m$  – амплітуда моди  $m$ . Функції  $u_m(y)$  також задовольняють умові

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} u_m(y) u_l(y) dy = 0, \quad l \neq m, \quad (3.8)$$

тобто ортогональні на інтервалі  $[-d/2, d/2]$ .

Поперечні розподіли  $u_m(y)$  зображені графічно на рис. 3.7. Кожна мода являє собою стоячу в напрямку  $y$  хвилю, що поширю-

ється в напрямку  $z$ . Напруженості мод з більшими  $m$  змінюються у поперечній площині з більшою частотою  $k_y$  й поширюються з меншою постійною  $\beta$ . Напруженості поля дорівнюють нулю при  $y = \pm d/2$  для всіх мод, так що граничні умови на поверхні дзеркал завжди виконуються.



**Рис. 3.7.** Розподіли поля у модах планарного дзеркального хвилевода [4]

Оскільки з самого початку вважалось, що вихідна ТЕМ-хвиля поляризована в напрямку  $x$ , то вектор напруженості повного електричного поля також направлений уздовж цієї осі, і хвиля, що поширюється, є поперечною електричною (ТЕ) хвилею. Поперечна магнітна (ТМ) хвиля аналізується аналогічно.

**Кількість мод.** Оскільки  $\sin \theta_m = m\lambda/2d$ ,  $m=1, 2, \dots$ , то з урахуванням того, що  $\sin \theta_m \leq 1$ , максимальне можливе значення  $m$  – це найбільше ціле число, менше за  $2d/\lambda$ , тобто

$$M = \frac{2d}{\lambda}. \quad (3.9)$$

Символ « $\approx$ » означає, що  $2d/\lambda$  зменшується до найближчого цілого числа. Наприклад, при  $2d/\lambda = 0,9; 1$  і  $1,1$  маємо 0; 0 і 1 відповідно. Таким чином,  $M$  – число мод хвилеводу. Світло може поширюватися у хвилеводі у вигляді однієї, двох або більшої кількості мод. Реальна кількість мод, що переносять енергію, залежить від джерела збудження, але максимальна кількість дорівнює  $M$ .

Кількість мод зростає зі зростанням відношення відстані між дзеркалами до довжини хвилі. За умови  $2d/\lambda \leq 1$ , тобто  $d \leq \lambda/2$ ,  $M$  дорівнює нулю, що означає, що умови самоузгодження ніколи не виконуються й хвилевід не пропускає жодної моди. Довжина хвилі  $\lambda_c = 2d$  називається *довжиною хвилі відсікання* хвилеводу. Це найбільша довжина хвилі, яку може пропускати дана структура, що відповідає частоті відсікання

$$v_c = \frac{v}{2d} \quad (3.10)$$

або кутовій частоті відсікання  $\omega_c = 2\pi v_c = \pi v/d$  – найменшій частоті світла, яку може пропускати даний хвилевід. Якщо  $1 < 2d/\lambda \leq 2$  (тобто  $d \leq \lambda < 2d$  або  $v_c \leq v < 2v_c$ ), дозволена лише одна мода. Така структура називається *одномодовим хвилеводом*. Наприклад, при  $d = 5$  мкм хвилевід має довжину хвилі відсікання  $\lambda_c = 10$  мкм, тому поширюється лише одна мода при  $5 \leq \lambda < 10$  мкм і більше число мод при  $\lambda < 5$  мкм. Рівняння (3.9) можна записати для частоти  $v$

$$M = \frac{v}{v_c} = \frac{\omega}{\omega_c},$$

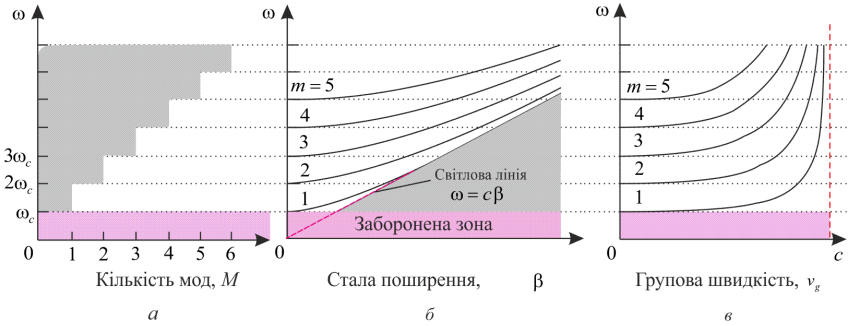
так що кількість мод зростає на одиницю, коли кутова частота  $\omega$  збільшується на  $\omega_c$ , як показано на рис. 3.8.

**Дисперсійне співвідношення.** Зв'язок між постійною поширення  $\beta$  і кутовою частотою  $\omega$  – важлива характеристика хвилеводу, відома як *дисперсійне співвідношення*. Для однорідного середовища дисперсійне співвідношення має простий вигляд  $\omega = v\beta$ . Для моди  $m$  планарного дзеркального хвилеводу  $\beta_m$  і  $\omega$  пов'язані виразом (3.4), тому

$$\beta_m = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 - \frac{\pi^2 m^2}{d^2}. \quad (3.11)$$

Це співвідношення можна записати через кутову частоту відсікання  $\omega_c = 2\pi\nu_c = \pi c/d$  як

$$\beta_m = \frac{\omega}{v} \sqrt{1 - m^2 \frac{\omega_c^2}{\omega^2}}. \quad (3.12)$$



**Рис. 3.8.** Кількість мод  $M$  як функція кутової частоти  $\omega$  (а). Будь-які моди заборонені нижче частоти відсікання  $\omega_c = \pi v/d$ .  $M$  збільшується на одиницю, коли  $\omega$  збільшується на  $\omega_c$ . Дисперсійне співвідношення (б). Заборонена зона існує для кутових частот нижче частоти відсікання  $\omega_c$ . Групові швидкості мод як функція кутової частоти (в) [4]

Як показано на рис. 3.8, б, для  $m=1, 2, \dots$  постійна поширення  $\beta$  для моди  $m$  дорівнює нулю при кутовій частоті  $\omega = m\omega_c$ , монотонно зростає зі збільшенням частоти і наближується до лінійного співвідношення  $\beta = \omega/v$  для достатньо великих значень  $\beta$ .

**Групові швидкості.** У середовищі із заданим дисперсійним співвідношенням між  $\omega$  та  $\beta$  імпульс (хвильовий пакет) світла з центральною частотою  $\omega$  поширюється зі швидкістю  $v_g = d\omega/d\beta$ , яка називається *груповою швидкістю*. Диференціюючи (3.12) і вважаючи, що  $v$  не залежить від  $\omega$  (тобто нехтуючи дисперсією матеріалу хвилеводу), отримуємо

$$2\beta_m \frac{d\beta_m}{d\omega} = \frac{2\omega}{v^2},$$

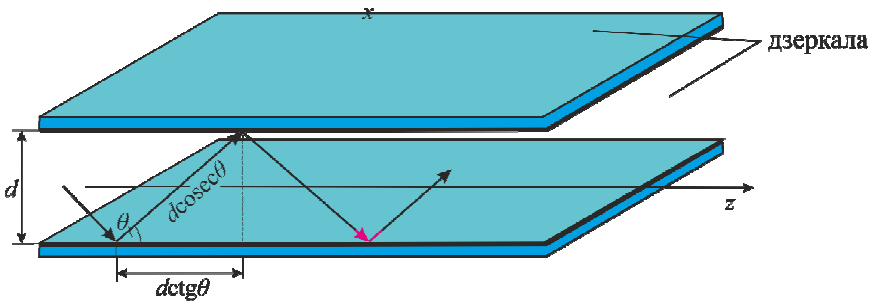
так що

$$\frac{d\omega}{d\beta_m} = v^2 \frac{\beta_m}{\omega} = v^2 k \frac{\cos \theta_m}{\omega} = v \cos \theta_m,$$

звідки групова швидкість моди дорівнює

$$v_{g,m} = v \cos \theta_m = v \sqrt{1 - m^2 \frac{\omega_c^2}{\omega^2}}. \quad (3.13)$$

Звідси випливає, що більш похилі моди поширюються з меншою груповою швидкістю, оскільки вони проходять більший оптичний шлях. Залежність групової швидкості від кутової частоти зображено на рис. 3.8, в, з якого видно, що для кожної моди групова швидкість монотонно зростає від 0 до  $v_g$  зі збільшенням частоти  $\omega$  від частоти відсікання до нескінченності.



**Рис. 3.9.** Плоска хвиля, що відбивається під кутом  $\theta$ , проходить уздовж осі  $Oz$  відстань  $d \operatorname{ctg} \theta$  за час  $d \operatorname{cosec} \theta / v$ . Поздовжня швидкість дорівнює  $v \cos \theta$

Рівність (3.13) можна отримати геометричним шляхом, розглядаючи послідовні відбивання плоскої хвилі між дзеркалами та розраховуючи час поздовжнього переміщення в ході її зигзагоподібного поширення. На шляху від дзеркала до дзеркала (рис. 3.9) маємо:

$$v_g = \frac{L}{t} = \frac{d \operatorname{ctg} \theta}{\left( \frac{d \operatorname{cosec} \theta}{v} \right)} = v \cos \theta. \quad (3.14)$$

**ТМ-моди.** Відзначимо, що у дзеркальному хвилеводі можуть поширюватися і ТМ-моди, у яких вектор напруженості магнітного поля лежить у площині  $y - z$ . Для їхнього дослідження розглянемо плоску ТЕМ-хвилю з магнітним вектором, що лежить у цій площині, поширюється під кутом  $\theta$  до поверхні дзеркал і відбивається від них (рис. 3.10). Тоді електричне поле має складові у напрямках  $y$  та  $z$ . Оскільки  $z$ -компонента паралельна дзеркалам, вона поводить себе так само, як і  $x$ -компонента у випадку моди ТЕ (тобто набуває фазового зсуву на кут  $\pi$  при відбиванні і перетворюється на нуль на поверхні дзеркал). Запис умови самоузгодження для цієї компоненти приводить до результату, що повністю повторює випадок ТЕ-моди. Кути  $\theta$ , поперечні компоненти хвильового вектора  $k_y$  й постійні поширення  $\beta$  ТМ-мод, пов'язані з цією компонентою, ідентичні знайденим для ТЕ-мод. Існує певне кількість ТМ-мод (повна кількість мод  $2M$ ), які пропускає хвилевід.

Комплексна амплітуда  $z$ -компоненти електричного поля моди  $m$ , як і раніше, дорівнює сумі хвиль, що поширюються вверх  $A_m e^{-i(k_y y + \beta_m z)}$  і вниз  $e^{i(m-1)\pi} A_m e^{i(k_y y - \beta_m z)}$  з однаковими амплітудами й фазовим зсувом  $(m-1)\pi$ , так що

$$\mathcal{E}_z(y, z) = \begin{cases} a_m \sqrt{\frac{2}{d}} \cos\left(\pi m \frac{y}{d}\right) e^{-i\beta_m z}, & m = 1, 3, 5, \dots; \\ a_m \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\pi m \frac{y}{d}\right) e^{-i\beta_m z}, & m = 2, 4, 6, \dots, \end{cases} \quad (3.15)$$

де  $a_m = A_m \sqrt{2d}$  – для непарних і  $a_m = i A_m \sqrt{2d}$  – для парних  $m$  відповідно. Оскільки вектор електричного поля плоскої ТЕМ-хвилі перпендикулярний напрямку поширення, він утворює кут  $\left(\frac{\pi}{2} + \theta_m\right)$  з віссю  $z$  для хвилі, що поширюється вверх, і  $\left(\frac{\pi}{2} - \theta_m\right)$  для хвилі, що поширюється вниз. Складові електричного поля цих хвиль дорівнюють

$$\begin{aligned}
 & A_m \operatorname{ctg} \theta_m e^{-ik_{ym}y} e^{-i\beta_m z}; \\
 & e^{i\pi m} A_m \operatorname{ctg} \theta_m e^{ik_{ym}y} e^{-i\beta_m z},
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

так що

$$\mathcal{E}_z(y, z) = \begin{cases} a_m \sqrt{\frac{2}{d}} \operatorname{ctg} \theta_m \cos\left(\pi m \frac{y}{d}\right) e^{-i\beta_m z}, & m = 1, 3, 5, \dots; \\ a_m \sqrt{\frac{2}{d}} \operatorname{ctg} \theta_m \sin\left(\pi m \frac{y}{d}\right) e^{-i\beta_m z}, & m = 2, 4, 6, \dots, \end{cases}
 \tag{3.17}$$

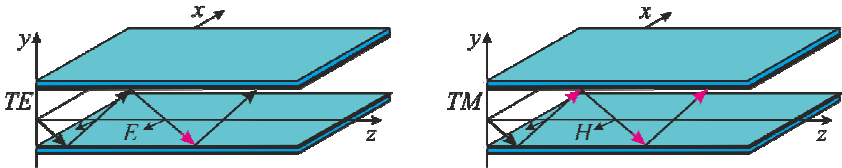


Рис. 3.10. Моді TE і TM

Виконання граничних умов гарантоване, оскільки  $\mathcal{E}_z(y, z)$  перетворюється на нуль на поверхні дзеркал. Складову магнітного поля  $\mathcal{H}_x(y, z)$  можна визначити аналогічно, якщо помітити, що відношення електричного й магнітного полів TEM-хвилі є імпедансом середовища  $\eta$ . Природно, що одержані поля  $\mathcal{E}_y(y, z)$ ,  $\mathcal{E}_z(y, z)$  та  $\mathcal{H}_x(y, z)$  задовольняють рівнянням Максвелла.

**Багатомодові поля.** Для того, щоб світло поширювалося у хвилеводі, не обов'язково, щоб він пропускав лише одну моду. Насправді поле, що задовольняє граничним умовам (напруженість поля дорівнює нулю на поверхні дзеркал), яке має довільний розподіл у поперечній площині, може поширюватися крізь хвилевід. Проте, при цьому енергія поля поділяється між модами. Оскільки різні моди мають різні постійні поширення й поширюються з різними груповими швидкостями, поперечний розподіл поля всередині хвилевода змінюється. На рис. 3.11 показано, як поперечний роз-

поділ зберігається у кожній з мод і змінюється в багатомодовому полі в залежності від  $z$  (показано розподіл інтенсивності).

Довільне поле, поляризоване уздовж осі  $x$ , яке задовольняє граничним умовам, можна записати у вигляді зваженої суперпозиції ТЕ-мод

$$\mathcal{E}_x(y, z) = \sum_{m=0}^N a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z}, \quad (3.18)$$

де  $a_m$  – амплітуди різних мод.

### § 3.3. Планарні діелектричні хвилеводи

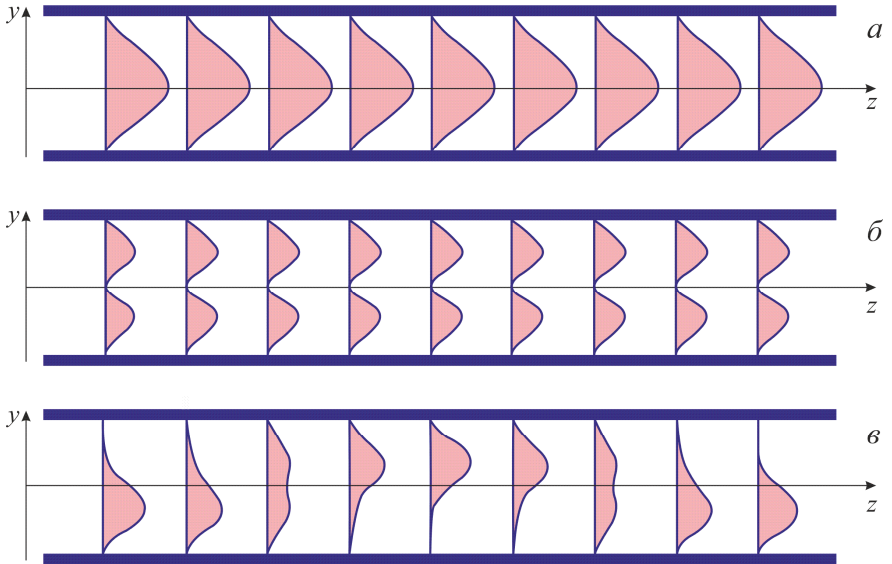
Планарний діелектричний хвилевід є шаром діелектричного матеріалу, оточеного середовищем із більш низьким показником заломлення. У тонкоплівкових пристроях внутрішній шар називається *плівкою*, а оточення – *підкладкою* або *покриттям*. Внутрішня й зовнішня частини називаються також *серцевиною* й *оболонкою* хвилеводу відповідно. У подальшому розглядатимемо поширення світла в симетричному планарному діелектричному хвилеводі, що складається з шару діелектрика товщиною  $d$  з показником заломлення  $\bar{n}_1$  та оболонки з меншим показником заломлення  $\bar{n}_2$  (рис. 3.12). Вважаємо, що всі матеріали не мають втрат (не поглинають і не розсіюють світло).

Промені світла, що утворюють із віссю  $z$  кути  $\theta$  у площині  $y - z$ , зазнають багатократного повного внутрішнього відбивання на межах серцевини й оболонки за умови, що  $\theta$  не перевищує кута, додаткового до кута, який відповідає куту внутрішнього відбивання:

$$\bar{\theta}_{\text{кр}} = \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1}\right) = \arccos\left(\frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1}\right).$$

Вони поширюються в напрямку  $z$ , відбиваючись від поверхні серцевини без втрат енергії. Промені з більшими кутами відхилення частково відбиваються, частково заломлюються, втрачаючи при кожному відбиванні частину своєї енергії і зрештою загасають.





**Рис. 3.11.** Зміна розподілу інтенсивності в поперечному напрямку при поширенні уздовж осі  $z$ :  $a$  – комплексна амплітуда моди 1 дорівнює

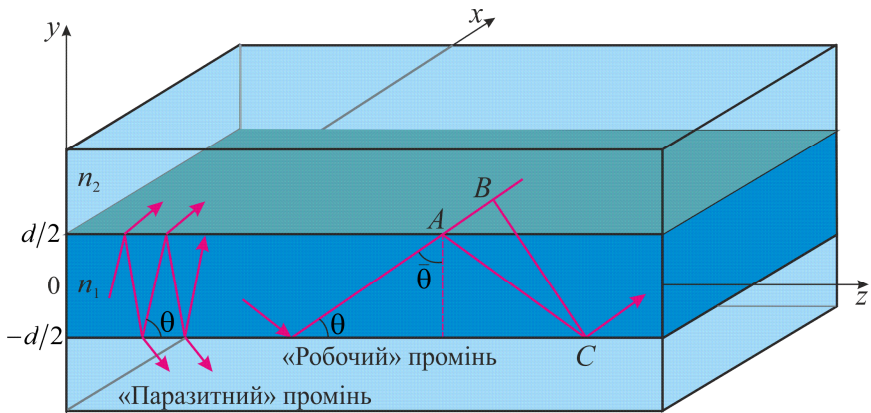
$\mathfrak{E}(y, z) = u_1(y)e^{-i\beta_1 z}$ , де  $u_1(y) = \sqrt{\frac{2}{d}} \cos \frac{\pi y}{d}$ . Інтенсивність не змінюється вздовж осі  $z$ ;  $b$  – комплексна амплітуда моди 2 дорівнює

$\mathfrak{E}(y, z) = u_2(y)e^{-i\beta_2 z}$ , де  $u_2(y) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin \frac{2\pi y}{d}$ . Інтенсивність не змінюється уздовж осі  $z$ ;  $v$  – комплексна амплітуда суперпозиції мод 1 і 2 дорівнює

$\mathfrak{E}(y, z) = u_1(y)e^{-i\beta_1 z} + u_2(y)e^{-i\beta_2 z}$ . Оскільки  $\beta_1 \neq \beta_2$ , розподіл інтенсивності змінюється уздовж осі  $z$  [4]

Для знаходження мод хвильоводу можна скористатися формальним підходом, що полягає у пошуку розв'язків рівнянь Максвелла у серцевині та оболонці з наступним накладанням граничних умов на межі поділу. Замість цього запишемо розв'язки у вигляді суми плоских ТЕМ-хвиль, що відбиваються від меж поділу й поширюються у серцевині. Накладаючи умови самоузгодження, визначимо відповідні кути нахилу, потім постійні поширення, просторові розподіли полів та групові швидкості.

Припустимо, що поле у серцевині має вигляд монохроматичної плоскої ТЕМ-хвилі з довжиною хвилі  $\lambda = \lambda_0 / \bar{n}_1$ , що багатократно відбивається від межі поділу під кутом  $\theta$ , меншим за  $\bar{\theta}_{\text{кр}}$ . Хвиля поширюється з фазовою швидкістю  $v = c / \bar{n}_1$ , має хвильове число  $\bar{n}_1 k_0$  і складові хвильового вектора  $k_x = 0$ ,  $k_y = \bar{n}_1 k_0 \sin \theta$  і  $k_z = \bar{n}_1 k_0 \cos \theta$ . Для знаходження власних мод накладемо умову самоузгодження, тобто вимагатимемо, щоб хвиля відтворювала саму себе після кожного повного обходу.



**Рис. 3.12.** Планарний діелектричний хвилевід [4]. Промені з кутами відхилення  $\theta < \theta_{\text{кр}}$  від осі  $z$  не виходять за межі серцевини внаслідок повного внутрішнього відбивання

За один обхід двічі відбита хвиля відстає від вихідної хвилі на відстань  $\overline{AC} - \overline{AB} = 2d \sin \theta$  (див. рис. 3.5). Кожне повне внутрішнє відбивання на межі поділу діелектриків вносить додатковий зсув фази  $\varphi_r$ . Для самоузгодження повна різниця фаз двох хвиль повинна дорівнювати нулю або цілому кратному  $2\pi$

$$\frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta - 2\varphi_r = 2\pi m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.19)$$

або

$$2k_y d - 2\varphi_r = 2\pi m. \quad (3.20)$$

Єдина відмінність від відповідних умов (3.1) або (3.3) для дзеркального хвилеводу полягає в тому, що фазовий зсув  $\pi$  при відбиванні від ідеального дзеркала потрібно замінити фазовим зсувом  $\varphi_r$ , який вноситься при відбиванні на межі поділу діелектриків.

Фазовий зсув при відбиванні  $\varphi_r$  є функцією кута  $\theta$ . Він залежить також від поляризації падаючої хвилі, ТЕ або ТМ. У випадку ТЕ-поляризації (електричне поле направлене уздовж осі  $x$ ), підставляючи  $\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \theta$  і  $\theta_{\text{кр}} = \frac{\pi}{2} - \bar{\theta}_{\text{кр}}$  у вираз для фазового зсуву  $\varphi_r$  при повному внутрішньому відбиванні

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi_r}{2} = \sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{\text{кр}}}{\cos^2 \theta_1} - 1}$$

знаходимо,

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi_r}{2} = \sqrt{\frac{\sin^2 \bar{\theta}_{\text{кр}}}{\sin^2 \theta} - 1}, \quad (3.21)$$

так що  $\varphi_r$  змінюється від  $\pi$  до  $0$ , коли  $\theta$  змінюється від  $0$  до  $\bar{\theta}_{\text{кр}}$ . Перепишуємо (3.19) у вигляді

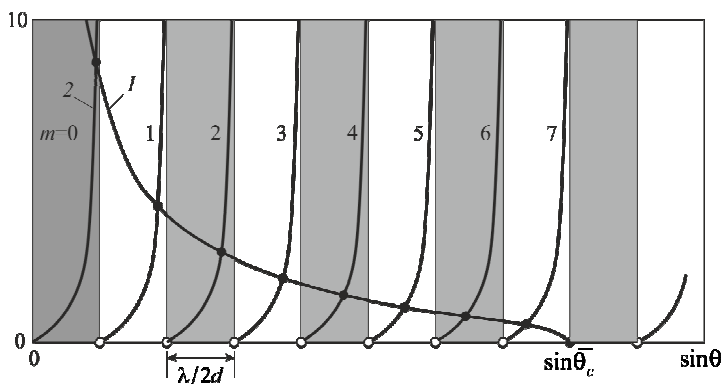
$$\operatorname{tg} \left( \frac{\pi d \sin \theta}{\lambda} - \frac{\pi m}{2} \right) = \operatorname{tg} \frac{\varphi_r}{2}$$

і використовуючи (3.21), отримуємо умову самоузгодження для ТЕ мод

$$\operatorname{tg} \left( \pi \frac{d}{\lambda} \sin \theta - m \frac{\pi}{2} \right) = \sqrt{\frac{\sin^2 \bar{\theta}_{\text{кр}}}{\sin^2 \theta} - 1}. \quad (3.22)$$

Трансцендентне рівняння (3.22) є рівнянням відносно одного невідомого –  $\sin \theta$ . Воно дозволяє визначити кути нахилу мод  $\theta_m$ . На рис. 3.13 наведено графіки залежності правої й лівої частин рівняння (3.22) від  $\sin \theta$ . Розв'язки відповідають точкам перетину графіків цих функцій. Права частина (крива 1) – монотонно спада-

юча функція  $\sin\theta$ , що досягає 0 при  $\sin\theta = \sin\bar{\theta}_{\text{кр}}$ . Ліва частина (крива 2) породжує два сімейства кривих:  $\text{tg}\left(\pi\frac{d}{\lambda}\sin\theta\right)$  при парному і  $\text{ctg}\left(\pi\frac{d}{\lambda}\sin\theta\right)$  при непарному  $m$ , відповідно. Точки перетину відповідають значенням  $\theta_m$  для мод. Кути нахилу мод дзеркального хвилеводу з відстанню  $d$  між дзеркалами можна отримати за допомогою цих графіків при  $\varphi_r = \pi$  або при  $\text{tg}\frac{\varphi_r}{2} = \infty$ . Відповідні точки для порівняння показані на рис. 3.13 світлими кружками.



**Рис. 3.13.** Графічний розв'язок рівняння (3.22) для визначення кутів нахилу  $\theta_m$  мод планарного діелектричного хвилеводу [4]. Права (1) і ліва (2) частини рівняння (3.22) (сімейство кривих  $m = 0, 1, 2, \dots, 7$ ) показані графічно як функції  $\sin\theta$ . Точки перетину, відмічені чорними кружками, визначають значення  $\sin\theta_m$ . Кожна гілка функції  $\text{tg}$  або  $\text{ctg}$  у лівій частині відповідає моді. На цьому графіку  $\sin\bar{\theta}_{\text{кр}} = 8(\lambda/2d)$ , а кількість мод дорівнює  $M = 9$ . Світлі кружки відповідають  $\sin\theta_m = m\lambda/2d$ , що дає кути нахилу мод планарного дзеркального хвилеводу тих самих розмірів

Кути  $\theta_m$  лежать між 0 і  $\bar{\theta}_{\text{кр}}$ . Вони відповідають хвильовим векторам з компонентами  $(0, \bar{n}_1 k_0 \sin\theta_m, \bar{n}_1 k_0 \cos\theta_m)$ . Компоненти  $z$  є постійними поширення

$$\beta_m = \bar{n}_1 k_0 \cos \theta_m . \quad (3.23)$$

Оскільки  $\cos \theta_m$  лежить між 1 і  $\cos \bar{\theta}_{\text{кр}} = \bar{n}_2 / \bar{n}_1$ , то  $\beta_m$  лежать між  $\bar{n}_2 k_0$  і  $\bar{n}_1 k_0$  (рис. 3.14).

Для ТМ-мод кути нахилу  $\theta_m$  і постійні поширення  $\beta_m$  можна також знайти з рівняння (3.19), але з фазовим зсувом  $\varphi_r$ .

Для визначення кількості ТМ-мод, які поширюються крізь хвилевід, використаємо графіки на рис. 3.13. Вісь абсцис розділена на рівні відрізки довжиною  $\lambda / 2d$ , кожний з яких містить моду, відзначену чорним кружком. Це правильно для кутів, що задовольняють умові  $\sin \theta \leq \sin \bar{\theta}_{\text{кр}}$ . Отже, кількість ТМ-мод – це найменше

ціле, більше за  $\sin \bar{\theta}_{\text{кр}} / \left( \frac{\lambda}{2d} \right)$ :

$$M \doteq \frac{\sin \bar{\theta}_{\text{кр}}}{\left( \frac{\lambda}{2d} \right)} . \quad (3.24)$$

Символ « $\doteq$ » означає, що  $\sin \bar{\theta}_{\text{кр}} / \left( \frac{\lambda}{2d} \right)$  збільшується до найближчого цілого числа. Наприклад, якщо ця величина дорівнює 0,9; 1 або 1,1, то  $M = 1$  і  $2$  відповідно. Підставляючи в (3.24)  $\sin \bar{\theta}_{\text{кр}}$ , отримуємо для кількості ТМ-мод вираз

$$M \doteq \frac{2d}{\lambda_0} \text{NA} , \quad (3.25)$$

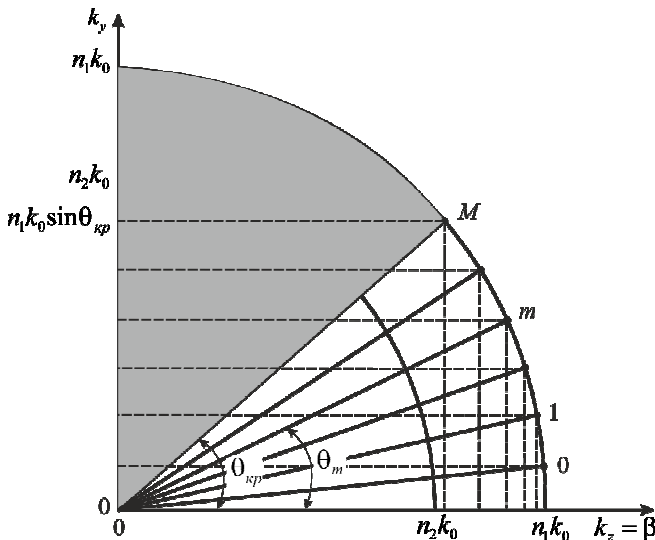
де

$$\text{NA} = \sqrt{\bar{n}_1^2 - \bar{n}_2^2} \quad (3.26)$$

числова апертура хвилеводу (синус кута прийому променів з повітря в шар). Аналогічний вираз можна отримати для ТМ-мод. Якщо,

наприклад,  $d/\lambda_0 = 10$ ,  $\bar{n}_1 = 1,47$  і  $\bar{n}_2 = 1,46$ , то  $\bar{\theta}_{кр} = 6,7^\circ$ ,  $NA = 0,171$  і  $M = 4$  (кількість ТМ-мод).

Якщо  $\lambda / 2d > \sin \bar{\theta}_{кр}$  або  $2d NA / \lambda_0 < 1$ , то існує всього одна мода. Хвилевід у цьому випадку є *одномодовим*. Це досягається, коли або серцевина досить тонка, або довжина хвилі досить велика. На відміну від дзеркального хвилеводу діелектричний хвилевід не має абсолютної частоти (або довжини хвилі) відсікання. У діелектричному хвилеводі завжди існує, принаймні, одна мода ТЕ, оскільки фундаментальна мода  $m = 0$  завжди дозволена. Однак кожна з мод  $m = 1, 2, \dots$  має свою довжину хвилі відсікання.



**Рис. 3.14.** Кути нахилу  $\theta$  і відповідні компоненти  $k_z$ ,  $k_y$  хвильового вектора мод, що поширюються, показані точками. Кути  $\theta_m$  лежать між  $0$  і  $\bar{\theta}_{кр}$ , а постійні поширення  $\beta_m$  – між  $\bar{n}_2 k_0$  і  $\bar{n}_1 k_0$ . Ці результати потрібно порівняти з показаними на рис. 3.5 для планарного дзеркального хвилеводу [4]

У частотних змінних умова одномодовості полягає в тому, що  $v > v_c$  або  $\omega > \omega_c$ , де частота відсікання моди дорівнює

$$v_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1}{NA} \frac{c}{2d}. \quad (3.27)$$

Кількість мод тоді дорівнює  $M = v/v_c = \omega/\omega_c$  (рис. 3.15). Число  $M$  збільшується на одиницю зі збільшенням частоти на  $\omega_c$ . Такі ж результати отримуємо для ТМ мод.

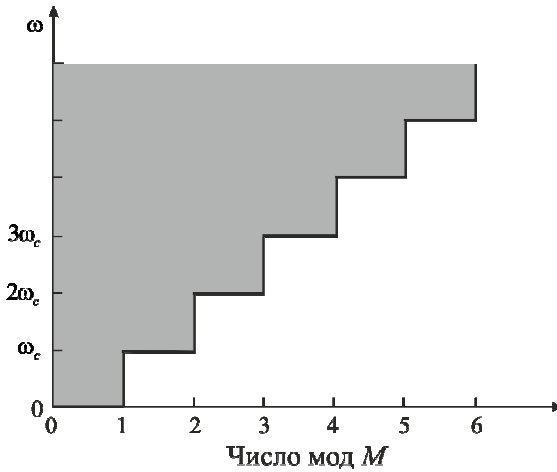


Рис. 3.15. Кількість TE-мод як функція частоти [4]

**Розподіл напруженості полів.** Визначимо тепер розподіл полів для ТМ-мод.

*Внутрішнє поле.* Поле всередині шару складається із двох плоских ТЕМ-хвиль, які поширюються під кутами  $\theta_m$  і  $-\theta_m$  до осі  $z$  з компонентами хвильових векторів  $(0, \pm \bar{n}_1 k_0 \sin \theta_m, \bar{n}_1 k_0 \cos \theta_m)$ . Вони мають однакові амплітуди й фазовий зсув  $\pi m$  (половину зсуву за повний обхід) у центрі хвилеводу. Отже, комплексна амплітуда електричного поля дорівнює

$$\mathcal{E}_x(y, z) = a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z},$$

де  $\beta_m$  – постійна поширення;  $a_m$  – постійна;

$$u_m(y) \propto \begin{cases} \cos\left(2\pi \frac{\sin \theta_m}{\lambda} y\right), & m=0, 2, 4, \dots; \\ \sin\left(2\pi \frac{\sin \theta_m}{\lambda} y\right), & m=1, 3, 5, \dots, \end{cases} \quad -\frac{d}{2} \leq y \leq \frac{d}{2}; \quad \lambda = \frac{\lambda_0}{\bar{n}_1}. \quad (3.28)$$

Зазначимо, що хоча поле гармонічне, воно не зникає на межах шару. Зі зростанням  $m$  зростає і  $\sin \theta_m$ , тому моди вищих порядків швидше змінюються вздовж осі  $y$ .

*Зовнішнє поле.* Зовнішнє поле повинне бути узгоджене із внутрішнім у всіх точках меж  $y = \pm d/2$ . Зрозуміло, що вздовж осі  $z$  воно повинне змінюватися за законом  $e^{-i\beta_m z}$ . Підставляючи  $\mathcal{E}_x(y, z) = a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z}$  в рівняння Гельмгольца

$$(\Delta + \bar{n}_2^2 k_0^2) \mathcal{E}_x(y, z) = 0,$$

отримуємо

$$\frac{d^2 u_m}{dy^2} - \gamma_m^2 u_m = 0, \quad (3.29)$$

де

$$\gamma_m^2 = \beta_m^2 - \bar{n}_2^2 k_0^2. \quad (3.30)$$

Для мод, що поширюються,  $\beta_m > \bar{n}_2 k_0$  (див. рис. 3.14),  $\gamma_m^2 > 0$ , так що рівнянню (3.29) задовольняють експоненційні функції  $e^{-\gamma_m z}$  та  $e^{\gamma_m z}$ . Внаслідок того, що поле повинне загасати поза серцевиною, оберемо  $e^{i\gamma_m z}$  у верхньому середовищі та  $e^{\gamma_m z}$  у нижньому середовищі

$$u_m(y) \propto \begin{cases} e^{-\gamma_m y}, & y > \frac{d}{2}; \\ e^{\gamma_m y}, & y < -\frac{d}{2}. \end{cases} \quad (3.31)$$



Швидкість загасання  $\gamma_m$  називають *коефіцієнтом екстинкції*, а хвилю такою, що *не поширюється*. Підставляючи

$$\beta_m = \bar{n}_1 k_0 \cos \theta_m ; \quad \cos \bar{\theta}_{\text{кр}} = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1}$$

в (3.30), отримуємо

$$\gamma_m = \bar{n}_2 k_0 \sqrt{\frac{\cos^2 \theta_m}{\cos^2 \bar{\theta}_{\text{кр}}} - 1}. \quad (3.32)$$

Зі зростанням номера моди  $m$  величина  $\theta_m$  зростає, а  $\gamma_m$  спадає. Тому моди більш високого порядку глибше проникають у підкладку й покриття.

Для визначення коефіцієнта пропорційності в (3.28) і (3.31) прирівняємо внутрішнє й зовнішнє поля при  $y = d/2$  і скористаємось умовою нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m^2(y) dy = 1. \quad (3.33)$$

Це дозволяє знайти вираз для  $u_m(y)$ , що виконується для всіх значень  $y$ . Такі функції показані на рис. 3.16. Як і у дзеркальному хвилеводі, всі  $u_m(y)$  ортогональні, тобто

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m(y) u_l(y) dy = 0, \quad l \neq m. \quad (3.34)$$

Довільне ТЕ-поле в діелектричному хвилеводі можна записати як суперпозицію цих мод

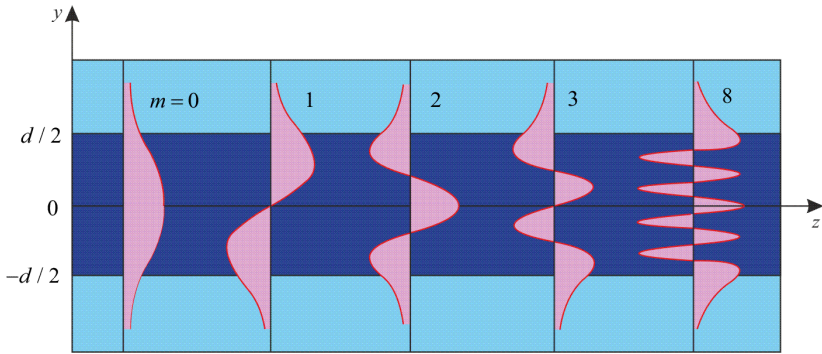
$$\mathcal{E}_x(y, z) = \sum_m a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z}, \quad (3.35)$$

де  $a_m$  – амплітуда моди  $m$ .

Відношення потужності усередині шару до повної потужності

$$\Gamma_m = \frac{\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} u_m^2(y) dy}{\int_0^{\infty} u_m^2(y) dy}. \quad (7.36)$$

називають *фактором оптичного обмеження*.



**Рис. 3.16.** Розподіли поля для ТЕ-мод, що поширюються у діелектричному хвилеводі [4]

Розподіли полів у модах ТМ можна знайти аналогічно, що ілюструє рис. 3.17. Оскільки магнітне поле паралельне межі поділу, компонента  $z$  електричного поля поводить себе так само, як компонента  $x$  електричного поля в ТЕ-хвилі. Аналіз можна почати з визначення  $\mathcal{E}_z(y, z)$ . Використовуючи властивості складових ТЕМ-хвиль, легко знайти інші компоненти  $\mathcal{E}_y(y, z)$  і  $\mathcal{H}_x(y, z)$ , як це було зроблено для дзеркального хвилеводу. Альтернативним способом визначення цих полів є використання рівнянь Максвелла.

Розподіл поля в ТЕ-моді з  $m = 0$  за формою нагадує гауссів пучок. Проте, на відміну від гауссового пучка світло, що направляється, не зазнає розбіжності в поперечному напрямку в процесі поширення уздовж осі хвилеводу (рис. 3.18). У хвилеводі тенденція до дифракції компенсується напрямною дією середовища.

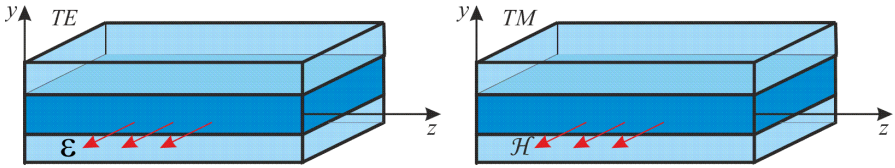


Рис. 3.17. TE- і TM-моди в діелектричному планарному хвилеводі

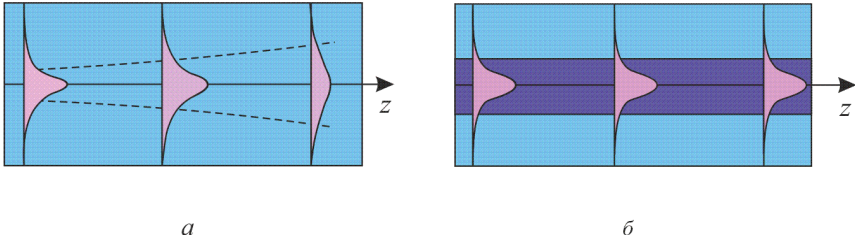


Рис. 3.18. Гауссів пучок у однорідному середовищі (а); мода, що поширюється у діелектричному хвилеводі (б) [4]

**Дисперсійні співвідношення й групові швидкості.** Дисперсійне співвідношення (залежність  $\omega$  від  $\beta$ ) можна отримати, якщо виразити через  $\omega$  і  $\beta$  умову самоузгодження (3.20). Оскільки

$$k_y^2 = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 - \beta^2,$$

з (3.20) випливає

$$2d \sqrt{\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 - \beta^2} = 2\varphi_r + 2\pi m. \quad (3.37)$$

Оскільки

$$\cos \theta = \frac{\beta}{\left(\frac{\omega}{v}\right)}; \quad \cos \bar{\theta}_{\text{кр}} = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1} = \frac{v_1}{v_2},$$

формула (3.21) набуває вигляду

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\varphi_r}{2} = \frac{\beta^2 - \frac{\omega^2}{v_2^2}}{\frac{\omega^2}{v_1^2} - \beta^2}. \quad (3.38)$$

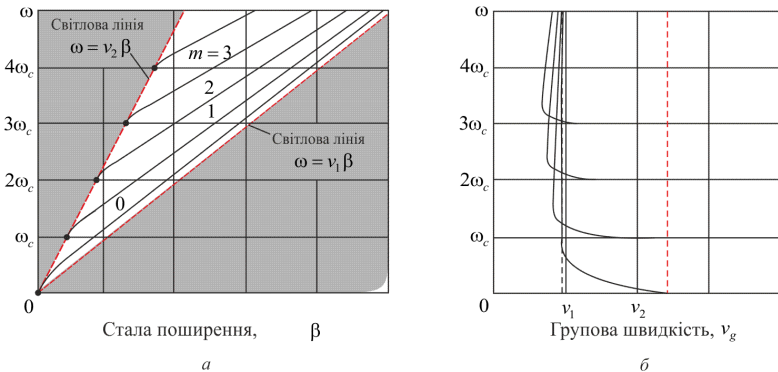
Підставляючи (3.38) в (3.37), отримуємо

$$\operatorname{tg}^2 \left( \frac{d}{2} \sqrt{\frac{\omega^2}{v_1^2} - \beta^2} - m \frac{\pi}{2} \right) = \frac{\beta^2 - \frac{\omega^2}{v_2^2}}{\frac{\omega^2}{v_1^2} - \beta^2}. \quad (3.39)$$

Це співвідношення можна зобразити графічно, якщо виразити його в параметричному вигляді

$$\frac{\omega}{\omega_c} = \frac{\sqrt{\bar{n}_1^2 - \bar{n}_2^2}}{\sqrt{\bar{n}_1^2 - \bar{n}^2}} \left( m + \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\bar{n}^2 - \bar{n}_2^2}{\bar{n}_1^2 - \bar{n}^2}} \right); \quad \beta = \frac{\bar{n} \omega}{c} \quad (3.40)$$

через ефективний показник заломлення  $\bar{n}$ , що визначають із (3.40), де  $\omega_c$  – частота відсікання моди, згідно рівняння (3.27).



**Рис. 3.19.** Схематичне представлення дисперсійного співвідношення для різних ТЕ-мод  $m = 0, 1, 2, \dots$  (а) і частотної залежності групової швидкості [4]

Як видно з рис. 3.19, графіки дисперсійних співвідношень для різних мод лежать між лініями  $\omega = v_2\beta$  і  $\omega = v_1\beta$ , зображені на рис. 3.19, *а* лініями на світлому фоні, що визначають поширення світла в однорідних середовищах з показниками заломлення навколишнього середовища і серцевинного шару відповідно. Зі зростанням частоти вище частоти відсікання кожної моди, графік дисперсійної залежності зміщується від світлової лінії оболонки до світлової лінії серцевини, тобто ефективний показник заломлення зростає від  $\bar{n}_2$  до  $\bar{n}_1$ . Прояв цього ефекту полягає в тому, що більш короткі хвилі в більшій мірі локалізовані у межах шару з більшим показником заломлення.

Групова швидкість отримується з дисперсійного співвідношення шляхом визначення нахилу кривої  $\omega(\beta)$   $v_g = d\omega/d\beta$  для кожної моди, що поширюється. Залежність групової швидкості від кутової частоти схематично наведена на рис. 3.19, *б*. Для кожної моди зі зростанням кутової частоти більшою за частоту відсікання моди групова швидкість спадає від свого максимального значення  $v_2$ , має мінімум трохи нижче  $v_1$ , а потім прагне до  $v_1$  знизу. Таким чином, групові швидкості мод лежать в інтервалі від максимального значення  $v_2$  до мінімального значення не набагато меншого за  $v_1$ .

При поширенні у багатомодовому хвилеводі оптичні імпульси розпливаються в часі, оскільки моди мають різні швидкості. Цей ефект називається *модовою дисперсією*. В одномодовому хвилеводі оптичний імпульс розпливається внаслідок залежності групової швидкості  $v$  від частоти  $\omega$ . Цей ефект називають *дисперсією групової швидкості* (ДГШ). ДГШ має місце в однорідних матеріалах і зумовлена залежністю показника заломлення матеріалу від частоти. Більше того, ДГШ відбувається у хвилеводах навіть за відсутності дисперсії матеріалу. У цьому випадку це зумовлене залежністю коефіцієнтів поширення від частоти або залежністю оптичного обмеження хвилі від її довжини. Як показано на рис. 3.18, *б*, у кожній моді є така частота, поблизу якої групова швидкість майже не залежить від частоти (точка, в якій швидкість  $v_g$  має мінімум, так що її похідна за частотою дорівнює нулю).

Наближений вираз для групової швидкості можна отримати, взявши повну похідну за  $\beta$  від (3.37):

$$\frac{2d}{2k_y} \left( \frac{2\omega}{c_1^2} \frac{d\omega}{d\beta} - 2\beta \right) = 2 \frac{\partial \varphi_r}{\partial \omega} \frac{d\omega}{d\beta} + 2 \frac{\partial \varphi_r}{\partial \beta}. \quad (3.41)$$

Підставляючи

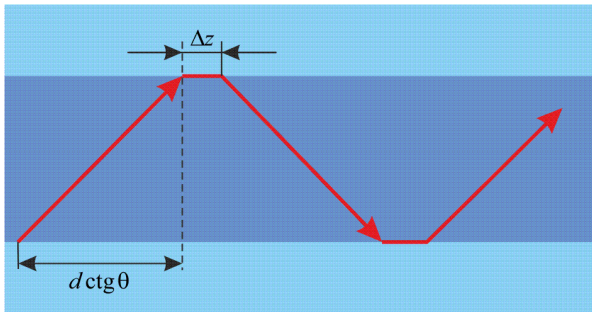
$$\frac{d\omega}{d\beta} = v; \quad \frac{k_y}{\left( \frac{\omega}{v_1} \right)} = \sin \theta; \quad \frac{k_y}{\beta} = \operatorname{tg} \theta$$

і вводячи нові параметри

$$\frac{\partial \varphi_r}{\partial \beta} = \Delta z; \quad \frac{\partial \varphi_r}{\partial \omega} = \Delta \tau, \quad (3.42)$$

отримаємо

$$v = \frac{d \operatorname{ctg} \theta + \Delta z}{\frac{d \operatorname{cosec} \theta}{v_1} + \Delta \tau}. \quad (3.43)$$



**Рис. 3.20.** Променева модель, у якій зсув фази при відбиванні замінюється додатковою відстанню

Для планарного дзеркального хвильоводу  $d \operatorname{ctg} \theta$  – геометричний шлях променя у напрямку  $z$  за один повний цикл відбивань між

межами, тобто за час  $d \operatorname{cosec} \theta / v_1$ . Відношення  $d \operatorname{ctg} \theta / (d \operatorname{cosec} \theta / v_1)$  відповідає груповій швидкості для дзеркального хвилеводу. Із виразу (3.43) для групової швидкості у діелектричному хвилеводі випливає, що промінь проходить додаткову відстань  $\Delta z = \partial \varphi_r / \partial \beta$ , що потребує додаткового часу  $\Delta \tau = \partial \varphi_r / \partial \omega$ . Це можна представляти як ефективне проникнення променя в оболонку або як ефективне латеральне зміщення променя, як показано на рис. 3.20. Проникнення променя за межу поділу при повному внутрішньому відбиванні називають *зсувом Гуса – Хенхена*. За допомогою (3.22) можна показати, що

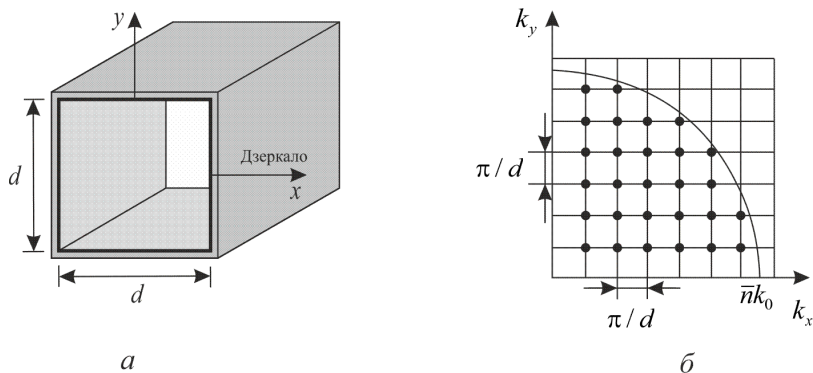
$$\frac{\Delta z}{\Delta \tau} = \frac{\omega}{\beta} = \frac{v_1}{\cos \theta}.$$

### § 3.4. Двовимірні хвилеводи

Планарні дзеркальні та діелектричні хвилеводи обмежують пучок світла в одному поперечному напрямку (напрямку  $y$ ) і направляють його уздовж осі  $z$ . Двовимірний хвилевід обмежує світло у двох поперечних напрямках ( $x$  та  $y$ ). Принцип дії й структура мод у двовимірних хвилеводів, в основному, такі ж, як у планарних хвилеводів, проте математичний опис трохи інший.

**Прямокутний дзеркальний хвилевід.** Найпростішим узагальненням планарного хвилеводу є прямокутний хвилевід (рис. 3.21). Якщо стінки хвилеводу – дзеркала, то світло поширюється завдяки багатократному відбиванню між ними під будь-яким кутом, як і у планарному хвилеводі. Припустимо для простоти, що поперечний переріз хвилеводу являє собою квадрат зі стороною  $d$ . Для того, щоб плоска хвиля із хвильовим вектором  $(k_x, k_y, k_z)$  та її багатократні відбивання могли самоузгоджено існувати у хвилеводі, вони повинні задовольняти умовам

$$\begin{aligned} 2k_x d &= 2\pi m_x, & m_x &= 1, 2, \dots; \\ 2k_y d &= 2\pi m_y, & m_y &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.44)$$



**Рис. 3.21.** Загальний вигляд (а) та моди прямокутного дзеркального хвильоводу (б), які характеризуються кінцевим числом дискретних значень  $k_x$  і  $k_y$ , зображених точками [4]

Постійну поширення  $\beta = k_z$  можна визначити за певних значень  $k_x$  і  $k_y$ , використавши співвідношення  $k_x^2 + k_y^2 + \beta^2 = \bar{n}^2 k_0^2$ . Отже, три компоненти хвильового вектора мають дискретні значення, що визначають кінцеве число мод. Кожна мода характеризується двома індексами  $m_x$  і  $m_y$  (замість індексу  $m$  у планарного хвильоводу). Ці індекси можуть набувати будь-яких цілих додатних значень, поки  $k_x^2 + k_y^2 \leq \bar{n}^2 k_0^2$ , як показано на рис. 3.21.

Кількість мод легко визначити шляхом підрахунку кількості точок усередині чверті кола радіусом  $\bar{n}k_0$  на площині  $(k_x, k_y)$  (рис. 3.21). Якщо це число велике, його можна апроксимувати відношенням площі  $\pi(\bar{n}k_0)^2/4$  до площі елементарної комірки  $(\pi/d)^2$

$$M = \frac{\pi}{4} \left( \frac{2d}{\lambda} \right)^2. \quad (3.45)$$

Оскільки на кожен моду припадає дві поляризації, повне кількість мод дорівнює  $2M$ . Порівнюючи це із кількістю мод одно-



мірного дзеркального хвильоводу  $M \approx 2d/\lambda$ , бачимо, що збільшення розмірності приводить до зростання кількості мод приблизно за квадратичним законом. Кількість мод є мірою числа ступенів вільності. При додаванні другого виміру числа ступенів вільності просто перемножуються.

Розподіли напруженості поля, пов'язані з кожною модою, є узагальненням розподілів, знайдених вище для планарного хвильоводу. Залежності, показані на рис. 3.6, тепер мають місце для кожного з напрямків  $x$ ,  $y$  та визначаються індексами  $m_x$  і  $m_y$  для кожної моди.

**Прямокутний діелектричний хвильовід.** Розглянемо діелектричний паралелепіпед із показником заломлення  $\bar{n}_1$  і квадратним поперечним перерізом зі стороною  $d$ , занурений у середовище з показником заломлення  $\bar{n}_2 \leq \bar{n}_1$ . Моді такого хвильоводу можна знайти за допомогою теорії, наведеної вище. Компоненти хвильового вектора  $(k_x, k_y, k_z)$  повинні задовольняти умові

$$k_x^2 + k_y^2 \leq \bar{n}_1^2 k_0^2 \sin^2 \bar{\theta}_{\text{кр}},$$

де

$$\bar{\theta}_{\text{кр}} = \arccos \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1},$$

так що  $k_x, k_y$  лежать в області, показаній на рис. 3.21. Значення  $k_x$  і  $k_y$  для кожної моди можна отримати з умов самоузгодження, у яких необхідно врахувати зсув фази на межі поділу діелектриків, як це робилося в планарному випадку.

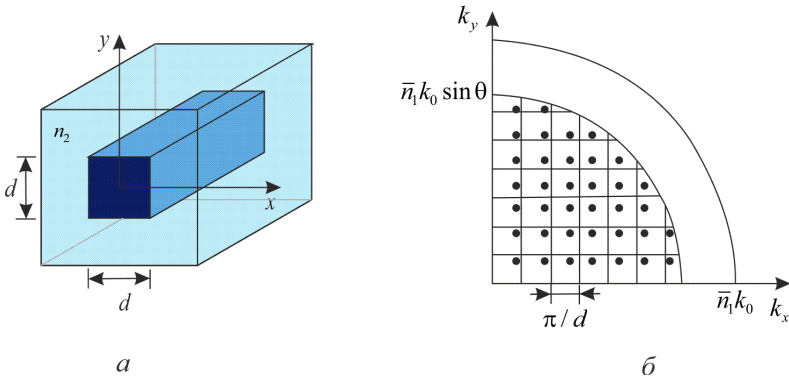
На відміну від дзеркального хвильоводу значення  $k_x$  і  $k_y$  для мод розташовані нерівномірно, однак середня відстань між їхніми сусідніми значеннями дорівнює  $\pi/d$ , як у дзеркального хвильоводу. Кількість мод можна знайти наближено як число точок усередині малої чверті кола на рис. 3.22, вважаючи, що середня відстань між точками дорівнює  $\pi/d$ . В результаті отримуємо

$$M \approx \frac{\pi \bar{n}_1 k_0 \sin \bar{\theta}_{\text{кр}}}{4 (\pi/d)^2},$$

звідки

$$M \approx \frac{\pi}{4} \left( \frac{2d}{\lambda_0} \right)^2 (\text{NA})^2, \quad (3.46)$$

де  $\text{NA} = \sqrt{\bar{n}_1^2 - \bar{n}_2^2}$  – числова апертура. Наближення задовільне за великої кількості мод. Існує така ж кількість ТМ-мод. Грубо кількість мод дорівнює квадрату кількості мод планарного діелектричного хвилеводу (3.25).

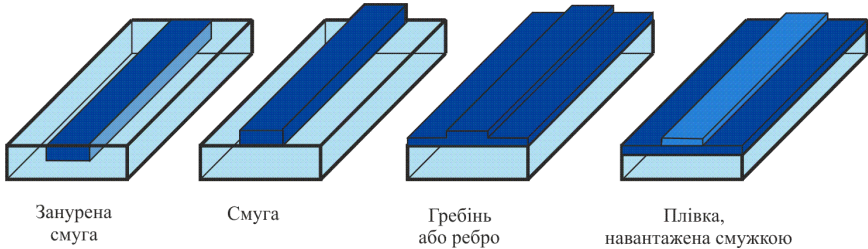


**Рис. 3.22.** Геометрія прямокутного діелектричного хвилеводу (а) та значення  $k_x$  і  $k_y$  для мод хвилеводу (б), які показані точками [4]

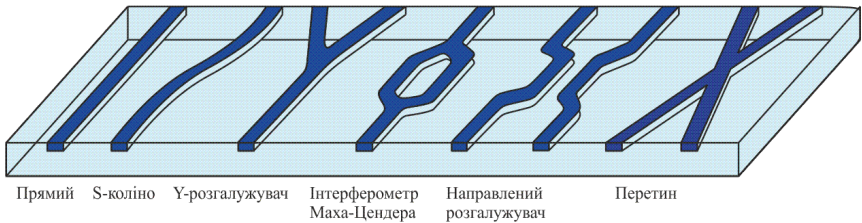
**Окремі конструкції каналних хвилеводів.** Частіше за все використовуються такі конструкції хвилеводів: смужковий, із зануреною смужкою, гребінчастий, навантажений смужкою (див. рис. 3.23). Точний аналіз деяких із цих конструкцій досить складний, тому зазвичай використовуються ті чи інші наближення.

Хвилеводи із зануреною в глибину смужкою можуть виготовлятися у різних конфігураціях, показаних на рис. 3.24.  $S$ -подібні коліна використовуються для зміщення осі поширення.  $Y$ -подібний розгалужувач використовується для розподілу або сумі-

щення пучків. Два  $Y$ -подібних розгалужувача можуть утворювати інтерферометр Маха – Цендера. Два хвилеводи на близькій відстані або при перетинанні можуть обмінюватися енергією й використовуватися як направлені розгалужувачі.



**Рис. 3.23.** Різні геометрії хвилеводів. Чим темніше відтінок кольору, тим більше показник заломлення [4]



**Рис. 3.24.** Різні конфігурації хвилеводів [4]

**Матеріали.** Найбільш розвинена технологія виготовлення хвилеводів на  $Ti:LiNbO_3$ . Хвилевід із зануреною смужкою отримують шляхом дифузії титану в підкладку з ніобату літію, в результаті чого виникає смужка з підвищеним показником заломлення. Смужкові GaAs хвилеводи виготовляють із застосуванням шарів GaAs і AlGaAs з більш низьким показником заломлення. Інший перспективний напівпровідниковий матеріал у виробництві хвилеводів – InP. Також традиційно використовуються скляні хвилеводи, які виготовляють за допомогою йонного обміну.

Хвилеводи можна виготовляти також на основі структури кремній на діелектрику (КНД,  $Si - SiO_2$ ) з використанням стандартних промислових методів травлення. Ця технологія називається

також *кварц на кремнії* (silica-on-silicon). Оскільки показник заломлення кремнію  $\bar{n} \approx 3,5$ , а кварцу – менший 1,5, ця комбінація матеріалів має велику різницю показників заломлення  $\Delta\bar{n}$ . Типовий КНД-хвилевід являє собою кремнієвий гребінчастий хвилевід (рис. 3.25) поверх шару кварцу, що служить оболонкою, під яким перебуває кремнієва підкладка. Технологія обробки кремнію й виготовлення структур на його основі добре розроблена в мікроелектронній промисловості. Важливою перевагою цієї технології є її сумісність з технологією виготовлення комплементарних металоксидних напівпровідників (КМОН).

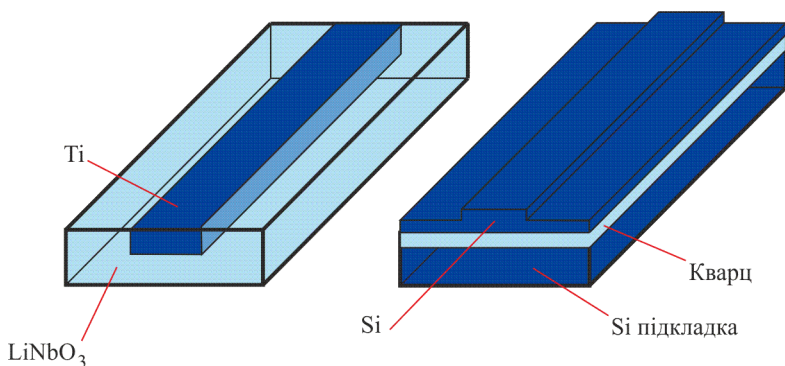


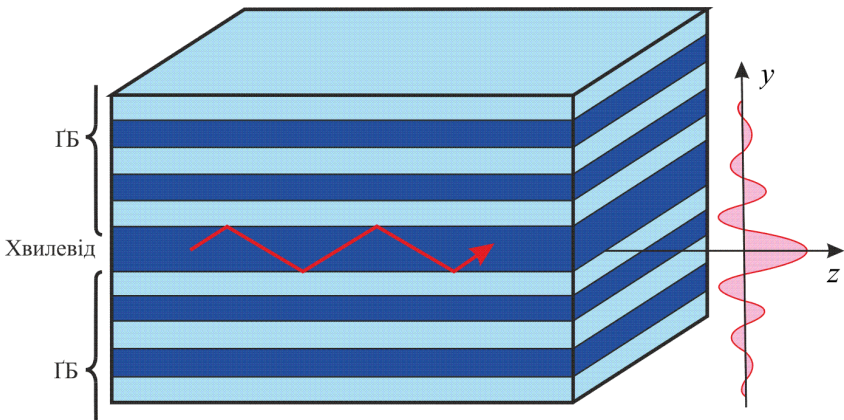
Рис. 3.25.  $\text{LiNbO}_3$  - та КНД-хвилеводи [4]

Можливість модулювати показник заломлення – важлива вимога до матеріалів, які використовуються у пристроях інтегральної оптики в якості модуляторів і перемикачів світла.

### § 3.5. Фотонно-кристалічні хвилеводи

**Хвилевід із ґратками Бреґґа.** Відомо, що світло можна направляти шляхом багатократного відбивання від двох паралельних відбивачів – плоских дзеркал або плоских меж поділу двох діелектриків, на яких світло зазнає повного внутрішнього відбивання. Замість цього в якості відбивачів можна використовувати ґратки Бреґґа (ГБ) (рис. 3.26), які являють собою пакет шарів діелектрика, що чергуються, та мають специфічну залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння і частоти світла. Для даного кута коефіцієнт

відбивання близький до одиниці на частотах всередині смуги загороження. Аналогічно, для даної частоти коефіцієнт відбивання близький до одиниці у деякому діапазоні кутів. Можливе також всюдинаправлене відбивання. Таким чином, хвиля заданої частоти може направлятися по хвилеводу за допомогою багатократних відбивань у деякому діапазоні кутів. Всередині цього діапазону виконуються умови самоузгодження за певних дискретних значень кута нахилу, що відповідають власним модам хвилеводу, які поширюються. Розподіл поля в моді, що поширюється, головним чином зосереджене в шарі діелектрика між відбивачами, при цьому загасаючі «хвости» розподілу проникають усередину сусідніх шарів ґратки, як показано на рис. 3.26.



**Рис. 3.26.** Планарний хвилевід, що складається з діелектричного шару між двома відбиваючими ґратками Брегга [4]

***Хвилевід з ґратками Брегга як фотонний кристал з дефектним шаром.*** Якщо верхня й нижня ґратки хвилеводу із ГБ однакові, а товщина центрального шару діелектрика порівнянна з товщиною періодичних шарів, що утворюють ґратку, то середовище в цілому може розглядатися як одномірний фотонний кристал з дефектом. Наприклад, структура, показана на рис. 3.26, періодична всюди, крім центрального шару, що відрізняється показником заломлення і товщиною від інших шарів. Цей шар можна розглядати як «дефектний». Як відомо, ідеальний фотонний кристал характеризується дис-

персійною залежністю із забороненими зонами, тобто смугами частот, при яких моди не можуть поширюватися. За наявності дефекту у фотонній забороненій зоні може з'явитися певна мода, що поширюється, локалізована переважно всередині дефектного шару. Така мода відповідає дискретному значенню частоти, що лежить всередині фотонної забороненої зони на дисперсійній діаграмі, як показано на рис. 3.27. Така частота є аналогом дефектного (домішкового) рівня всередині забороненої зони напівпровідникового кристала.

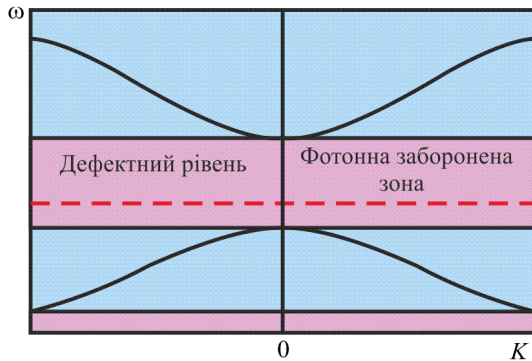


Рис. 3.27. Дисперсійна діаграма фотонного кристала з дефектним шаром [4]

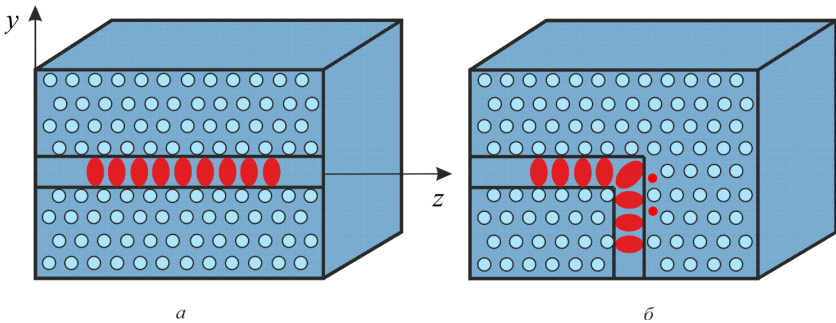


Рис. 3.28. Мода, що поширюється, у фотонно-кристалічному хвилеводі (а);  $L$ -подібний фотонно-кристалічний хвилевід (б) [4]

**Двовимірні фотонно-кристалічні хвилеводи.** Хвилевід можна створити також у вигляді доріжки дефектів у двовимірному фотонному кристалі. На рис. 3.28 двовимірний фотонний кристал,

утворений періодично розташованими у вигляді трикутної ґратки циліндричними отворами в діелектрику, має повністю заборонену фотонну зону для хвиль, що поширюються паралельно площини періодичності (по нормалі до осей отворів). Хвилевід формується у вигляді лінії пропущених отворів. На частотах всередині фотонної забороненої зони падаюча хвиля не може попасти в навколишнє періодичне середовище і тому направляється по хвилеводу. Типовий профіль розподілу поля наведено на рис. 3.28, *а*.

Більше того, внаслідок всенаправленої природи фотонної забороненої зони світло можна направляти по фотонно-кристалічному хвилеводу з кутами і різкими поворотами без витоку енергії в навколишнє середовище, як ілюструє приклад *L*-подібного хвилеводу на рис. 3.28, *б*. Така поведінка неможлива для звичайних діелектричних хвилеводів на основі повного внутрішнього відбивання.

### § 3.6. Оптичний зв'язок у хвилеводах

#### *Пристрої вводу.*

*Збудження мод.* Вище показано, що світло поширюється у хвилеводі у вигляді мод. Комплексна амплітуда світлового поля в загальному випадку є суперпозицією цих мод

$$\mathcal{E}(x, y) = \sum_m a_m u_m(y) e^{-i\beta_m z}, \quad (3.47)$$

де  $a_m$  – амплітуда;  $u_m(y)$  – поперечний розподіл (який вважається дійсним);  $\beta_m$  – постійна поширення моди з номером  $m$ .

Амплітуди окремих мод залежать від природи джерела світла, яке поширюється у хвилеводі. Якщо джерело має розподіл напруженості поля, що відповідає одній із мод, то саме ця мода і буде збуджуватися. У загальному випадку джерело з довільним розподілом поля  $s(y)$  збуджує різні моди на різному рівні. Частина енергії, що передається від джерела кожній моді, залежить від ступеня подібності між  $s(y)$  і  $u_m(y)$ . Для доказу цього розкладемо функції  $s(y)$  через ортогональні функції  $u_m(y)$

$$s(y) = \sum_m a_m u_m(y), \quad (3.48)$$

де коефіцієнт  $a_l$ , який є амплітудою збуджуваної моди  $l$ , дорівнює

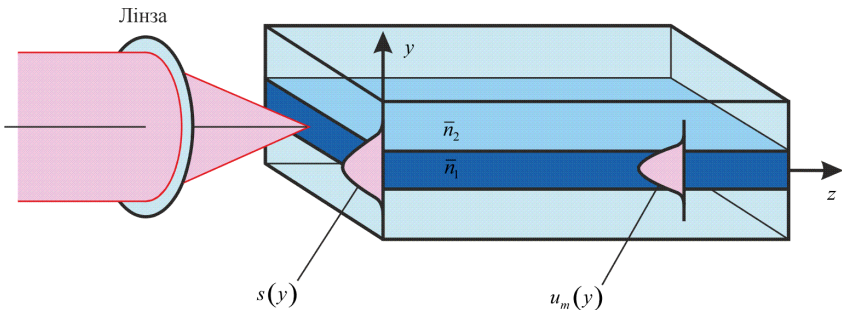
$$a_l = \int_{-\infty}^{\infty} s(y) u_l(y) dy. \quad (3.49)$$

Цей вираз можна отримати, помноживши обидві частини рівності (3.48) на  $u_l(y)$ , інтегруючи за  $y$  та користуючись умовою ортогональності

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_l(y) u_m(y) dy = 0$$

для  $m \neq l$  разом з умовами нормування. Коефіцієнт  $a_l$  кількісно визначає ступінь подібності (або кореляції) між розподілом поля джерела  $s(y)$  та розподілом поля моди  $u_m(y)$ .

Світло можна ввести у хвилевід шляхом безпосереднього фокусування на один із його кінців (рис. 3.29). Для збудження заданої моди поперечний розподіл поля у падаючому світлі  $s(y)$  повинен збігатися з розподілом поля для моди. Поляризація падаючого світла також повинна збігатися з поляризацією бажаної моди. Внаслідок малих розмірів хвилеводного шару фокусування та юстування, зазвичай, складні, тому збудження таким способом малоефективне.

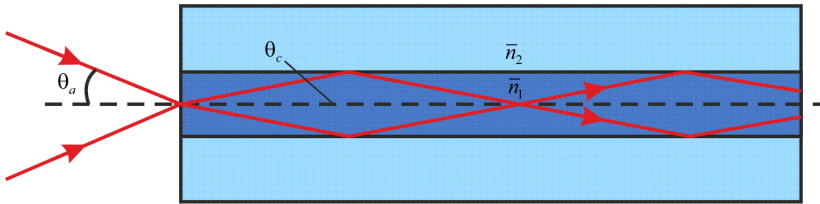


**Рис. 3.29.** Введення пучка світла в оптичний хвилевід [4]



У багатомодовому хвилеводі оцінку величини зв'язку можна зробити з використанням методів променевої оптики (рис. 3.30). Напрямки променів, що поширюються, у хвилеводі обмежені кутом

$$\bar{\theta}_{\text{кр}} = \arccos \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1}.$$



**Рис. 3.30.** Фокусування променів у багатомодовому хвилеводі

Внаслідок заломлення на торці хвилеводу це відповідає зовнішньому куту  $\theta_a$ , який задовольняє співвідношенням

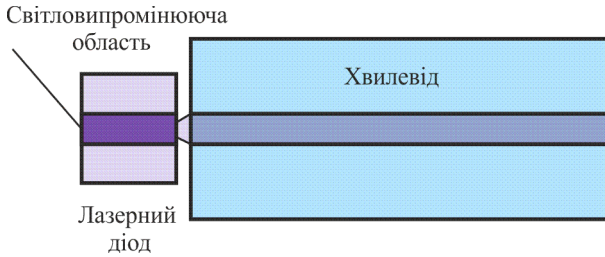
$$NA = \sin \theta_a = \bar{n}_1 \sin \bar{\theta}_{\text{кр}} = \bar{n}_1 \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1}\right)^2} = \sqrt{\bar{n}_1^2 - \bar{n}_2^2},$$

де NA – числова апертура хвилеводу. Для максимальної ефективності збудження падаюче світло потрібно фокусувати під кутом  $\theta_a$ .

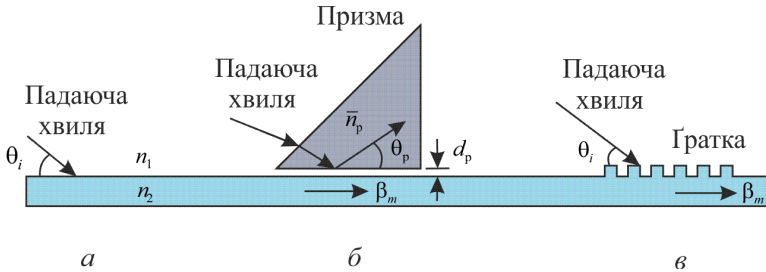
Від напівпровідникового джерела (світлодіода або лазерного джерела) світло можна ввести у хвилевід шляхом безпосереднього суміщення торців джерела й хвилеводу з невеликим зазором між ними, який підбирається таким чином, щоб зв'язок був найбільш ефективним (рис. 3.31). У світловипромінюючих діодах світло виникає в області напівпровідникового переходу і випромінюється у всіх напрямках. У лазерних напівпровідникових джерел світло, що випромінюється, обмежене у межах їхнього власного хвилеводу. Інші методи введення випромінювання у хвилевід включають використання призм, дифракційних ґраток та інших оптичних пристроїв.

*Бічні пристрої вводу на призмах і ґратках.* Постає питання, чи можна передати світлову енергію в моду хвилеводу, коли світло падає дещо збоку під деяким кутом  $\theta_i$  в оболонці (рис. 3.32)? Не-

обхідною для цього умовою є рівність аксіальної компоненти хвильового вектора падаючої хвилі  $\bar{n}_2 k_0 \cos \theta_i$  і постійної поширення моди, що направляється,  $\beta_m$ . Оскільки  $\beta_m > \bar{n}_2 k_0$  (рис. 3.32), досягнення необхідної умови фазового синхронізму  $\beta_m = \bar{n}_2 k_0 \cos \theta_i$  неможливо. Аксіальна компонента хвильового вектора падаючої хвилі є занадто малою. Проте цю проблему можна розв'язати за допомогою призми або ґратки.



**Рис. 3.31.** З'єднання світловипромінюючого або лазерного діода із хвилеводом за допомогою стикування торців [4]



**Рис. 3.32.** Бічне введення випромінювання (а), за допомогою призми (б) і ґратки (в) [4]

Як показано на рис. 3.32, б, призма з показником заломлення  $\bar{n}_p > \bar{n}_2$  розміщується на малій відстані  $d_p$  від хвилеводного шару. Падаюча хвиля, заломлюючись, проходить всередину призми, де вона зазнає повного внутрішнього відбивання під кутом  $\theta_p$ . Падаюча й відбита хвилі формують хвилю, що поширюється в напрямку  $z$  з постійною поширення  $\beta_p = \bar{n}_p k_0 \cos \theta_p$ . Експоненційно спадаючий «хвіст» поперечного розподілу поля при цьому покриває зазор

між призмою та хвилеводним шаром. Якщо відстань  $d_p$  досить мала, ця хвиля збуджує моду хвилеводу з відповідною постійною поширення  $\beta_m = \beta_p = \bar{n}_p k_0 \cos \theta_p$ . Оскільки  $\bar{n}_p > \bar{n}_2$  досягнення фазового синхронізму можливе, і при виборі належної величини зазору у хвилевід можна передати значну енергію. Такий самий пристрій можна використовувати для розв'язання зворотної задачі виведення енергії з планарного хвилеводу у вільний простір.

За допомогою ґратки (рис. 3.32, в) проблема фазового синхронізму вирішується шляхом зміни хвильового вектора падаючої хвилі. Ґратка з періодом  $\Lambda$  модулює падаючу хвилю фазовими множниками з фазою  $2\pi q / \Lambda z$ , де  $q = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Вони еквівалентні зміні аксіальної компоненти хвильового вектора на величину  $2\pi q / \Lambda$ . Тому фазового синхронізму можна досягти, якщо

$$\beta_m = \bar{n}_2 k_0 \cos \theta_i + \frac{2\pi q}{\Lambda},$$

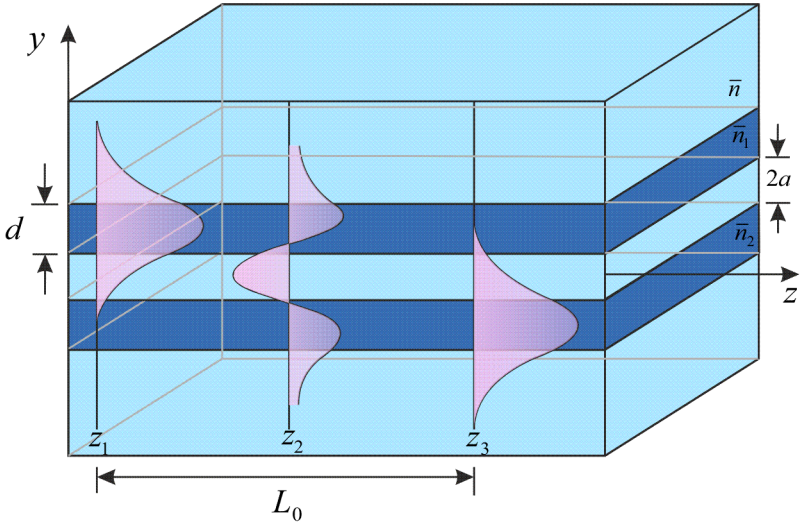
наприклад, при  $q = 1$ . Ґратку можна спроектувати таким чином, щоб додатково підсилювати компоненту з  $q = 1$ .

**Зв'язані хвилеводи.** Якщо два хвилеводи розташовані досить близько, щоб електричні поля, які у них поширюються, перекривалися, то світлова енергія може передаватися від одного хвилеводу до іншого. Цей ефект можна використати для створення оптичних з'єднувальних пристроїв і перемикачів.

Розглянемо два паралельних планарних хвилеводи у вигляді двох шарів із показниками заломлення  $\bar{n}_1$  і  $\bar{n}_2$  товщиною  $d$  кожний, розташованих на відстані  $2a$  один від одного в середовищі з показником заломлення  $\bar{n}$ , трохи меншим за  $\bar{n}_1$  і  $\bar{n}_2$  (рис. 3.33). Припустимо, що кожний із хвилеводів – одномодовий. Відстань між шарами така, що зовнішнє поле кожного хвилеводу (за відсутності іншого) частково перекриває серцевину іншого хвилеводу.

Формальний підхід до вивчення поширення світла в такій структурі полягає в розв'язанні рівнянь Максвелла в кожній області з використанням граничних умов для визначення власних мод системи. Ці моди відмінні від мод кожного із хвилеводів за відсут-

ності взаємодії. Точний аналіз складний, проте для випадку *слабкого зв'язку* можна побудувати наближену теорію, відому як *теорія зв'язаних мод*, яка часто узгоджується з експериментом.



**Рис. 3.33.** Зв'язок між двома паралельними планарними діелектричними хвильоводами. У точці  $z = z_1$  світло поширюється переважно у хвильоводі 1, при  $z = z_2$  – ділиться приблизно порівну між хвильоводами, при  $z = z_3$  поширюється переважно вже у хвильоводі 2 [4]

У цій теорії моди кожного хвильоводу спочатку визначаються так, начебто іншого хвильоводу немає. За наявності обох хвильоводів передбачається, що самі моди залишаються приблизно незмінними, скажімо,  $u_1(y)e^{-i\beta_1 z}$  та  $u_2(y)e^{-i\beta_2 z}$ . Вважається, що взаємодія змінює лише амплітуди зв'язаних мод, залишаючи без зміни їх поперечні розподіли поля і постійні поширення. Таким чином, амплітуди мод у хвильоводах 1 і 2 стають функціями  $z$ ,  $a_1(z)$  і  $a_2(z)$ . Теорія спрямована на визначення залежностей  $a_1(z)$  і  $a_2(z)$  при відповідних граничних умовах.

Взаємодію можна розглядати як ефект зумовлений розсіюванням. Поле хвильоводу 1 розсіюється на хвильоводі 2, створюючи джерело світла, що змінює амплітуду поля у хвильоводі 2. Поле

хвилеводу 2 впливає на хвилевід 1. Аналіз такої взаємодії приводить до двох зв'язаних диференціальних рівнянь, що визначають зміну  $a_1(z)$  і  $a_2(z)$ .

Можна показати [4], що амплітуди  $a_1(z)$  і  $a_2(z)$  задовольняють двом зв'язаним диференціальним рівнянням першого порядку

$$\begin{aligned}\frac{da_1}{dz} &= -i\mathcal{C}_{21} e^{i\Delta\beta z} a_2(z); \\ \frac{da_2}{dz} &= -i\mathcal{C}_{12} e^{i\Delta\beta z} a_1(z),\end{aligned}\tag{3.50}$$

де  $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$  – фазове розлагодження на одиницю довжини;  $\mathcal{C}_{21}$ ,  $\mathcal{C}_{12}$  – коефіцієнти зв'язку,

$$\begin{aligned}\mathcal{C}_{21} &= \frac{1}{2}(\bar{n}_2^2 - \bar{n}^2) \frac{k_0^2}{\beta_1} \int_a^{a+d} u_1(y) u_2(y) dy; \\ \mathcal{C}_{12} &= \frac{1}{2}(\bar{n}_1^2 - \bar{n}^2) \frac{k_0^2}{\beta_2} \int_{-a-d}^{-a} u_2(y) u_1(y) dy.\end{aligned}\tag{3.51}$$

З (3.50) видно, що швидкість зміни  $a_1$  пропорційна  $a_2$  і навпаки. Коефіцієнти пропорційності представляють собою добутки коефіцієнтів зв'язку і множника  $e^{i\Delta\beta z}$ , що залежить від фазового розлагодження.

Рівняння зв'язаних мод можна розв'язати шляхом множення обох частин першого рівняння (3.50) на  $e^{-i\Delta\beta z}$ , диференціювання за  $z$ , підстановки другого рівняння (3.50) і розв'язку отриманого диференціального рівняння другого порядку відносно  $a_1(z)$ . В результаті отримуємо

$$\begin{aligned}a_1(z) &= A(z)a_1(0) + B(z)a_2(0), \\ a_2(z) &= C(z)a_1(0) + D(z)a_2(0),\end{aligned}\tag{3.52}$$

де  $A(z)$ ,  $B(z)$ ,  $C(z)$  – елементи матриці передачі  $\mathbf{T}$ , що зв'язує вхідне й вихідне поля,

$$\begin{aligned}
 A(z) &= D^*(z) = e^{\frac{i\Delta\beta z}{2}} \left( \cos \gamma z - i \frac{\Delta\beta}{2\gamma} \sin \gamma z \right); \\
 B(z) &= \frac{\mathcal{C}_{21}}{i\gamma} e^{\frac{i\Delta\beta z}{2}} \sin \gamma z; \\
 C(z) &= \frac{\mathcal{C}_{12}}{i\gamma} e^{-\frac{i\Delta\beta z}{2}} \sin \gamma z;
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

$$\gamma^2 = \left( \frac{\Delta\beta}{2} \right)^2 + \mathcal{C}; \quad \mathcal{C} = \sqrt{\mathcal{C}_{12}\mathcal{C}_{21}}. \tag{3.54}$$

Якщо припустити, що у хвилевід 2 світло не вводиться, так що  $a_2(0) = 0$ , то оптичні потужності  $\mathcal{P}_1(z) \propto |a_1(z)|^2$  і  $\mathcal{P}_2(z) \propto |a_2(z)|^2$  дорівнюють

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_1(z) &= \mathcal{P}_1(0) \left[ \cos^2 \gamma z + \left( \frac{\Delta\beta}{2\gamma} \right)^2 \sin^2 \gamma z \right]; \\
 \mathcal{P}_2(z) &= \mathcal{P}_2(0) \frac{|\mathcal{C}_{21}|^2}{\gamma^2} \sin^2 \gamma z.
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Отже, відбувається періодичний обмін енергією між хвилеводами, як показано на рис. 3.34. Період цього обміну дорівнює  $\pi/\gamma$ .

Якщо хвилеводи однакові, тобто  $\bar{n}_1 = \bar{n}_2$ ,  $\beta_1 = \beta_2$  і  $\Delta\beta = 0$ , тоді говорять, що між обома хвилями існує фазовий синхронізм. У цьому випадку  $\mathcal{C} = \gamma$ ,  $\mathcal{C}_{12} = \mathcal{C}_{21} = \mathcal{C}$  і матриця передачі зводиться до наступного вигляду:

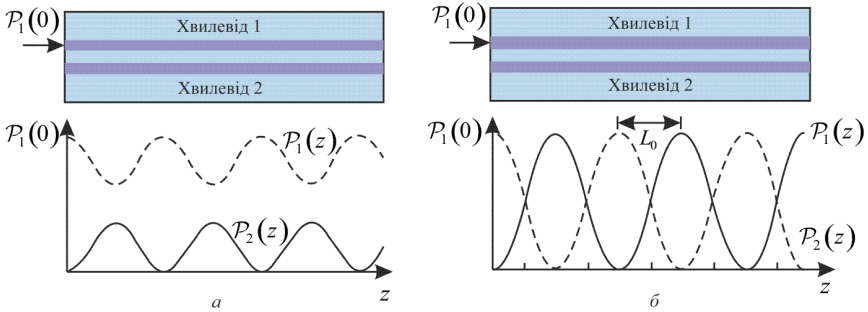
$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} A(z) & B(z) \\ C(z) & D(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \mathcal{C} z & -i \sin \mathcal{C} z \\ -i \sin \mathcal{C} z & \cos \mathcal{C} z \end{pmatrix}. \tag{3.56}$$

Тоді рівняння (3.55) спрощуються:

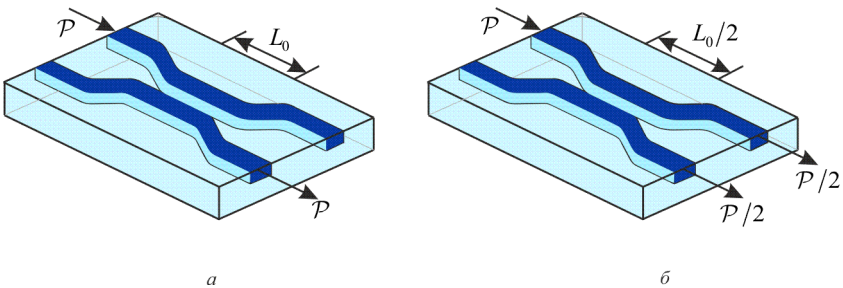
$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(z) &= \mathcal{P}_1(0) \cos^2 \mathcal{C}z; \\ \mathcal{P}_2(z) &= \mathcal{P}_2(0) \sin^2 \mathcal{C}z. \end{aligned} \quad (3.57)$$

У цьому випадку обмін енергією між хвилеводами може бути повним, як показано на рис. 3.34, б.

Таким чином, отримуємо пристрій, за допомогою якого можна передати потрібну частину оптичної енергії з одного хвилеводу в інший. На відстані  $z = L_0 = \pi / 2\mathcal{C}$ , що називається *довжиною ділянки зв'язку*, або *довжиною передачі*, енергія повністю передається з одного хвилеводу в інший (рис. 3.35, а). На відстані  $L_0/2$  передається половина енергії, так що пристрій діє як світлоподільник 50/50 (рис. 3.35, б).



**Рис. 3.34.** Періодичний обмін енергією між хвилеводами 1 і 2: а – фазовий синхронізм відсутній; б – за наявності фазового синхронізму [4]



**Рис. 3.35.** Оптичні пристрої зв'язку: а – перемикання енергії з одного хвилеводу в інший; б – світлоподільник 50/50 [4]

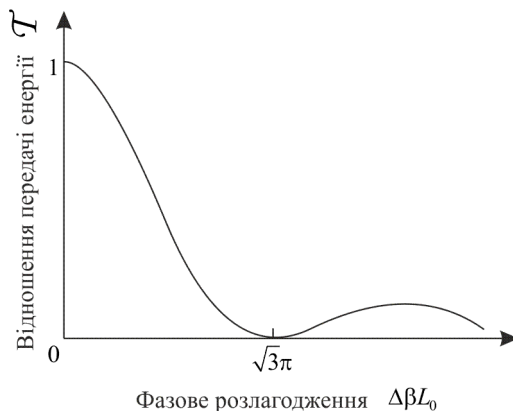
**Перемикання шляхом керування фазовим розлагодженням.**

Пристрій зв'язку хвилеводів фіксованої довжини, наприклад  $L_0 = \pi/2\mathcal{C}$ , змінює відношення передачі енергії при введенні невеликого фазового розлагодження  $\Delta\beta$ . Врахувавши рівняння (3.55) і (3.54) коефіцієнт передачі енергії  $\mathcal{T} = \mathcal{P}_2(L_0)/\mathcal{P}_1(0)$  можна записати як функцію  $\Delta\beta$  у вигляді [4]:

$$\mathcal{T} = \frac{\pi^2}{4} \operatorname{sinc}^2 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta\beta L_0}{\pi} \right)^2} \right], \quad (3.58)$$

де

$$\operatorname{sinc} x = \frac{\sin \pi x}{\pi x}.$$



**Рис. 3.36.** Залежність коефіцієнта передачі енергії  $\mathcal{T} = \mathcal{P}_2(L_0)/\mathcal{P}_1(0)$  від параметра фазового розлагодження  $\Delta\beta L_0$  [4]. Довжину хвилі обрано так, щоб при  $\Delta\beta = 0$  (випадок фазового синхронізму) максимальна потужність передавалася у хвилевід 2, тобто  $\mathcal{T} = 1$

На рис. 3.36 проілюстровано залежність коефіцієнта передачі енергії  $\mathcal{T}$  від параметра фазового розлагодження  $\Delta\beta L_0$ . Коефіцієнт передачі досягає максимального значення, що дорівнює одини-



ці, при  $\Delta\beta L_0 = 0$ , спадає зі зростанням  $\Delta\beta L_0$  і перетворюється на нуль при  $\Delta\beta L_0 = \sqrt{3}\pi$ .

Залежність переданої енергії від фазового розлагодження можна використовувати при виготовленні електрично керованих направлених розгалужувачів. Якщо параметр розлагодження  $\Delta\beta L_0$  змінюється в межах від 0 до  $\sqrt{3}\pi$ , то світло перемикається між хвилеводом 2 і хвилеводом 1. Електричне керування коефіцієнтом передачі можна здійснити, якщо матеріал хвилеводів має електрооптичні властивості (тобто його показник заломлення є функцією напруженості зовнішнього електричного поля).

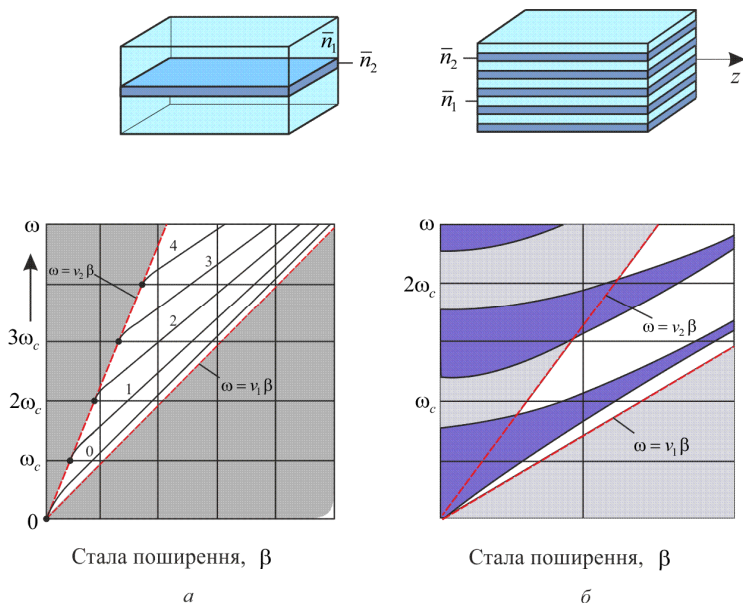
**Періодичні хвилеводи** Аналіз поширення світла у двох зв'язаних паралельних планарних хвилеводах можна в принципі узагальнити на множину хвилеводів, хоча зв'язані рівняння, які описують цей процес, важко розв'язати. При великій кількості паралельних однакових шарів на однаковій відстані один від одного можна застосувати теорію поширення світла в періодичних структурах. Порівняємо дисперсійні діаграми для поширення світла у звичайному пластинчастому діелектричному хвилеводі (рис. 3.18, *a*) і в періодичному діелектричному середовищі, що складається з паралельних діелектричних шарів. Для зручності порівняння ці діаграми наведено на рис. 3.37.

В одношаровому хвилеводі світло поширюється у вигляді мод, дисперсійна крива кожної з яких лежить між лініями  $\omega = v_1\beta$  і  $\omega = v_2\beta$ . На кожній частоті існує хоча б одна мода. У періодичному хвилеводі дисперсійні криві згущаються, в результаті чого утворюються дозволені зони, розділені фотонними забороненими зонами. Це реалізується в тому випадку, коли моди поширюються в напрямку, паралельному шарам (напрямок  $z$  на рис. 3.37).

### § 3.7. Плазмонні хвилеводи

Оптичну хвилю важко обмежити розмірами набагато меншими за довжину хвилі. Зокрема, в дзеркальному хвилеводі світлова хвиля з довжиною  $\lambda$  не може поширюватися, якщо відстань між дзеркалами  $d$  менша за  $\lambda/2$  (оскільки частоти хвиль у цьому ви-

падку виявляться меншими за частоту відсікання  $c/2d$ ). У пластинчастому діелектричному хвилеводі при зменшенні товщини шару  $d$  до значень менших за  $\lambda/2$  може поширюватися лише одна мода, причому при подальшому зменшенні  $d$  відбуваються істотні втрати енергії хвиль, внаслідок порушення умов поширення у світловоді. Проте світло можна обмежувати і направляти в субхвильових масштабах за допомогою металевих структур із розмірами меншими за довжину хвилі, таких як тонкі плівки і металеві частинки, занурені в діелектричне середовище. Такий підхід став можливий в останні роки завдяки досягненням нанотехнології (технології наноструктур і наночастинок) і прогресу в області, що носить назву *плазмоніка*.



**Рис. 3.37.** Дисперсійні діаграми: *a* – для пластинчастого хвилеводу з кутовою частотою відсікання  $\omega_c = \pi c/dNA$ ; *б* – для періодичного хвилеводу із брегівською кутовою частотою  $\omega_b = \pi c/\Lambda\bar{n}$  [4]

На частотах нижчих плазмової частоти оптична хвиля загасає в об'ємі металу, причому коефіцієнт її послаблення спадає зі зрос-

танням частоти і перетворюється на нуль на плазмовій частоті; вільні електрони тоді зазнають поздовжніх коливань, пов'язаних із *плазмонами*. Об'ємні метали не можна використати для управління оптичними хвилями. Проте на межі між металом і діелектриком рівняння Максвелла допускають розв'язок у вигляді хвиль густини заряду, пов'язаних із оптичними хвилями. Такі розв'язки зазвичай називають *поверхневими плазмон-поляритонами* (ППП). Електрони провідності осцилюють у поздовжньому напрямку, а електромагнітне поле обмежене шаром субхвильових розмірів поблизу поверхні металу. Ці зв'язані хвилі можна збуджувати на частотах нижчих плазмової частоти; їхня найбільша локалізація досягається на плазмовій частоті. ППП дозволяють керувати і маніпулювати світлом у нанометрових просторових масштабах, зберігаючи високу частоту, характерну для оптичних хвиль.

Реалізувати ідею хвилеводу на основі ППП можна, наприклад, з використанням діелектричного шару, покритого по обидва боки металевою оболонкою. Товщина діелектричного шару повинна бути досить малою, щоб ППП-хвилі, локалізовані поблизу поверхонь «метал – діелектрик» могли перекриватися, даючи можливість зв'язаним ППП-хвилям поширюватися у «певному» напрямі. Дисперсійні співвідношення для такої структури можна одержати за допомогою граничних умов на поверхнях поділу «метал – діелектрик», описуючи метал, наприклад, моделлю Друде. За досить малих значень товщини шару можна досягти високих постійних поширення навіть на частотах набагато нижчих за плазмову частоту об'ємного металу. Ці плазмонні хвилеводи виготовляють із гетероструктур *метал – діелектрик – метал* (МДМ) субмікронних розмірів. Моді близького інфрачервоного діапазону довжин хвиль можна локалізувати до нанометрових розмірів, проте при цьому довжина поширення обмежена.

В іншому класі плазмонних хвилеводів із субхвильовими розмірами мод використовуються матриці з металевих наночастинок, розташованих достатньо близько, так щоб їх локалізовані плазмонні поля перекривалися. Такі *метаматеріали* припускають існування мод, що поширюються, субмікронного розміру на плаз-

монних частотах індивідуальних частинок або на резонансній частоті зазору між частинками.

Плазмоніка об'єднує мікроелектроніку високого ступеня інтеграції (розміри менші ніж 100 нм) з фотонікою оптичних частот (смуга частот більша за 100 ТГц). Очікується, що вона знайде безліч цінних застосувань у нанооптиці, включаючи внутрішні з'єднання мікросхем, пропускання світла через об'єкти, які за звичайних умов непрозорі (за рахунок плазмонних збуджень нанорозмірних отворів у матеріалі), створення розподілених точкових джерел світла, що генерується на поверхнях нанорозмірних об'єктів із металевим покриттям, а також таких пристроїв, як наноантени, нанорезонатори й нанохвилеводи, аналогічні елементам електричних схем, але які працюють у видимому діапазоні частот. Біосенсорні застосування, що ґрунтуються на високій чутливості плазмонних збуджень до властивостей діелектричного середовища, що оточує металеву наноструктуру, включають вимірювання товщини колоїдних плівок, а також скринінг і підрахунок подій зв'язування білків тощо.

## Глава 4. *Нанoeлектронні лазери та фотоприйомні нанoeлектронні пристрої*

### § 4.1. Нанoeлектронні лазери

Добре відомо, що для роботи будь-якого лазера необхідно забезпечити виконання двох основних умов:

- ❖ створити *інверсію заселеностей* енергетичних рівнів, тобто зробити так, щоб на вищому рівні електронів було більше, ніж на нижчому. При тепловій рівновазі розподіл електронів за рівнями зворотний;
- ❖ у кожного лазера є оптичний резонатор або система дзеркал, яка замикає електромагнітне випромінювання в робочому об'ємі і забезпечує механізм вимушеної рекомбінації електронів, які переходять із зони провідності у валентну зону. При вимушеній рекомбінації генеруються фотони, що мають ту ж частоту, напрямок поширення та фазу, що й фотони, які індукують рекомбінацію. При спонтанній рекомбінації, навпаки, генеруються фотони довільного напрямку руху і фази.

*Лазери з горизонтальними резонаторами.* У теперішній час найпоширенішим типом напівпровідникових лазерів є лазери на квантовій ямі у вигляді подвійної гетероструктури, для якої активна область представляє собою тонкий шар вузькозонного напівпровідника, «затиснутого» між двома широкозонними, як показано на рис. 4.1.

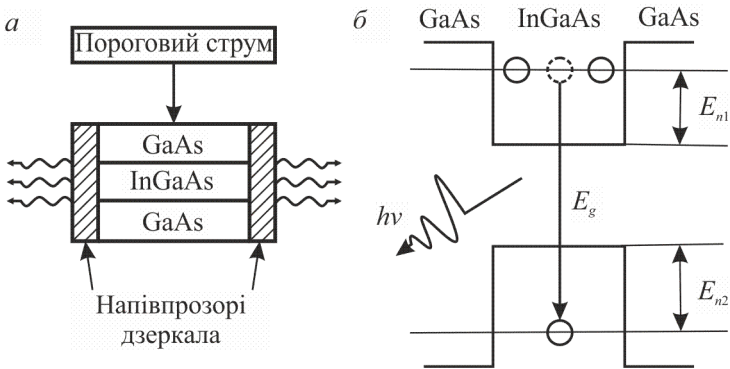
За досить малої товщині активної області остання поводить себе як квантова яма, і квантування енергетичного спектру в ній суттєво змінює властивості лазера. До широкозонних областей приєднуються металеві контакти, через які електрони можуть безперервно надходити в робочу область.

Лазер працює в такий спосіб. З одного контакту (широкозонного напівпровідника) електрони надходять у робочу зону, створюючи в ній інверсну заселеність. Далі, переходячи з зони провід-

ності у валентну зону, вони випромінюють кванти електромагнітного випромінювання, частота якого визначається умовою

$$h\nu = \Delta E_g + E_{c1} + E_{c2}. \quad (4.1)$$

Для того щоб сконцентрувати випромінювання, що генерується, в активній центральній області приладу, для внутрішнього шару підбирають матеріал з показником заломлення більшим, ніж показник заломлення для зовнішнього шару. Таке співвідношення можна отримати, наприклад, у системі напівпровідників GaAs/InGaAs. У цьому випадку внутрішня область стає подібною волоконно-оптичному хвилеводу, на межах якого нанесені дзеркала, що формують резонатор.



**Рис. 4.1.** Лазер на квантовій ямі: *а* – подвійна гетероструктура; *б* – енергетична діаграма

Лазери на квантових ямах мають низку переваг відносно звичайних напівпровідникових лазерів. Насамперед, ці прилади можна перебудовувати, керуючи параметрами енергетичного спектру за рахунок зміни товщини робочої області. Так, при зменшенні розмірів ями мінімальні енергії електронів  $E_{c1}$  та  $E_{c2}$  збільшуються й тоді згідно з формулою (4.1) збільшується і частота випромінювання, що генерується лазерами. Підбираючи ширину квантової ями, можна добитися мінімального загасання хвилі в оптичній лінії зв'язку.

Інша перевага полягає в тому, що у двовимірному електронному газі легше створити інверсію заселеності. Це пов'язане з іншим розподілом густини станів у країв зон. Якщо в масивному на-

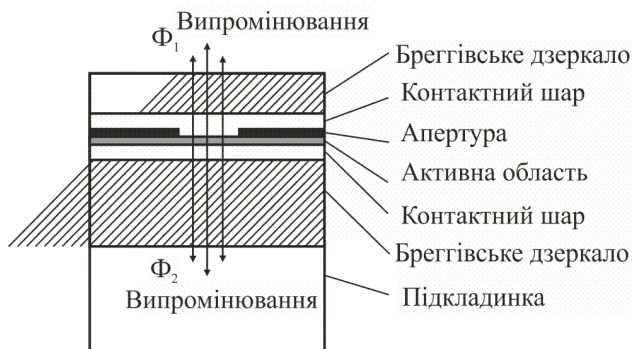
півпровіднику в безпосередній близькості від краю зони густина станів мала, то у квантово-розмірній системі вона не спадає поблизу краю, залишаючись постійною. Тому лазери на квантових ямах дуже економічні, вони живляться меншим струмом і дають більше світла на одиницю споживаної потужності. До 60% електричної потужності перетворюється ними у світло.

У квантових точках енергетичний спектр змінюється більш радикально, ніж у квантових ямах. Густина станів може описуватися функцією близькою до  $\delta$ -функції. Таким чином, у квантових точках відсутні стани, які не беруть участі в підсиленні оптичного випромінювання, але містять електрони. Це зменшує втрати енергії й, як наслідок, зменшує *пороговий струм* – найважливіший параметр інжекційних лазерів, який дорівнює мінімальному струму, що пропускається крізь прилад, необхідний для генерації. У будь-яких системах лазерів бажано забезпечувати мінімально можливий пороговий струм. Граничний пороговий струм за кімнатної температури може бути знижений до  $15 \text{ A/cm}^2$ , у той час як у лазерах на квантових ямах він складає не менше  $30 \text{ A/cm}^2$ .

**Лазери з вертикальними резонаторами.** Перспективи розвитку лазерної техніки пов'язані з розробкою мініатюрних лазерів з малим пороговим струмом лазерної генерації і високою частотою струмової модуляції випромінювання (десятки ГГц). Сукупністю вказаних властивостей володіють наноелектронні лазери, зокрема напівпровідникові лазери з вертикальними резонаторами (ЛВР).

Напівпровідникові ЛВР працюють за тим же принципом, що і звичайні смужкові напівпровідникові лазери: в обох типах лазерів використовується резонатор Фабрі – Перо і квантове підсилення в активній області досягається за рахунок інжекції та рекомбінації електронів і дірок. Принципова відмінність ЛВР від смужкових напівпровідникових лазерів полягає у способі формування лазерного резонатора. Смужковий напівпровідниковий лазер містить резонатор Фабрі – Перо, утворений двома дзеркалами, отримуваними шляхом відколу напівпровідникової пластини уздовж кристалографічних напрямків. Таким чином, вісь резонатора лежить у площині напівпровідникової пластини, і випромінювання лазера поширюється також паралельно площині вихідної пластини. У напівпрові-

дниковому ЛВР резонатор Фабрі – Перо утворюється завдяки двом брегівським дзеркалам, які формуються в єдиному технологічному процесі росту лазерної структури або при післяростових технологічних процесах. Шари брегівських дзеркал розташовано паралельно вихідній підкладинці, а вісь резонатора і напрямок випромінювання таких лазерів перпендикулярні площині напівпровідникової пластини, тобто вертикальні, чим і пояснюється назва «лазери з вертикальним резонатором»<sup>1</sup> (рис. 4.2).



**Рис. 4.2.** Структура наноелектронного лазера з вертикальним резонатором

Два брегівських дзеркала утворюють резонатор лазера. Ці дзеркала створені напівпровідниковими чвертьхвильовими шарами з показниками заломлення, що чергуються (наприклад,  $\lambda/4$ -шаром GaAs і  $\lambda/4$ -шарами AlGaAs). Між брегівськими дзеркалами лазера розташовані напівпровідникові шари, що містять активну область лазера. Активна область ЛВР містить одну або декілька напівпровідникових квантових ям або квантових точок.

З метою досягнення високої внутрішньої квантової ефективності активна область не легується. При використанні напівпровідникових брегівських дзеркал інжекція носіїв заряду в активну область може здійснюватися безпосередньо крізь дзеркала, для чого в одному з них (як правило, верхньому) використовується  $p$ -тип ле-

<sup>1</sup> В англійській літературі найпоширеніші два варіанти назви лазерів цього типу: vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) і vertical-cavity laser (VCL).



гування, а в іншому (нижньому) –  $n$ -тип легування. Такий лазер є  $p$ - $i$ - $n$ -структурою.

Якщо в лазері використовуються діелектричні брегівські дзеркала, то інжекція носіїв заряду здійснюється з використанням додаткових контактних шарів. Такий варіант інжекції називається внутрішньо-резонаторною інжекцією. У лазерах із внутрішньо-резонаторною інжекцією відстань між дзеркалами складає  $2\lambda, 3\lambda, \dots$ , для того щоб добитися прийняттого омичного опору контактних шарів.

У більшості лазерів довжина хвилі резонатора визначається як відстань між дзеркалами. У ЛВР відстань між дзеркалами, як правило, менша за товщину брегівських дзеркал, що утворюють резонатор. Для таких ЛВР використовують поняття ефективної довжини резонатора. Ефективна довжина резонатора визначається як частина простору, у якій локалізовано більшу частину енергії моди.

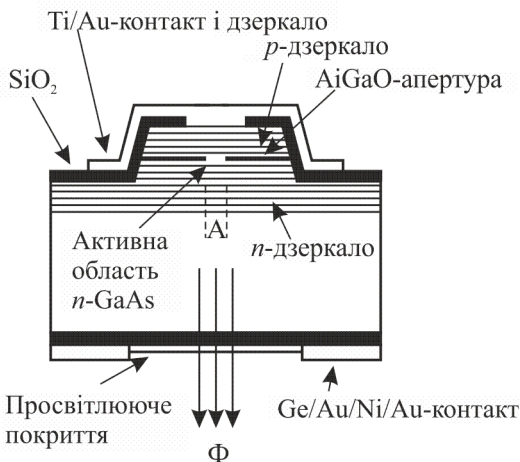
Типова апертура ЛВР складає приблизно 10 мкм, що визначає помітно меншу розбіжність лазерного випромінювання (одиниці градусів) у них у порівнянні зі смужковими лазерами, в яких розбіжність випромінювання складає десятки градусів у площині, перпендикулярній  $p$ - $n$ -переходу. Зазвичай апертура ЛВР має форму кола або квадрата, що визначає симетричну діаграму направленості лазерного випромінювання. Випромінювання ЛВР може виводитися як через верхнє дзеркало, так і через обидва дзеркала. Напрямок для виводу випромінювання визначається співвідношенням коефіцієнтів відбивання нижнього і верхнього дзеркал.

До брегівських дзеркал ЛВР пред'являються дуже високі вимоги. За рахунок того, що довжина активної підсилюючої області ЛВР дуже мала (як товщина декількох квантових ям – кілька десятків нанометрів), підсилення за один обхід резонатора складає приблизно 1%. Для досягнення генерації в резонаторі лазера необхідні високо-ефективні дзеркала з коефіцієнтами відбивання  $\mathcal{R}$  не нижче за 0,99.

Зазвичай коефіцієнт відбивання вихідних дзеркал ЛВР складає 0,99...0,995, коефіцієнт відбивання шільних дзеркал ЛВР прагнуть наблизити до 0,999. При використанні чвертьхвильових шарів GaAs і AlAs, що чергуються, для досягнення коефіцієнта відбивання 0,999 їх потрібно 20 пар.

У комерційних ЛВР внаслідок низки технологічних вимог використовують не бінарні сполуки GaAs і AlAs, а тверді розчини, наприклад  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$  і  $\text{Al}_{0,92}\text{Ga}_{0,08}\text{As}$ , що знижує контраст показників заломлення і помітно зменшує коефіцієнт відбивання дзеркал. Крім того, у лазерних структурах для зниження втрат застосовують градієнтні шари твердих розчинів на межах шарів, що також знижує коефіцієнт відбивання брегівського дзеркала.

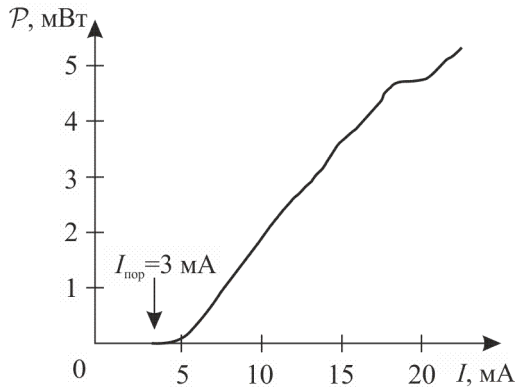
Легування напівпровідникових брегівських дзеркал теж призводить до помітного зниження їхнього коефіцієнта відбивання за рахунок поглинання світла на вільних носіях заряду. У підсумку для досягнення необхідного коефіцієнту відбивання брегівських дзеркал у ЛВР доводиться використовувати більшу кількість пар шарів з показниками заломлення, що чергуються. У комерційних ЛВР у вихідному дзеркалі зазвичай 25 пар шарів, а в щільному дзеркалі – 35 пар. Конструкцію лазера на основі квантових ям наведено на рис. 4.3, а його ватт-амперну характеристику – на рис. 4.4.



**Рис. 4.3.** Конструкція наноелектронного лазера [76]

Коефіцієнт відбивання вихідного дзеркала цього лазера, що складається, наприклад, з 25 шарів, перевищує величину 0,99 на робочій довжині хвилі лазера  $\lambda = 0,85$  мкм. Активна область лазера містить три квантові ями GaAs шириною 8 нм. Для досягнення

максимального коефіцієнта оптичного обмеження квантові ями розташовують поблизу максимуму амплітуди стоячої хвилі.



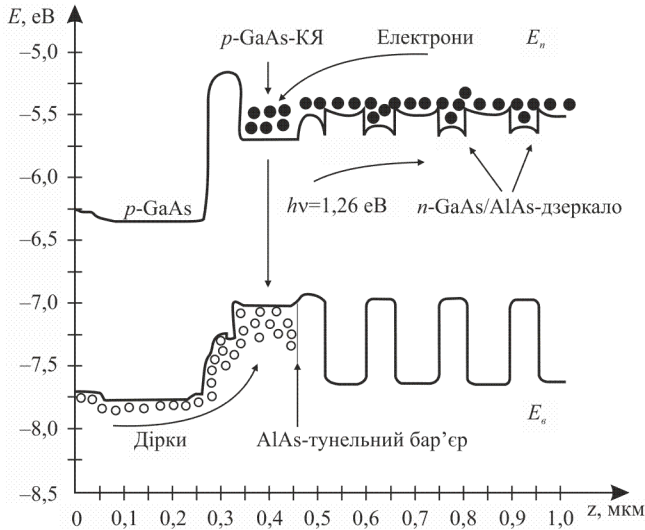
**Рис. 4.4.** Ватт-амперна залежність для ЛВР на основі квантових ям GaAs з оксидною апертурою AlGaO 16 мкм. Безперервне накачування,  $T = 300\text{K}$  [76]

За рахунок проникнення світлової хвилі в дзеркала ефективна довжина резонатора  $L_{\text{еф}}$  ЛВР зазвичай у декілька разів перевищує відстань між берегівськими дзеркалами. Однак і з урахуванням цієї обставини з усіх лазерів ЛВР відрізняються найменшою довжиною резонатора. Характерна ефективна довжина резонатора ЛВР становить приблизно 1 мкм. Відповідно ЛВР характеризуються найбільшою міжмодовою відстанню, що суттєво перевищує ширину смуги підсилення активної області лазера, яка визначає одномодовий режим генерації лазера.

В теперішній час розроблені і досліджені ЛВР, що містять одну або три квантові ями InGaAs в активній області, такі, що мають резонатор, утворений напівпровідниковими берегівськими GaAs/AlGaAs відбивачами, а також шаром Ti/Au. Конфігурацію зонних діаграм для ЛВР з однією квантовою ямою InGaAs наведено на рис. 4.5.

Параметр апертури  $A$  варіювався від 2 до 12 мкм. Випромінювання лазера виводилося через просвітлену підкладку  $n$ -GaAs. Цей лазер відрізняється малими оптичними втратами і високою добротністю лазерного резонатора. Резонатор лазера утворено високоєфективним низьколегованим (вихідне дзеркало) і

нелегованим (верхнє дзеркало) відбивачами, що значно знижує оптичні втрати поглинання вільними носіями заряду. З метою зменшення оптичних втрат усі високолеговані шари (контактні, апертурні, тунельні) розташовуються у вузлах стоячої хвилі.



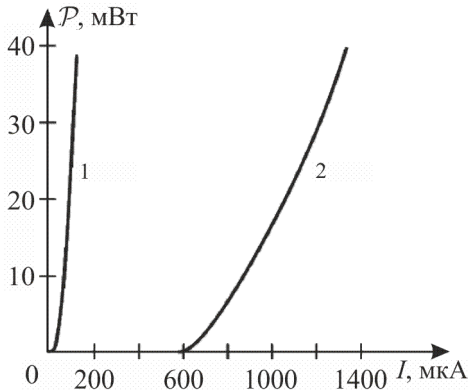
**Рис. 4.5.** Конфігурації зонних діаграм для ЛВР при подачі на структуру додатнього зсуву

Верхнє дзеркало, утворене шарами  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{As}$  і  $\text{Ti}/\text{Au}$ , характеризується дуже високим коефіцієнтом відбивання в широкому спектральному діапазоні ( $\lambda = 700 \dots 1200$  нм). У центрі цього діапазону розраховане значення коефіцієнта відбивання дзеркала становить 0,9999. Вихідне  $\text{GaAs}/\text{AlAs}$  дзеркало також характеризується високим коефіцієнтом відбивання (0,9989).

Ватт-амперні характеристики лазера з апертурою  $A = 8$  мкм, що працює в режимі безперервної генерації, наведено на рис. 4.6. Граничний струм лазера  $I_{\text{пор}} = 0,6$  мА при  $T = 300$  К, зовнішня квантова ефективність  $\eta = 6\%$ ; робоча довжина хвилі  $\lambda = 930$  нм,  $I - \eta = 31\%$ ,  $I_{\text{пор}} = 30$  мкА; 2 –  $\eta = 6\%$ ,  $I_{\text{пор}} = 600$  мкА.

При зниженні температури зростає коефіцієнт квантового підсилення, а також збільшується зсув максимуму смуги квантового

підсилення і положення резонансу лазера в короткохвильову область. Максимум смуги квантового підсилення зміщується в короткохвильову область за рахунок збільшення ширини забороненої зони InGaAs. Положення резонансу ЛВР зміщується в короткохвильову область при зниженні температури за рахунок зменшення показника заломлення матеріалів, що утворюють лазерний резонатор.



**Рис. 4.6.** Ватт-амперні характеристики ЛВР з апертурою  $A = 8$  мкм при  $80$  К (1) і  $300$  К (2)

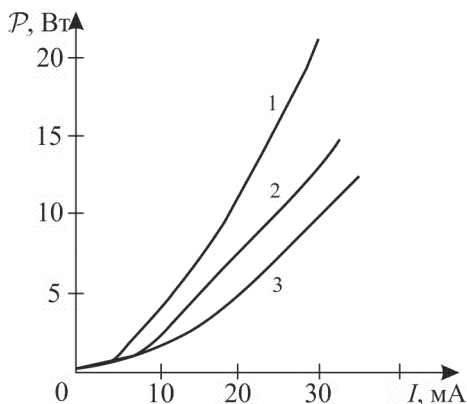
При зниженні температури до  $T = 80$  К розрахункове значення довжини хвилі  $\lambda$ , що відповідає максимуму смуги квантового підсилення, становить  $916$  нм, а розрахункове значення резонансної довжини хвилі лазера –  $918$  нм.

На рис. 4.7 наведено ватт-амперні характеристики лазера із трьома квантовими ямами з апертурою  $A = 500$  мкм при різних температурах. Лазер дозволяє одержати рекордно високу вихідну потужність ЛВР (до  $10$  Вт при  $T = 300$  К і  $20$  Вт при  $T = 250$  К в імпульсному режимі);  $f = 1$  кГц.

Основні переваги нанoeлектронних ЛВР лазерів:

- низькі граничний і робочий струми за рахунок малого об'єму резонатора ЛВР;
- мініатюрність лазерних джерел;
- мала розбіжність випромінювання, симетрична діаграма спрямованості випромінювання за рахунок відносно великих і симетричних апертур;

- висока ефективність введення випромінювання ЛВР в оптичне волокно. За рахунок гарного узгодження параметрів випромінювання лазера із числовою апертурою волокна вона може перевищувати 90%;
- надвисокі частоти модуляції ( до 20 ГГц у теперішній час) за рахунок надмалої довжини і малого об'єму лазерного резонатора;
- одномодовий режим роботи, обумовлений великою міжмодовою відстанню, яка задається надмалою довжиною резонатора;
- висока температурна стабільність довжини хвилі генерації, обумовлена низьким температурним коефіцієнтом зміни положення резонансу Фабрі-Перо. Зазвичай у ЛВР коефіцієнт  $d\lambda/dT \approx 0,06$  нм/град, тобто в п'ять разів нижчий, ніж у смужкових напівпровідникових лазерах;
- можливість створення лінійок і матриць ЛВР із великим числом елементів, що є необхідним для швидкодіючих оптичних систем передачі й обробки інформації;
- можливість створення мініатюрних потужних лазерів.



**Рис. 4.7.** Ватт-амперні характеристики ЛВР з апертурою  $A = 500$  мкм,  $\tau = 0,5$  мкм : 1 — при 250 K ; 2 — при 275 K ; 3 — при 300 K

Недоліком наноелектронних лазерів слід вважати високу вартість технологічного устаткування і складність технологічних процесів, що використовуються при створенні прецизійних і багато-

шарових гетероструктур. Вирощування таких структур є достатньо складною задачею для сучасних технологій молекулярно-променевої епітаксії й епітаксії з металоорганічних сполук. Число шарів лазерної структури може становити сотні, а у ряді випадків перевищувати тисячу, при цьому необхідна точність завдання товщини шарів становить приблизно 1%.

## § 4.2. Оптичні модулятори

Структури із квантовими ямами можуть використовуватися не лише для генерації, але й для модуляції світлового випромінювання в області міжзонного оптичного поглинання. Фізичною основою ефекту модуляції є два наступні експериментальні факти:

- у структурах із квантовими ямами спостерігаються різкі й значно більш інтенсивні, ніж в однорідних напівпровідниках, лінії екситонного поглинання, причому не лише за низьких, але й за кімнатної температури;
- спектральне положення ліній помітно зсувається за умови прикладання сильного електричного поля, перпендикулярного шарам гетероструктури.

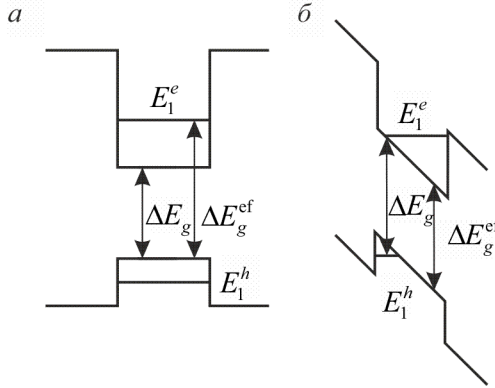
Потенціальні ями низькорозмірних квантових структур змінюють властивості не лише вільних електронів, але і зв'язаних електронів у екситонних станах.

Розрахунки на основі рівняння Шредінгера показують, що головна відмінність квазідвовимірного екситону від тривимірного полягає в збільшенні енергії зв'язку екситону в квантовій ямі. Екситонні ефекти у квантово-розмірних структурах виражені значно яскравіше, ніж у звичайному об'ємному зразку. Тому екситонні піки в спектрі поглинання таких структур можуть спостерігатися за температур аж до кімнатної. Так, у квантових ям товщиною приблизно 4,6 нм на системі матеріалів GaAs/AlGaAs такі піки спостерігаються навіть при 500 К.

Що стосується другого факту, то слід зазначити, що в однорідних напівпровідниках електричне поле руйнує екситони, при цьому електрон і дірка рухаються в різні сторони. Наявність же квантової ями дозволяє без шкоди для екситону прикласти в поперечному напрямку досить сильне поле, оскільки стінки ями не дозво-

ляють електрону і дірці розійтися. Тому екситонна лінія поглинання в полі не зникає, але суттєво зміщується.

Це зумовлене двома факторами. По-перше, поле спотворює форму самої квантової ями, перетворюючи її із прямокутної в трапецієподібну, як показано на рис. 4.8.



**Рис. 4.8.** Енергетичний спектр квантової ями: *a* – електричне поле відсутнє; *б* – при наявності електричного поля

При цьому змінюються енергії квантових рівнів як у зоні провідності  $E_N^e$ , так і у валентній зоні ( $E_N^h$ ), а разом з ними й ефективна ширина забороненої зони

$$\Delta E_g^{\text{cf}} = \Delta E_g + E_1^e + E_1^h. \quad (4.2)$$

По-друге, енергія зв'язку екситону  $E_{ex}$  хоча і не дорівнює нулю, як було відзначено, проте залежить від напруженості прикладеного поля. В результаті спектральне положення екситонної лінії  $\omega_{ex}$

$$\hbar\omega_{ex} = \Delta E_g^{\text{cf}} - E_{ex} \quad (4.3)$$

сильно залежить від напруженості електричного поля  $\mathcal{E}$ .

Оскільки екситонна лінія в спектрі поглинання досить різка, то коефіцієнт поглинання  $\eta_{\Pi}$  світла із частотою поблизу цієї лінії дуже сильно змінюється при зміні положення лінії. Це дозволяє досить ефективно модулювати світло за допомогою прикладеного електричного поля. Очікується, що оптичні модулятори на основі



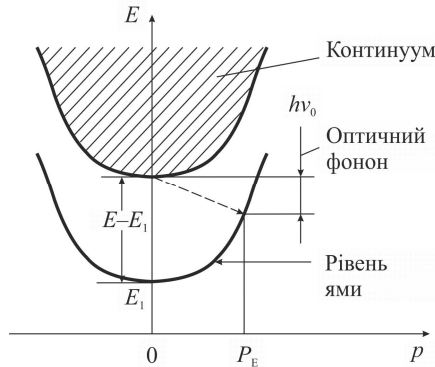
квантових ям знайдуть широке застосування в системах оптичної передачі інформації.

### § 4.3. Фотоприймачі на квантових ямах

Ефекти розмірного квантування у квантових ямах можуть використовуватися для створення нових типів приймачів ІЧ-випромінювання. Принцип приймача досить простий: перехід носіїв у зону провідності широкозонного напівпровідника збільшує провідність у напрямку, перпендикулярному шарам гетероструктури.

За принципом дії такий приймач нагадує домішковий фоторезистор, де центрами є квантові ями, як видно на рис. 4.9. Тому час життя нерівноважних носіїв дорівнює характерному часу їх захоплення у квантову яму  $\tau_p$ . Він має дві істотні відмінності від звичайного часу життя носіїв, пов'язаного із захопленням рекомбінаційними центрами.

По-перше,  $\tau_p$  значно (на кілька порядків) менший за час захоплення центрами. Причина в тому, що акт захоплення пов'язаний з необхідністю передачі гратці від носія досить великої енергії, рівної енергії зв'язку центру або енергії при захопленні в квантову яму.



**Рис. 4.9.** Процес захоплення нерівноважного електрона в квантову яму з випусканням оптичного фонона

Найбільш ефективний механізм передачі енергії – випускання оптичних фононів з енергією  $h\nu_0$ . Однак енергія зв'язку центрів не співпадає з  $h\nu_0$ , тому такий процес є неможливим. Електрон має

віддавати енергію в ході значно більш повільного каскадного процесу випускання великої кількості акустичних фононів. При наявності квантової ями ситуація, внаслідок неперервного спектру руху у площині ями, суттєво змінюється. Стає можливим перехід у зв'язаний стан в ямі при випусканні оптичного фонуна з одночасною передачею надлишкової енергії, що залишилася, руху в площині. Якщо енергія вихідного електрона близька до краю зони в широкозонному матеріалі, то випромінений фотон має досить великий імпульс у площині квантової ями:

$$P_{ph} = \sqrt{2m(\Delta E - E_1 - \hbar\omega_0)}. \quad (4.4)$$

Суттєво більша ефективна взаємодія електронів з оптичними фотонами, ніж із акустичними, сприяє малому часу захоплення в квантову яму  $\tau_p$  порівняно з часом захоплення з центру.

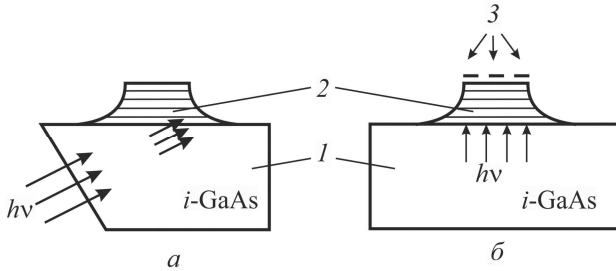
По-друге,  $\tau_p$  залежить від параметрів ями немонотонно. Це пояснюється властивостями хвильової функції електронів  $\Psi_E$  у делокалізованих станах над квантовою ямою. Якщо яма нерезонансна, то амплітуда цієї хвильової функції в околі ями при низькій енергії електрона дуже мала. Тому  $\tau_p$  буде відносно великим. У резонансних квантових ямах ймовірність захоплення зростає, тобто  $\tau_p$  зменшується.

Фотопровідність даної структури, так само як і звичайного фоторезистора, визначається як добуток трьох співмножників: швидкості оптичної генерації, яка, в свою чергу, пропорційна коефіцієнту поглинання  $\alpha$ , часу життя носіїв у делокалізованому стані  $\tau_p$  і ефективної рухливості їх в ньому  $\mu_{ef}$ , яка, очевидно, повинна бути пропорційна квантово-механічному коефіцієнту проходження електрона над квантовою ямою. Однак аналіз показує, що сукупна дія цих трьох складових така, що фотоприймачі на квантових ямах мають кращі параметри у випадку резонансних ям.

Для найпоширенішої гетеросистеми  $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ , де  $x = 0, 2, \dots, 0, 25$ , умова резонансу виконується для ям товщиною, кратною  $40 \text{ \AA}$ . Якщо товщина від  $40$  до  $45 \text{ \AA}$ , то діапазон фоточутливості структури лежить в області довжин хвиль поблизу  $8 \text{ мкм}$ , що відповідає одному з вікон атмосферної прозорості, що дуже важливе для практичного застосування. Приймачі на основі квантових ям

можуть скласти конкуренцію фоточутливим структурам на основі твердих розчинів CdHgTe – найважливішого типу приймачів для вказаного спектрального діапазону.

Основною перевагою структур на квантових ямах є висока стабільність і менший розкид параметрів, що є особливо цінним для матричних фоточутливих структур.



**Рис. 4.10.** Способи введення випромінювання у фотоприймач з квантовими ямами: *a* – крізь скошений торець; *б* – за допомогою дифракційної ґратки: 1 – підкладинка; 2 – фоточутлива структура з квантовими ямами; 3 – дифракційна ґратка

Шляхом порівняно невеликих змін складу широкозонних шарів і товщини ями можна варіювати положення максимуму і ширину смуги фоточутливості. Остання обставина пов'язана з тим, що з порушенням умови резонансу, спектр фотоіонізації квантової ями стає більш плавним, з менш різким максимумом.

Оскільки оптичну іонізацію квантових ям може викликати лише світло, поляризоване вздовж нормалі до квантових шарів, описані фотоприймачі повинні містити спеціальні пристрої, що поляризують падаюче світло. Є два варіанти. Світло може направлятися в фоточутливу структуру під кутом крізь скошений торець підкладинки, як показано на рис. 4.10, *a*. Або ж світло пропускається крізь підкладинку по нормалі, набуваючи потрібну поляризацію після дифракції на ґратці, спеціально нанесеній на верхню поверхню структури, як можна бачити на рис. 4.10, *б*.

Можливе також альтернативне вирішення проблеми поляризації, що дозволяє уникнути описаних вище конструкційних ускладнень. Йдеться про вирощування квантових структур з напівпровідників з анізотропним енергетичним спектром. За наявності анізотропії електричне поле нормально падаючої світлової хвилі, що ле-

жить у площині шарів, надає електронам імпульс, спрямований під деяким кутом до цієї площини. З позицій квантової механіки це означає можливість переходів між різними квантово-розмірними рівнями або між рівнем і континуумом станів над квантовою ямою, що і потрібно для роботи приймача.

На практиці для реалізації цієї ідеї найчастіше використовують гетероструктури на основі тієї ж, найбільш освоєної технологічно, системи  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , але з  $p$ -типом легування замість  $n$ -типу. При цьому складний характер енергетичного спектру валентної зони забезпечує фоточутливість при нормальному падінні світла.

#### § 4.4. Фотоприймачі на квантових точках

Порівняння властивостей фотоприймачів з об'ємними шарами на квантових ямах і квантових точках виявляє переваги останніх. Переваги приймачів випромінювання на основі квантових точок (КТ) наступні:

- відсутність заборони на оптичні переходи, випромінювання завдяки яким поляризоване в площині фотоприймачів, що забезпечує можливість роботи приладу при нормальному падінні світла без використання додаткових ґраток і відбивачів;

- високий коефіцієнт поглинання світла для внутрішньозонних і екситонних переходів внаслідок локалізації хвильової функції носіїв заряду в трьохмірному просторі;

- більший час життя фотозбуджених носіїв заряду (а тому, і більший коефіцієнт фотоелектронного підсилення) внаслідок низької швидкості захоплення носіїв в КТ. Причиною останнього є або відсутність дозволених енергетичних станів між рівнем в КТ і зоною поширених станів, або пригнічене розсіювання на оптичних фотонах в умовах, коли енергетичний зазор між рівнями різного квантування більший, ніж енергія оптичного фотона;

- малі темнові струми (а тому, і висока робоча температура фотодетектора) як наслідок рівності енергії фотоіонізації КТ і енергії активації провідності внаслідок дискретності енергетичного спектру носіїв в КТ.

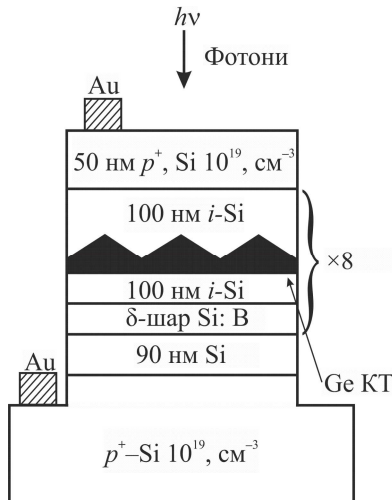
Недоліками фотоприймачів з шарами квантових точок є:

- дисперсія розмірів КТ в масиві, що призводить до неоднорідного уширення спектру поглинання і зменшення абсолютної інтенсивності фотовідгуку;

➤ низька шарова густина КТ ( $10^9 \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ), на два-три порядки менша за типові концентрації електронів ( $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) в двовірних підзонах фотоприймачів з квантовими ямами.

Конструкцію фотоприймача, що містить в активній області вісім шарів квантових точок Ge, зображено на рис. 4.11. Шари вирощувалися методом молекулярно-променевої епітаксії на сильно легovanій кремнієвій підкладинці  $p$ -типу, що служить нижнім електричним контактом. Верхній електрод формувався осадженням  $p^+$ -Si-шару товщиною 50 нм з концентрацією бору  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Товщина областей Si між сусідніми шарами Ge складає 10 нм. Нанокластери Ge (квантові точки) мали середні розміри в площині зростання 15 нм, висоту 1,5 нм, їхня шарова густина складала  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

У 10 нм від кожного шару Ge проводилося легування Si бором з шаровою концентрацією бору  $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . При такій відстані практично всі дірки переходили з легованих шарів в шари Ge, що забезпечувало практично повне заселення основного стану КТ дірками.



**Рис. 4.11.** Схематичне зображення фотоприймача на основі  $p$ - $i$ - $p$ -структури з вбудованими шарами квантових точок Ge

Для створення контактів на шари  $p^+$ -Si напорошувалися золоті плівки діаметром 0,5 мм. Вимірювання фотовідгуку проводилися між верхнім і нижнім шарами  $p^+$ -Si.

Фотодетектор є фоторезистором із плаваючою базою. Роль бази виконує масив нанокластерів Ge, що знаходиться всередині шару  $i$ -Si, між  $p^+$ -Si - емітером і  $p^+$ -Si-колектором.

За відсутності освітлення заряд КТ дорівнює позитивному заряду дірок, які перебувають в основному стані. Електричний потенціал заряджених КТ створює потенціальний бар'єр для дірок розміром

$$\Delta\varphi = 2LN \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0},$$

де  $L$  – період повторення шару Ge;  $N$  – число шарів КТ;  $\sigma$  – густина заряду у кожному з шарів КТ;  $\epsilon$  – діелектрична проникність кремнію;  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму.

При освітленні дірки у КТ переходять з основного стану в збуджений, в якому внаслідок бар'єрного проникнення хвильова функція дірки має більший радіус локалізації. Це означає, що при освітленні зменшується ефективна густина позитивного заряду, зосередженого в шарі КТ, а тому, знижується потенціальний бар'єр  $\Delta\varphi$  між емітером і колектором і зростає термоемісійний струм дірок крізь структуру.

Для роботи в оптичному діапазоні  $\lambda = 1,1 - 1,6$  мкм запропоновано біполярні  $p$ - $i$ - $n$ -Ge/Si-фототранзистори [76]. Роль плаваючої бази транзистора виконують 12 шарів нанокластерів Ge, вбудованих в  $p$ -область Si. Дію транзистора засновано на зменшенні потенціального бар'єру для електронів між сильно легованими областями  $n^+$ -Si внаслідок фотогенерації дірок в острівцях Ge в результаті міжзонних переходів і появи у базі позитивного заряду, який приводить до збільшення струму інжекції з емітера у колектор. Освітлення фототранзистор здійснюють з боку  $p$ - $n$ -переходів.

На рис. 4.12 схематично показано появу фотоструму при переходах дірок між локалізованими станами в КТ Ge (профілі валентної зони для одного шару квантових точок Ge в Si). Спектральна характеристика фотовідгуку розглянутого приладу наведено на рис. 4.13.

Максимальна квантова ефективність склала 3% для довжини хвилі  $\lambda = 1,3$  мкм . Підвищення квантової ефективності до 21% можливе за рахунок врахування хвильових властивостей носіїв заряду.

На сьогодні широке застосування знаходять ВОСП, що працюють в ІЧ-області –  $\lambda = 1,3 \dots 1,5$  мкм . Цікавим є створення для цих систем чипів, що містять весь набір елементів і вузлів (модуляторів, демодуляторів, мультиплексорів, випромінювачів і фотоприймачів).

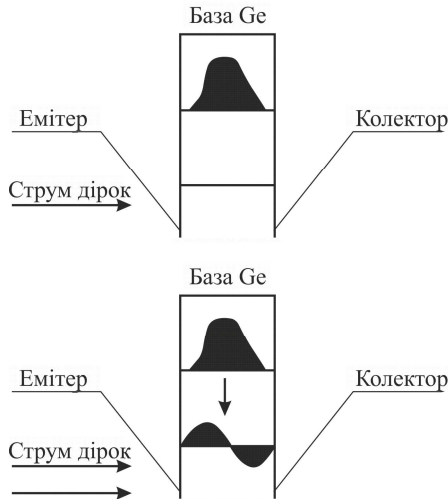


Рис. 4.12. Схема фототранзисторного механізму

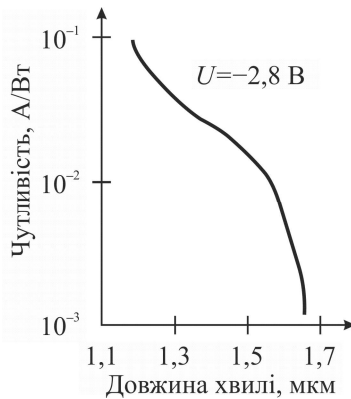


Рис. 4.13. Спектральна характеристика фотовідгуку

Для зменшення вартості систем потрібно, щоб всі їхні компоненти могли бути інтегровані в сучасну кремнієву технологію надвеликих інтегральних схем (НВІС) і сформовані на кремнієвих підкладках. Однак сам кремній є прозорим для фотонів з довжиною хвилі  $\lambda$  більшою за 1,1 мкм. Високу чутливість в області 1,3...1,5 мкм мають германієві ФП. У зв'язку з цим становить інтерес створення Ge/Si-гетероструктур, фоточувливих за кімнатної температури у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 1,3 - 1,5$  мкм.

На початковому етапі були розроблені фотоприймачі, що використовують осадження об'ємних шарів Ge на Si, а також вирощування багат шарових напружених надграток  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ . Зазвичай критерієм оцінки якості таких ФП служить квантова ефективність темного струму при напрузі 1В або струму насичення в діодних структурах.

При довжині хвилі  $\lambda = 1,3$  мкм квантова ефективність таких ФП становила  $\eta = 11\%$  в разі засвічення торця планарних хвилеводів, сформованих на тій самій кремнієвій підкладці.

В останньому випадку проходження світла уздовж шарів Ge/Si і багаторазове відбивання від стінок хвилеводу дозволяє досягти високої квантової ефективності  $\eta$ .

Типова густина темного струму за напруги 1В і кімнатної температури складає  $10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ А/см}^2$ , а густина струму насичення  $10^2 \text{ А/см}^2$ , що істотно перевищує струми як у кремнієвих, так і у германієвих *p-n*-діодах.

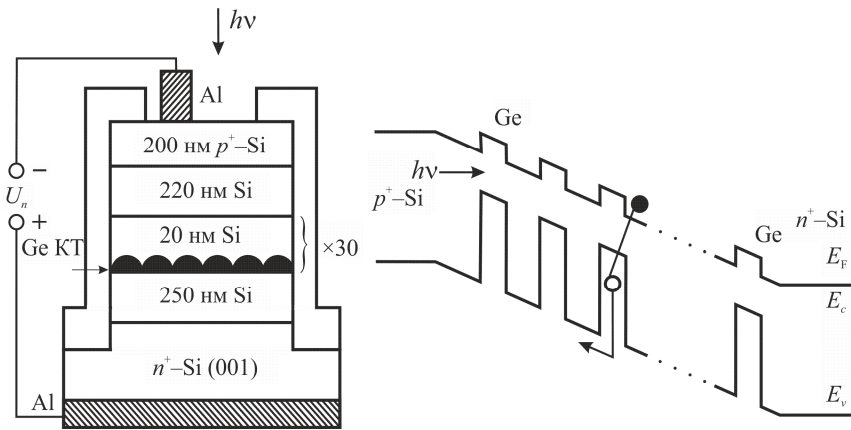
Важливим кроком у вирішенні проблеми розробки ефективних Ge/Si-фотоприймачів стала заміна суцільних шарів Ge/Si шарами германієвих квантових точок.

З точки зору перспектив вбудовування таких елементів у кремнієві НВІС, Ge/Si-гетероструктури з когерентно введеними нанокластерами Ge викликають інтерес, оскільки характеризуються можливістю вирощування окрім напружених германієвих шарів досконалих за структурою шарів Si, на яких потім можна формувати інші елементи НВІС.



Можливе створення Ge/Si-фотоприймача, що містить масиви КТ Ge з шаровою густиною приблизно  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  і точками меншими за 10 нм, що характеризується малими темновими струмами і високою чутливістю до випромінювання з довжиною хвилі фотонів 1,3...1,5 мкм. Такий фотоприймач є кремнієвим *p-i-n*-діодом із вбудованими у базову область 30 шарами КТ Ge, розділеними проміжними шарами Si товщиною 20 нм. Для того щоб зменшити острівці Ge і підвищити їхню густину, вони були сформовані на попередньо окисненій поверхні кремнію.

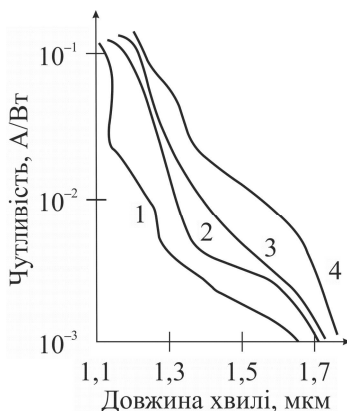
Конструкція фотоприймача і енергетична діаграма діода в рівновазі наведені на рис. 4.14. Середній розмір острівців Ge у площині зростання – 8 нм, густина острівців –  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 4.14.** Поперечний переріз кремнієвого *p-i-n*-фотодіода з квантовими точками Ge (а) та енергетична діаграма діода у рівновазі (б)

Розглянутий фотоприймач має малий темновий струм насичення: на один-два порядки менший за струм у германієвих *p-n*-діодах. Це вказує на те, що ширина забороненої зони у гетероструктурі Ge/Si з КТ більша, ніж в об'ємному Ge, ймовірно, внаслідок ефекту розмірного квантування енергетичного спектра. Так, густина темного струму при зворотній напрузі 1В складає  $2 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ .

Типові спектральні залежності ват-амперної чутливості за різних зворотних напругах показано на рис. 4.15. Поглинання фотонів з енергією меншою за ширину забороненої зони Si призводить до переходу електронів із валентної зони Ge у зону провідності Si. При цьому в зоні провідності Si з'являються вільні електрони, а в острівцях Ge – дірки. Оскільки дірки локалізовані у КТ Ge, то у слабких електричних полях основний внесок у фотострум зумовлений лише електронами. За високої напруги дірки можуть ефективно тунелювати з локалізованих у КТ станів у валентну зону Si, збільшуючи тим самим фотострум. За досить сильних полів, коли все фотодірки мають можливість відірватися від КТ, відбувається насичення фотовідгуку. Квантова ефективність *p-i-n*-фотодіода з квантовими точками Ge при зворотній напрузі 3 В складає приблизно 3%.



**Рис. 4.15.** Спектральна залежність чутливості при різних зворотних зсувах фотодіода  $U$ , В: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 2

#### § 4.5. Фотоприймачі на структурах з масивами квантових ям і надграток

Для опису фотоприймачів на масивах квантових ям (МКЯ) зазвичай використовується класична теорія фотопровідності.

Струмова чутливість задається як

$$R_i = \frac{q}{h\nu} \eta g, \quad (4.5)$$

де  $g = \tau_L / \tau_T = L/l$  – коефіцієнт внутрішнього підсилення фотопровідності, а  $\tau_L$  – час життя гарячих електронів,  $\tau_T$  – час перенесення,  $L$  – середня довжина вільного пробігу гарячого електрона,  $l$  – довжина МКЯ структури.

Оскільки обмежені носії (2D) є вільними при русі у межах площини, то не існує енергетичної забороненої зони, яка розмежовує обмежений і необмежений стани. Отже, переходи з розширених станів (що знаходяться «вище» бар'єрів) на обмежені стани в КЯ є дуже швидкими, в результаті збуджені носії мають надзвичайно короткий час життя, близький до 10 пс. Фоторезистор на основі МКЯ подібний до звичайного фотопровідника, де електрони рециркулюють крізь надгратку протягом часу  $\tau_L$ . Таким чином, довжина вільного пробігу  $L$  у гарячого електрона може бути набагато більшою за довжину надгратки  $l$ . Внаслідок того, що час життя гарячого електрона  $\tau_L$  дуже малий, то умова  $g > 1$  буде виконуватися лише у надгратках з малим періодом (див. табл. 4.1).

Залежність чутливості від зсуву  $U$  приблизно лінійна з напругою при малих зсувах і насичується при великому зсуві. Ця лінійність при малому зміщенні є результатом зростання фотопровідності, тому що час прольоту носіїв зменшується. З рівняння

$$g = \frac{\mu\tau_L U}{l^2} \quad (4.6)$$

можна визначити, що  $\mu\tau_L = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 / \text{В}$  для  $l = 2,6 \text{ мкм}$ , а час життя гарячих електронів  $\tau_L = 21 \text{ пс}$ .

З огляду на дискретну природу енергетичного спектру електронів інфрачервоних детекторів на квантових ямах з міжпідзонними переходами, розроблено модель для розрахунку внутрішнього підсилення фотопровідності. Очевидно, що звичайний вираз  $g = \tau_L / \tau_T$  може використовуватися в разі, коли ймовірність захоплення для збудженого електрона, що перетинає яму, мала ( $p \ll 1$ ), що, як правило, виконується. Коефіцієнт внутрішнього підсилення фотопровідності

$$g = \frac{1}{Np(1+p)} \quad (4.7)$$

обернено пропорційний числу квантових ям  $N$ . Струмова чутливість детектора не залежить від числа ям.

Квантова ефективність при подвійному проході неполяризованого випромінювання (для кута падіння  $45^\circ$ ) дорівнює

$$\kappa = \frac{1 - e^{-2\alpha l}}{2}, \quad (4.8)$$

де  $l$  – повна активна довжина МКЯ або надгратки. Коефіцієнт 2 в експоненті враховує подвійний прохід, а коефіцієнт 2 у знаменнику – те, що пучок неполяризований.

Звернемо увагу на те, що повна квантова ефективність не перетворюється на нуль при нульовому зміщенні, а має істотне значення у межах  $\kappa_0 = 3,2 - 13\%$ , що відповідає скінченній ймовірності виходу носія заряду з квантової ями.

**Таблиця 4.1.** Основні властивості фотоприймачів на МКЯ

Якість	Властивість	Опубліковані значення
ІЧ поглинання	Потрібно поле напруженістю $\mathbf{E}$ перпендикулярне площині ям. Нормально падаюче випромінювання не поглинається	$\eta = 1400 \text{ см}^{-1}$ ( $\lambda = 8 \text{ мкм}$ ) $\eta_0 = 0$
Квантова ефективність для неполяризованого ІЧ-випромінювання	$\kappa = \frac{1 - e^{-2\alpha l}}{2}$	$\kappa = 0,2$ (для 50 КЯ) $\kappa_0 = 0$
Спектральна ширина смуги, FWHM	$\Delta(\hbar\omega) \geq 0,01 \text{ еВ}$	$0,1 < \frac{\Delta\lambda}{\lambda} < 0,3$
Час життя за теплової генерації	Термоіонна емісія через фононне розсіювання, $\tau$	$\tau \approx 10 \text{ пс}$
Внутрішнє підсилення фотопровідності	$g \approx \tau_L / \tau_r$	$g \leq 0,8$ (для 20 і 50 КЯ) $g \approx 8$ (для 2 КЯ)

Квантова ефективність збільшується зі зміщенням приблизно за лінійним законом і потім насичується при високому зміщенні, досягаючи максимальних значень, величина яких визначається, переважно, двома факторами. Перший зумовлений квантовою ефективністю оптичного поглинання  $\kappa_a$ . Іншим фактором є ймовірність  $p_e$  того, що фотозбуджений електрон покидає квантову яму і дає внесок у фотострум замість того, щоб бути знову захопленим цією ямою.

Тобто можна виразити повну квантову ефективність  $\kappa$  як

$$\kappa = \kappa_a p_e = \kappa_{\max} p_e . \quad (4.9)$$

Для переходу із зв'язаного стану в континуум  $p_e$  змінюється від 34 до 52% при малому зміщенні і збільшується до одиниці при високому зміщенні. Це і очікувалося, тому що фотозбуджені носії знаходяться вище вершини бар'єрів і можуть, таким чином, легко уникнути повторного захоплення.

Ймовірність виходу може бути виражена як

$$p_e = \left( 1 + \frac{\tau_e}{\tau_r} \right)^{-1} . \quad (4.10)$$

Час  $\tau_e$  необхідний для носія заряду, щоб вийти в область поблизу власної ями, а  $\tau_r$  – час, необхідний йому для повернення в яму. Незважаючи на те, що фотозбуджений стан знаходиться у континуумі, там все ще існує притягуючий потенціал і, таким чином, відмінний від нуля бар'єр для виходу. Внаслідок цього кінцевий бар'єр для виходу  $\tau_e$  буде залежати експоненціально від прикладеного електричного поля і, таким чином, може змінитися на кілька порядків величини (наприклад,  $10^{-2} - 10^2$  пс). Однак, на відміну від цього, час повернення в яму  $\tau_r$ , як очікується, буде по суті незалежним від електричного поля і мати порядок  $\tau_r \approx 1$  пс. Наприклад, час життя гарячого електрона при перенесенні для повторного захоплення  $\tau_L = L/v$  (тобто середній час, необхідний для повернення фотозбуджених гарячих носіїв, які дають внесок у фотострум) набагато більший, ніж  $\tau_L \approx 40$  пс.

Детектуюча здатність може бути визначена як

$$D^* = R_i \frac{\sqrt{A\Delta f}}{I_n}, \quad (4.11)$$

де  $A$  – площа детектора,  $\Delta f$  – ширина шумової смуги (береться такою, що дорівнює  $\Delta f = 1$  Гц).

Вираз для струму дробового шуму має вигляд:

$$I_n = \sqrt{4qI_d g \Delta f}. \quad (4.12)$$

Цей вираз має місце для малої ймовірності захоплення в квантову яму ( $p_e < 1$ ).

Більш загальна формула така:

$$I_n^2 = 4qI_d \Delta f \left(1 - \frac{p_c}{2}\right), \quad (4.13)$$

воно застосовується навіть за умови малого зсуву, коли ймовірність захоплення носіїв, які перетинають ями, є високою.

Внаслідок того, що  $I_d \propto e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$  і  $D^* \propto (R_i / I_n)$ , маємо

$$D^* = D_0 e^{\frac{E_c}{2k_B T}}. \quad (4.14)$$

Найкраща (при  $T = 77$  К) детектуюча здатність фотоприймача на МКЯ на основі GaAs/AlGaAs  $n$ -типу дорівнює

$$D^* = 1,1 \cdot 10^6 e^{\frac{hc}{2k_B T \lambda_c}}, \quad (4.15)$$

в той час як для  $p$ -типу

$$D^* = 2 \cdot 10^5 e^{\frac{hc}{2k_B T \lambda_c}}. \quad (4.16)$$

Проведено порівняння детектуючої здатності фотодетекторів на основі МКЯ (ФДКЯ) і CdHgTe. Для детекторів із CdHgTe за температур 40–60 К струм обмежений процесами генерації – рекомбінації. За більш високих температур домінуючим механізмом струму стає дифузійний струм. Густина струмів у детекторів з

МКЯ при  $T < 40$  К нижча, ніж у фотодіода CdHgTe, але струм термоелектронної емісії для ФДКЯ ( $T \geq 40$  К) сильно залежить від температури, і його внесок дуже швидко зростає з температурою. При  $T = 77$  К у таких структурах існує темновий струм, який приблизно на два порядки вищий, ніж у фотодіода CdHgTe.

У приймачах на періодичних структурах з багатьма квантовими ямами (надгратки) фотопровідність зумовлена переходами носіїв заряду між мінізонами зони провідності і валентної зони, які формувались за рахунок наявності в них додаткового до кристалічного потенціалу, потенціалу надгратки, зумовленого наявністю періодично розміщених шарів двох напівпровідників з різними ширинами заборонених зон. Такі приймачі реалізовані у структурах з багатьма квантовими ямами на основі сполук GaAs/AlGaAs.

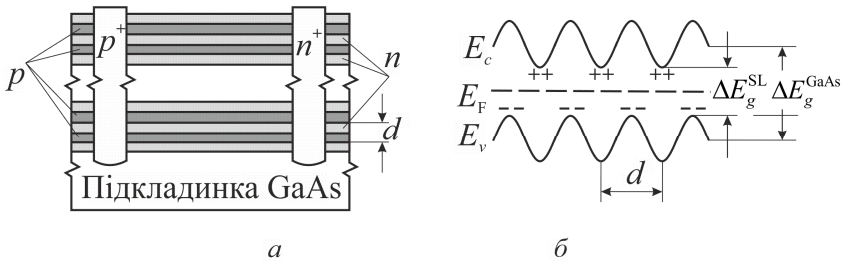
У фоторезисторах на  $n-i-p-i$ -структурах, утворених періодично розміщеними шарами одного напівпровідника  $n$ - і  $p$ -типу провідності, додатковий потенціал формується за рахунок легуючих домішок різного типу провідності. Наявність такого потенціалу призводить до модуляції країв зони провідності і валентної зони таким чином, що мінімуми зони провідності і максимуми валентної зони розташовані у різних точках зони Бриллюена. Це зумовлює істотне збільшення ефективного часу життя носіїв, в порівнянні з часом життя в однорідному напівпровіднику, і дає можливість відповідно отримати збільшення чутливості. Крім того, в таких структурах внаслідок компенсації легко досягають зниження ефективної концентрації носіїв заряду.

Розглянемо для прикладу принцип роботи фотоприймача на слабко легованій надгратці GaAs. Приймач складається з по черзі нанесених на підкладку арсеніду галію  $n$ - і  $p$ -шарів, а також  $n^+$ - і  $p^+$ -областей, які розміщені перпендикулярно до шарів і утворюють селективні контакти до них (див. рис. 4.16). За допомогою цих електродів до всіх  $p-n$ -переходів, які утворюють надгратку, прикладають зворотне зміщення.

Параметри надгратки (рівні легування і товщини шарів) підібрані так, щоб подвоєна амплітуда потенціалу об'ємного заряду була меншою, ніж ширина забороненої зони однорідного матеріалу, тобто  $0 < \Delta E_g^{SL} < \Delta E_g^{GaAs}$ . За однакової поверхневої густини ле-

гування  $n$ - і  $p$ -шарів надгратки, тобто при  $N_D d_n = N_A d_p$ , всі вільні електрони донорів і дірки акцепторів рекомбінують між собою. Така структура є компенсованою власною надграткою, що не має вільних носіїв заряду, в якій рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежить посередині забороненої зони (рис. 4.16, б). Таким чином, без зміщення надгратка повністю збіднена і поводить себе як високоомний матеріал, що дає можливість прикладати уздовж шарів сильні електричні поля за допомогою селективних  $n^+$ - і  $p^+$ -електродів.

Внутрішнє поле об'ємного заряду визначається параметрами надгратки і не залежить від зовнішнього зміщення, оскільки донори і акцептори в відповідних шарах повністю іонізовані вже при нульовому зміщенні. У такому випадку край зони провідності і валентної зони вздовж шарів, тобто в  $x$ -напрямку, плоскі, за винятком областей поблизу  $n^+$ - і  $p^+$ -контактів (рис. 4.17, а).



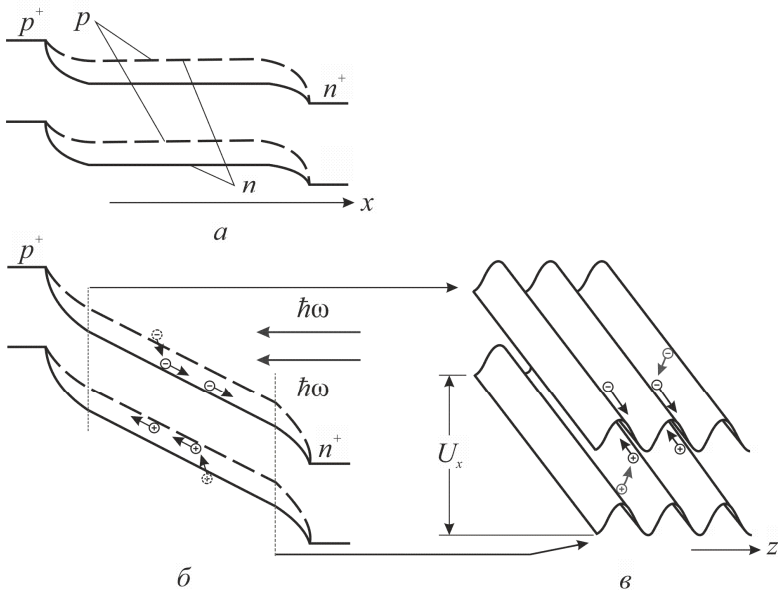
**Рис. 4.16.** Фотоприймач на легованій надгратці: *a* – послідовність шарів GaAs у надгратці і розміщення селективних електродів; *б* – періодична модуляція енергетичних зон позитивними і негативними об'ємними зарядами відповідних шарів

При прикладанні зворотного зсуву до електродів в  $x$ -напрямку з'являється постійне поздовжнє електричне поле  $\mathcal{E}_x$ , як показано на рис. 4.17 (енергетичні зони структури нахилиються уздовж шарів). Створювані світлом електронно-діркові пари ефективно розділяються в  $z$ -напрямку сильним полем об'ємного заряду надгратки, після чого миттєво витягуються поздовжнім полем в  $x$ -напрямку до відповідних електродів. Внаслідок цього рекомбінація збуджених світлом носіїв заряду мала, за рахунок чого можна досягти надзвичайно високої чутливості приладу. Оскільки характерні часи термалізації нерівноважних носіїв заряду в мінізонах надгратки складають вели-



чини порядку  $10^{-12}$  с (час максвелівської релаксації), то швидкодія приладу визначається переважно швидкістю відводу електронів і дірок вздовж параболічних каналів до відповідних контактів.

Діапазон чутливості розглянутого фотоприймача досить широкий ( $\lambda = 0,8 - 1,4$  мкм). Причому чутливість такого приймача на довжині хвилі  $\lambda = 1,3$  мкм досягає 90% від вихідного міжзонного фотовідгуку при  $\lambda = 0,85$  мкм. Таке велике значення довгохвильової межі fotocутливості зумовлене великим електростатичним полем, яке складається з внутрішнього поля об'ємного заряду і зовнішнього прикладеного поля, та наявністю помітного хвоста густини станів в забороненій зоні надратки.



**Рис. 4.17.** Схеми координатної залежності енергетичних зон в  $x$ -напрямку вздовж середини  $n$ -шарів (суцільні лінії) і  $p$ -шарів (штрихові лінії) для збідненої надратки без зміщення (а) і у робочому режимі: поздовжнє зовнішнє електричне поле, утворене зворотним зміщенням  $U_x$ , нахиляє зони у всій структурі (б). Вертикальний розріз енергетичних зон зворотно зміщеної структури та схема витягування електронів і дірок вздовж параболічних каналів нахилених зон структури (в)

Крім того, малий час відведення нерівноважних електронів і дірок в разі великих зворотних зсувів практично запобігає компенсації об'ємного заряду надгратки надлишковими носіями заряду і довгохвильова межа чутливості приладу під час роботи не погіршується.

Зауважимо, що швидкість відводу збуджених світлом електронів і дірок до контактів визначається як поздовжнім полем  $E_x$ , так і рухливістю носіїв заряду в відповідних шарах надгратки. Тому, використовуючи леговані композиційні надгратки, наприклад, багат шарові періодичні структури типу



можна істотно збільшити швидкодію приладу. У таких надгратках, завдяки тому що електрони і дірки зосереджені в вузькозонних нелегованих шарах GaAs і просторово відокремлені від іонізованих домішок, які розмішені в легованих широкозонних шарах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , вдається практично усунути розсіювання носіїв заряду на іонах домішок, внаслідок чого досягається суттєве зростання рухливості носіїв заряду.

#### **§ 4.6. Інфрачервоні приймачі на структурах з квантовими ямами і квантовими точками**

Основним матеріалом для виготовлення фотоприймачів в інфрачервоному діапазоні спектра ( $\lambda = 2 - 15$  мкм) є твердий розчин кадмій-ртуть-телур ( $\text{CdHgTe}$ ). Завдяки своїм унікальним властивостям він характеризується високим значенням відношення коефіцієнту поглинання до темпу термічної генерації носіїв заряду і, таким чином, потенційно забезпечує отримання максимального значення виявної здатності із всіх відомих напівпровідникових матеріалів і структур, включаючи квантово-розмірні. Проте складність виготовлення, неоднорідність і нестабільність цього матеріалу, дуже висока вартість стимулюють пошуки альтернативних матеріалів, структур, технологій і фізичних принципів для створення нових типів інфрачервоних фотоприймачів.

Важливим напрямком у вирішенні цієї проблеми є всебічне дослідження структур з квантовими ямами і точками і створення на їх основі ефективних детекторів інфрачервоного випромінювання.

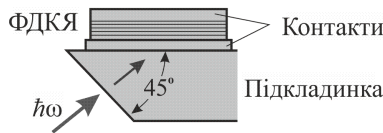
Інтенсивний розвиток цього напрямку почався в кінці минулого століття і був пов'язаний з освоєнням сучасних технологій зростання квантово-розмірних структур (молекулярно-променева епітаксія, епітаксія з парів металоорганічних сполук). Робота приладів на таких структурах ґрунтується переважно на оптичних переходах між рівнями розмірного квантування. Головними матеріалами для отримання структур є з'єднання  $A^{III}B^V$ , а також гетеросистеми Ge/Si.

**Порівняльна характеристика інфрачервоних фотоприймачів на квантових ямах і квантових точках.** Найбільш відомими фотодетекторами на квантових ямах (ФДКЯ, Quantum Well Infrared Photodetectors, QWIPs) є детектори на основі структур з великою кількістю квантових ям (МКЯ, Multi Quantum Well, MQW) в системі GaAs/AlGaAs. Позитивними якостями таких фотодетекторів є використання стандартних, добре відпрацьованих технологій виготовлення мікроелектронних приладів, висока однорідність параметрів та їхня часова стабільність, відносно низька собівартість, можливість управляти областю спектральної чутливості шляхом вибору не лише складу, але й товщини квантових ям, а також створення багатобарвних приймачів.

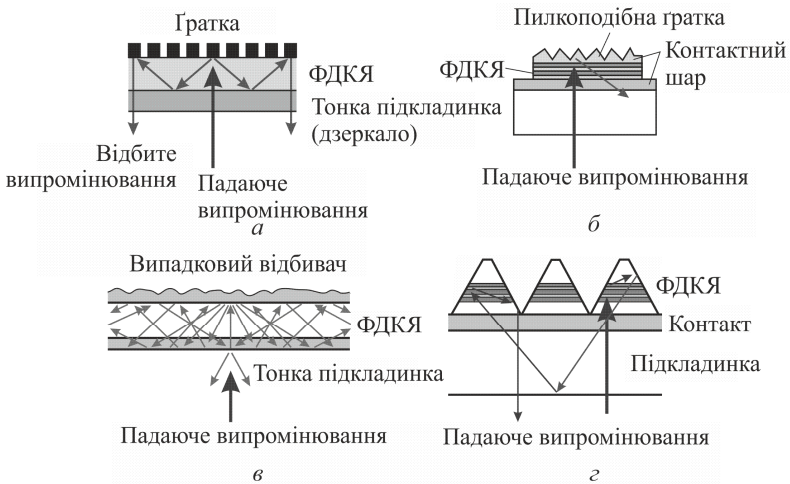
Проте такі приймачі потребують глибшого охолодження, ніж приймачі на основі CdHgTe. Істотним недоліком МКЯ-детекторів є те, що вони не чутливі до нормально падаючого на поверхню приймача випромінювання. Це пов'язане з правилами відбору для міжпідзонних переходів в двовимірних структурах. Тому для забезпечення високої квантової ефективності фотодетекторів на квантових ямах необхідно забезпечити ефективний оптичний (світловий) зв'язок. Найпростішим способом забезпечення такого зв'язку є введення випромінювання в приймач під кутом  $45^\circ$ , наприклад, крізь скошену грань підкладки, як показано на рис. 4.18. Такий варіант обмежує можливість широкого застосування детекторів і є проблематичним при створенні багатоелементних приймачів.

Ефективний оптичний зв'язок у детекторах на квантових ямах може бути забезпечений за допомогою хвилеводної структури детектора, в якій відбувається багаторазове внутрішнє відбивання випромінювання від стінок хвилеводу. Ще одним способом забезпечення оптичного зв'язку у фотодетекторах з квантовими ямами є

створення ґраток оптичного зв'язку, які змінюють напрямок детектуючого випромінювання. Дифракційну ґратку, або іншу подібну структуру, створюють з одного боку детектором для відхилення випромінювання від нормального падіння на різні кути, прийнятні для поглинання квантовими ямами (див. рис. 4.19).



**Рис. 4.18.** Спосіб введення випромінювання в ФДКЯ крізь скошену під кутом  $45^\circ$  грань підкладинки



**Рис. 4.19.** Способи оптичного зв'язку із застосуванням ґраток: *а* – ґратка, виготовлена нанесенням тонких металевих смужок на поверхню структури детектора; *б* – ґратка, виготовлена травленням пилкоподібної структури на верхньому контактному шарі. Оптичний зв'язок за рахунок: *в* – випадкового відбивання, *г* – гофрованих квантових ям

Одним із найбільш перспективних напрямків в області інфрачервоних детекторів на сьогодні є розробка фотодетекторів з квантовими точками (ФДКТ). До основних переваг фотодетекторів із квантовими точками у порівнянні з фотодетекторами на структурах з квантовими ямами і традиційними варіантами детекторів слід віднести:

- ❖ зняття заборони на оптичні переходи для випромінювання, поляризованого у площині фотодетектора, що забезпечує роботу фотодетектора при нормальному падінні світла;

- ❖ велике значення сили осцилятора (тому і коефіцієнта поглинання випромінювання) для внутрішньозонних і екситонних переходів, зумовлене локалізацією хвильової функції у трьох вимірах;

- ❖ великий час життя фотозбуджених носіїв заряду і, отже, висока чутливість;

- ❖ зниження швидкості термічної генерації носіїв заряду, що обумовлює малі темнові струми, і, отже, можливість підвищення робочих температур фотодетектора.

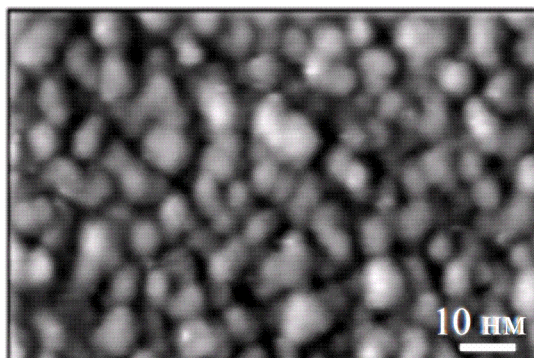
Причина низької швидкості захоплення носіїв в квантовій точці полягає або у відсутності дозволених енергетичних станів між рівнем у квантовій точці і зоною делокалізованих станів, або в зменшенні ймовірності розсіяння на оптичних фононах в умовах, коли енергетична щільність між рівнями розмірного квантування більша за енергію оптичного фонона. Відзначимо, що ця особливість не стосується квантових ям, в яких рівні енергії квантуються лише у напрямку зростання, а в двох інших напрямках є неперервними. Збуджені стани в квантових точках не беруть участі в процесах термічної генерації носіїв заряду у дозволених зонах, наслідком чого є малі темнові струми. Тому відношення сигнал / шум фотодетекторів на квантових точках є значно більшим, ніж для детекторів на квантових ямах.

Фотоприймачі на квантових точках працюють в широкому інтервалі інфрачервоного діапазону спектра, актуального для багатьох застосувань, починаючи від телекомунікаційних (довжини хвиль лежать в ближній ІЧ-області  $\lambda = 1,3 - 1,5$  мкм), тепловізійних ( $\lambda = 2 - 15$  мкм) і закінчуючи астрономічними ( $\lambda = 20 - 200$  мкм).

Роботи зі створення приймачів випромінювання на квантових точках почалися лише наприкінці 1990-х рр. Перші детектори на квантових точках були розроблені на основі структур InAs-GaAs. Характерними для них є можливість створення гетероструктур, для яких розриви зон в зоні провідності і у валентній зоні мають протилежні знаки, що важливо для формування оптичних властивостей систем, мале значення ефективної маси носіїв заряду, що забезпечує прояв ефектів розмірного квантування при відносно великих розмірах квантових точок і успіхи в розвитку технології гетероепітаксії сполук

$A^{III}B^V$ . Перевагою квантових точок Ge в Si є можливість монолітної інтеграції з кремнієвими схемами обробки сигналів. Сьогодні зусилля дослідників зосереджено на створенні ефективних одиничних детекторів, фоточутливих матриць, багатобарвних приймачів.

Однак фотодетектори з квантовими точками не позбавлені певних недоліків, серед яких: низька густина квантових точок в шарі (близько  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), на один-два порядки менша за типові концентрації електронів у двовимірних підзонах фотодетекторів з квантовими ямами ( $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ), немінуча дисперсія розмірів квантових точок в ансамблі, що призводить до неоднорідного уширення спектра поглинання та зменшення абсолютної інтенсивності фотовідгуку. Для ілюстрації на рис. 4.20 показано реальну поверхню кремнію з осадженими на ній наноострівцями Ge, розміри яких статистично відхиляються від середніх.

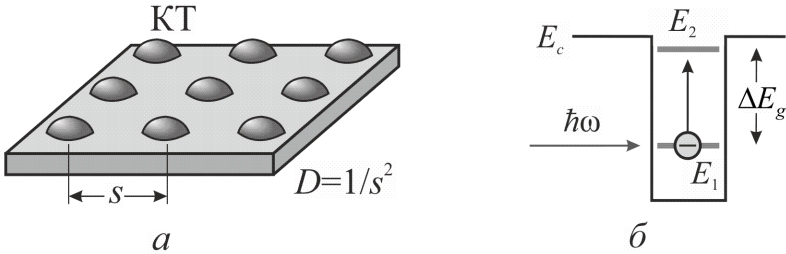


**Рис. 4.20.** Зображення поверхні (001) Si після осадження на ній острівців Ge (середній розмір 8 нм), отримане за допомогою скануючого тунельного мікроскопа

Якщо смугу поглинання однієї квантової точки при оптичному переході між основним і збудженим зв'язаними станами можна описати гауссовим розподілом із напівшириною  $\Delta_{KT}$ , то для реального ансамблю квантових точок напівширина смуги поглинання  $\Delta_{анс}$  стає значно більшою,  $\Delta_{анс} > \Delta_{KT}$ . Коефіцієнт поглинання у такому випадку можна описати формулою

$$\eta(\hbar\omega) = A \frac{N \Delta_{\text{КТ}}}{D \Delta_{\text{анс}}} e^{-\frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\Delta_{\text{анс}}^2}}, \quad (4.17)$$

де  $A$  – максимум коефіцієнта поглинання,  $N$  – поверхнева концентрація електронів в основному стані квантової точки,  $D$  – густина квантових точок,  $\Delta E_g = E_2 - E_1$  – енергія оптичного переходу між основним і збудженим станами квантової точки (рис. 4.21). Відношення  $\Delta_{\text{КТ}} / \Delta_{\text{анс}}$  в (4.17) визначає зменшення максимального значення коефіцієнта поглинання внаслідок неоднорідного уширення енергетичних рівнів ансамблю квантових точок.



**Рис. 4.21.** Схематичне зображення масиву квантових точок (а) і структури зони провідності (б) для опису оптичного поглинання

Відомо, якщо чутливість інфрачервоного детектора обмежено темновим шумом, зумовленим термічною генерацією, то нормалізоване співвідношення для темпу термічної генерації носіїв заряду можна записати наступним чином

$$G = \frac{n_{\text{терм}}}{\eta\tau},$$

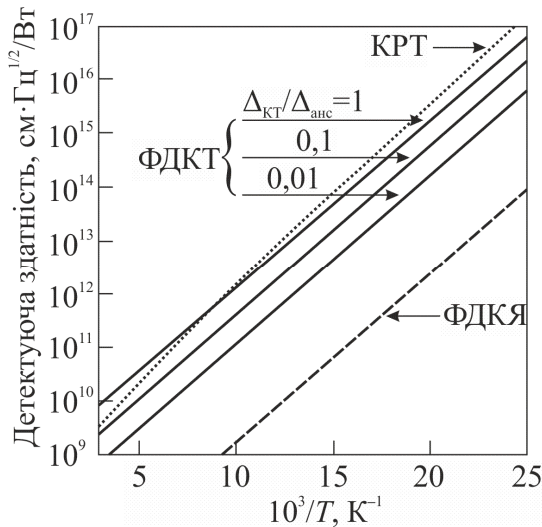
де  $n_{\text{терм}}$  – концентрація термічно генерованих носіїв заряду,  $\eta$  – коефіцієнт поглинання матеріалу фотоприймача,  $\tau$  – час життя носіїв заряду.

Якщо вважати, що темновий шум домінує над фотонним, то детектуючу здатність фотоприймача можна записати у вигляді

$$D^* = \frac{\kappa}{e\hbar\omega\sqrt{2G}}, \quad (4.18)$$

де  $\kappa$  – квантова ефективність детектора.

Вираз (4.18) є верхньою межею для заданих матеріалів, коли темновий шум домінує над фотонним. Якщо вважати, що кожен фотон поглинається, не відбиваючись поверхнею, то квантова ефективність детекторів на CdHgTe і на квантових точках  $\kappa \cong 1$ , а на квантових ямах  $\kappa \cong 0,5$ , оскільки випромінювання, поляризоване в площині структури, не поглинається. Результати теоретичних розрахунків температурних залежностей виявної здатності і темнових струмів для CdHgTe і детекторів на квантових ямах і квантових точках з граничною довжиною хвилі  $\lambda = 10$  мкм ( $E_g = 0,124$  eV) показано на рис. 4.22 і рис. 4.23 відповідно.

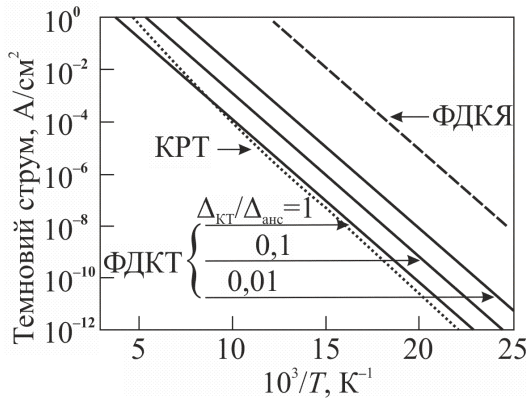


**Рис. 4.22.** Детектуюча здатність фотодетекторів на структурах з квантовими ямами, квантовими точками і на CdHgTe з граничною довжиною хвилі  $\lambda = 10$  мкм (теоретичні розрахунки)

Як видно з наведених даних, значення основних параметрів детекторів інфрачервоного випромінювання на квантових точках на кілька порядків перевищують відповідні значення для детекторів на квантових ямах.



Порівняння граничних значень темнового струму і виявної здатності в детекторах на CdHgTe і на квантових точках свідчить, що для детекторів на квантових точках можна очікувати наближення значень цих параметрів до параметрів на CdHgTe. Однак для цього необхідно значно поліпшити технологію одержання масивів квантових точок оптимальних розмірів та збільшити їхню густину. На даний момент основні характеристики довгохвильових детекторів, зокрема на Ge/Si квантових точках, ще далекі від гранично можливих. Таким чином, лише при істотному прогресі в технології вирощування структур і технології створення детекторів на квантових точках вони, можливо, зможуть скласти конкуренцію детекторам на CdHgTe.

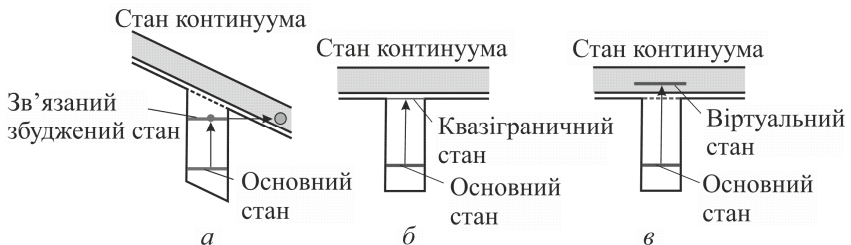


**Рис. 4.23.** Темнові струми (нормалізовані) у фотодетекторах на структурах з квантовими ямами, квантовими точками і на CdHgTe (теоретичні розрахунки)

**Фотодетектори на квантових ямах.** В основі роботи приймачів інфрачервоного випромінювання на структурах з великою кількістю квантових ям лежить фотозбудження внутрішньозонних переходів між зв'язаними станами – основним і збудженими станами в квантовій ямі. Зокрема, переходи між основним і першим збудженим станами характеризуються відносно великими значеннями сил осциляторів і коефіцієнтів поглинання. Для того щоб «дати внесок» у фотострум, електрон повинен вийти з ями, що можливо здійснити декількома шляхами і має бути враховано при конс-

труюванні детектора. Зі зв'язаного збудженого стану електрон може покинути яму в результаті тунелювання в стан надбар'єрного континууму в електричному полі прикладеного зміщення. Однак імовірність такого процесу невелика, тому що вона залежить від глибини залягання збудженого стану в ямі і від величини електричного поля, що визначає ефективну товщину бар'єру, крізь який тунелює електрон (рис. 4.24, *а*). Спектр фотовідгуку у цьому випадку є достатньо вузьким.

При зменшенні товщини квантової ями енергія збудженого стану зростає і може досягти (при певній товщині) класичного порогу – стан стає квазіобмеженим (див. рис. 4.24, *б*). При подальшому зменшенні товщини ями велика сила осцилятора збудженого стану може впливати на його перехід у континуум. В цьому випадку збуджений стан стає віртуальним (рис. 4.24, *в*). Спектр поглинання для таких переходів має вигляд кривої Гауса, а ширина спектральної лінії стає в три-чотири рази більшою, ніж для переходів в зв'язаний збуджений стан, стає більш широкосмуговим і спектральний відгук.

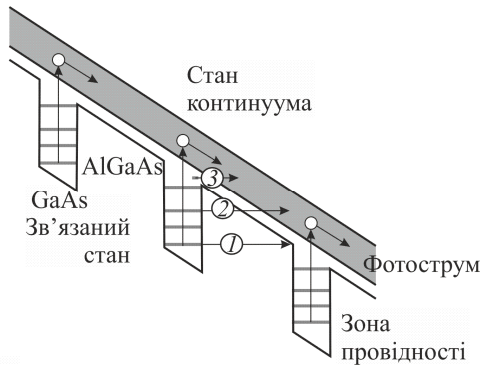


**Рис. 4.24.** Переходи електрона з основного стану квантової ями: на зв'язаний збуджений стан з наступним тунелюванням у стан континууму за наявності електричного поля (*а*) і на стан квазіконтинууму (*б*) або віртуальний стан надбар'єрного континууму (*в*)

**Конструкції фотодетекторів.** Конфігурація детектора, в якому реалізовано переходи зі зв'язаних станів у стан континууму, як показано на рис. 4.25. Головною перевагою такого детектора може бути те, що фотоелектрон з квантової ями потрапляє в стан континууму без тунелювання крізь бар'єр. Тому зміщення, необхідне для ефективного збору фотоелектронів, може бути невеликим, внаслідок чого зменшується і темновий струм.

Виявляється, що темновий струм суттєво зменшується, якщо перший збуджений стан опускається від континууму до верхньої межі ями, тобто реалізується перехід із зв'язаного стану в квазі-зв'язаний без втрати чутливості. Темновий струм в таких детекторах може бути зумовлений тунелюванням зі зв'язаного основного стану, тунелюванням з проміжного стану після попередньої термічної активації або ж в результаті термоелектронної емісії.

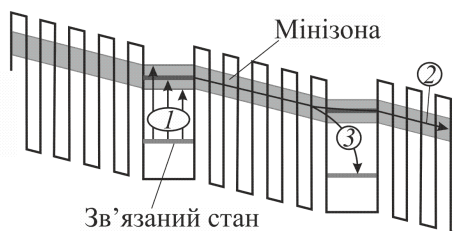
Інша конфігурація фотодетектора з квантовими ямами заснована на переходах між зв'язаним станом і мінізоною надгратки, в яку вмонтовано квантову яму. Енергетичну структуру такого детектора показано на рис. 4.26. При мінізонному перенесенні збуджений стан квантової ями знаходиться у резонансі з основною мінізоною надгратки. У цьому випадку інфрачервоне випромінювання поглинається в легованих квантових ямах, збуджуючи електрони в мінізони, по яких вони переходять до колектора або захоплюються в іншу квантову яму. Внаслідок того, що перенесення фотоелектронів в таких фотодетекторах відбувається в мінізони, де вони переходять крізь велику кількість тонких гетеробар'єрів з низькою рухливістю, то вони характеризуються більш низькою фоточутливістю, ніж детектори з переходами зі зв'язаних станів в континуум.



**Рис. 4.25.** Електрони, збуджені ІЧ-фотонами з основного стану в континуум. Механізми темнового струму: 1 – тунелювання з основного стану; 2 – тунелювання з проміжного стану внаслідок термічної активації; 3 – термоелектронна емісія

Високу фоточутливість (фонове обмеження) мають фотовольтаїчні детектори інфрачервоного випромінювання на квантових

ямах. Енергетичну структуру такого детектора з низьким рівнем шуму показано на рис. 4.27. Основу його складає періодична структура, в якій повторюються чотири гетеропереходи (зони) з ямами і бар'єрами. У зоні збудження носії заряду оптично збуджуються з основного стану ями в квазіконтинуум зони дрейфу, аналогічно, як і в фотодетекторі, показаному на рис. 4.24. Крім того, дві додаткові зони – захоплення і тунелювання – призначені для забезпечення релаксації фотозбуджених носіїв заряду. Зона тунелювання виконує дві функції. Вона, по-перше, блокує перехід носіїв заряду в квазіконтинуум, завдяки чому вони можуть бути ефективно захоплені вузької ямою – зоною захвата. По-друге, вона забезпечує тунелювання носіїв заряду із зони захоплення в наступну зону збудження.

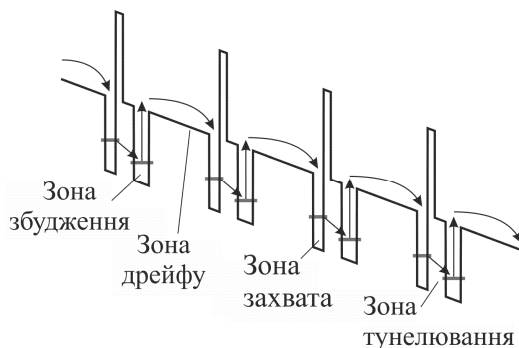


**Рис. 4.26.** Зонна діаграма структури з квантовими ямами, вбудованими у надгратку: 1 – збудження з основного стану квантової ями в першу мінізону надгратки; 2 – дрейф збудженого електрона мінізоною до колектора; 3 – захоплення збудженого електрона в суцільно квантову яму

Завдяки асиметрії структури ефективна фотопровідність можлива навіть без прикладеної напруги. Підбираючи відповідні товщини шарів, можна домогтися досить швидкого процесу тунелювання, що запобігає зворотній термічній емісії носіїв заряду із зони захоплення назад, в попередню яму. Завдяки тому, що зона тунелювання має високий бар'єр, фотозбудженні носії заряду із зони збудження не можуть проникати крізь нього і тому рухаються лише в одному напрямку. Це дає можливість використовувати детектор в фотовольтаїчному режимі.

За аналогією з фотопровідним детектором на квантових ямах квантова яма зони збудження повинна мати високий коефіцієнт оптичного поглинання і можливість виходу з неї фотозбуджених носіїв заряду. Зона дрейфу діє як термоелектронний бар'єр. Для

ефективного захоплення носіїв заряду в зоні захоплення необхідна мала ймовірність тунелювання крізь зону тунелювання перед захопленням, тобто час тунельного переходу крізь потенціальний бар'єр має істотно перевищувати час захоплення (декілька пікосекунд). Нарешті, час тунельного переходу з основного стану зони захоплення через зону тунелювання має бути малим порівняно з постійною часу зворотної термоелектронної емісії (від пікосекунд до мілісекунд в залежності від температури і параметрів структури).



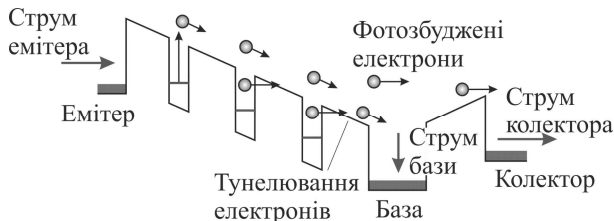
**Рис. 4.27.** Структура зони провідності чотиризонного інфрачервоного фотодетектора (стрілками позначені процеси переносу носіїв заряду)

Отже, у фотовольтаїчному чотиризонному детекторі фотострум контролюється зоною захоплення з подальшим тунелюванням крізь бар'єр, внаслідок чого середня довжина вільного пробігу фотозбуджених носіїв заряду буде приблизно дорівнювати одному періоду структури. Саме тому згасає шум, пов'язаний із захопленням носіїв заряду.

**Фототранзистор з гарячими електронами.** Як відомо, для підвищення робочої температури детектора і забезпечення високої виявної здатності необхідно зменшувати темновий струм, механізми якого показано на рис. 4.25. Один зі способів зменшення темного струму полягає в усуненні струму, обумовленого тунелюванням з проміжного стану після попередньої термічної активації, і термоемісійного струму за допомогою «енергетичного фільтра». Структуру зон такого приладу показано на рис. 4.28. Фактично це транзистор, який детектує лише електрони, збуджені із зв'язаних станів квантових ям в стан квазіконтинуума. Ці електрони мають,

як правило, більшу енергію, ніж електрони, які, наприклад, тунелюють з проміжного стану після попередньої термічної активації (див. рис. 4.25). При відповідно підбраному потенціалі бази, яка є широкою потенціальною ямою і відділена від колектора широким потенціальним бар'єром, можна домогтися сепарації електронів – низькоенергетичні електрони скочуються в яму бази, а високоенергетичні, гарячі фотоелектрони, проходячи над потенціальним бар'єром, потрапляють в колектор. Тому такий прилад називають інфрачервоним транзистором з гарячими електронами.

Як правило, темновий струм транзисторів з гарячими електронами на два-чотири порядки менший, ніж у звичайного фотодетектора на квантових ямах. Це важливо для діапазону довжин хвиль, що застосовується в багатьох практичних задачах ( $\lambda = 3 - 18$  мкм), коли фоновий потік електронів дуже низький.

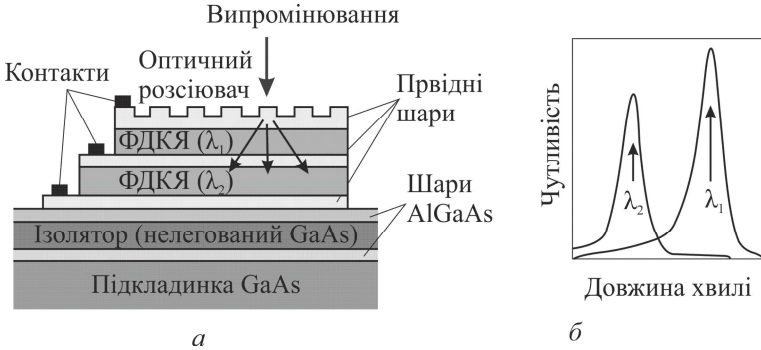


**Рис. 4.28.** Енергетична діаграма зони провідності інфрачервоного транзистора з гарячими електронами

**Багатокольорові детектори на квантових ямах.** Для багатьох практичних задач виникає потреба одночасного детектування сигналу в кількох (двох і більше) спектральних діапазонах, такі детектори називають багатоколірними приймачами. Це досить легко реалізується на структурах з квантовими ямами. Існують різні варіанти побудови багатоколірних приймачів.

Один із найпростіших двоколірних фотодетекторів – це структура, в якій на одній підкладинці розташовано два фотодетектори на квантових ямах з різними спектральними характеристиками, тобто квантові ями кожного детектора відрізняються між собою лише шириною. Приклад конструкції такого детектора наведено на рис. 4.29, *а*, а на рис. 4.29, *б* – типовий спектр його фоточутливості. У такій конструкції одноколірні детектори розділені провідними шарами

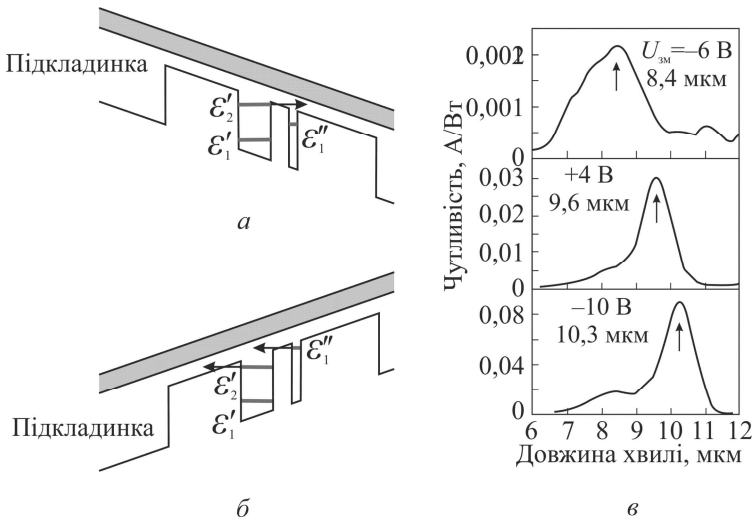
(наприклад, шарами легованого GaAs), до яких приєднані окремі контакти. Це дає можливість вибіркової адресації. Для цього напруга зсуву прикладається окремо до кожного детектору. Однак недоліком такого варіанту структури є труднощі у виготовленні багатоколірних детекторів (більше двох), в яких за певну довжину хвилі відповідає окремий набір квантових ям із окремими виводами.



**Рис. 4.29.** Структура двоколірного інфрачервоного фотодетектора на квантових ямах (а) і типовий спектр фоточутливості (б)

Альтернативним варіантом багатоколірного детектора на квантових ямах може бути структура, в якій вибір спектральної смуги випромінювання, що детектується, здійснюється зміною напруги зсуву. Прикладом є триколірний детектор, що складається з певної кількості асиметричних осередків квантових ям, кожна з яких містить по дві зв'язані квантові ями різної ширини, розділені тонким бар'єром (рис. 4.30).

У більш широкій ямі утворюються дві підзони  $\epsilon'_1$  і  $\epsilon'_2$ , а у вузькій – одна підзона  $\epsilon''_1$ . Широка яма легована донорною домішкою так, що заселеним є лише перший енергетичний рівень  $\epsilon'_1$ . Електрони з цього рівня можуть бути збуджені завдяки поглинанню фотонами в енергетичні стани  $\epsilon'_2$  і  $\epsilon''_1$ . Через те, що парну симетрію порушено, у зв'язаній асиметричній структурі квантових ям положення рівнів розмірного квантування починає залежати від знака і значення прикладеної до структури напруги зсуву. Завдяки цьому може бути реалізовано детектування в декількох спектральних смугах.



**Рис. 4.30.** Енергетичні зони структури триколірного фотодетектора на квантових ямах в разі позитивного (а) і негативного (б) зсуву верхнього контакту відносно підкладинки та демонстрація перебудови спектральної смуги випромінювання, що детектується, при зміні напруги зсуву (в)

Розглянемо детально принцип роботи триколірного детектора на зв'язаних квантових ямах, наприклад, структури на основі GaAs/GaAlAs, в якій широка яма, легована кремнієм, має товщину 7,2 нм, вузька – 2 нм; ями розділені бар'єром товщиною 4 нм. Зонні енергетичні діаграми такого детектора в разі позитивного і негативного зсуву верхнього контакту відносно підкладинки показано на рис. 4.30. Номінальні значення положення енергетичних рівнів щодо дна зони провідності в широкій ямі без зміщення становлять  $\epsilon'_1 = 47$  меВ і  $\epsilon'_2 = 178$  меВ та  $\epsilon''_1 = 158$  меВ – у вузькій. Якщо дві ями є зв'язаними, то  $\epsilon'_2$  зміщується вгору за енергією до 185 меВ,  $\epsilon''_1$  опускається вниз до 155 меВ, а  $\epsilon'_1$  залишається на місці. На підставі цих значень енергій піки поглинання при відсутності напруги зсуву повинні спостерігатися при  $\lambda = 9$  і 11,5 мкм, що відповідає різниці між значеннями енергій рівнів  $\epsilon'_2 - \epsilon'_1 = 138$  меВ і  $\epsilon''_1 - \epsilon'_1 = 108$  меВ відповідно. Проте, завдяки тому, що сила осциля-



тора для переходів  $f_{1'-2'} > f_{1'-1''}$  ( $f_{1'-2'} = 0,75$  і  $f_{1'-1''} = 0,25$ ), практично при кімнатній температурі спостерігається лише один пік поглинання при  $9,5$  мкм, який відповідає переходам з  $\epsilon'_1$  в  $\epsilon'_2$ .

При позитивному зміщенні  $U_{\text{зм}} = +4\text{В}$  спостерігається одна смуга при  $\lambda = 9,6$  мкм (див. рис. 4.30, в), пов'язана з переходами між підзонами  $\epsilon'_1$  і  $\epsilon'_2$ . Переходи ж між  $\epsilon'_1$  і  $\epsilon''_1$  не відбуваються внаслідок малої сили осцилятора і малої прозорості потенціального бар'єру між зв'язаними квантовими ямами. Спектр fotocутливості пропорційний добутку коефіцієнту поглинання на коефіцієнт проходження гарячих електронів.

При від'ємному зміщенні здійснюються обидва переходи  $\epsilon'_1 - \epsilon'_2$  і  $\epsilon'_1 - \epsilon''_1$ . При  $U_{\text{зм}} = -6,5\text{В}$  рівень  $\epsilon'_1$  практично співпадає з рівнем  $\epsilon'_2$ , а зі збільшенням зворотної напруги  $\epsilon''_1$  перевищує  $\epsilon'_2$ . Електрони з рівня  $\epsilon''_1$  можуть легко тунелювати крізь бар'єр між ямами (рис. 4.30, в) і формувати смугу фотовідгуку при  $\lambda = 8,4$  мкм. Ця смуга зумовлена комбінацією переходів з рівня  $\epsilon'_1$  на рівні  $\epsilon'_2$  і  $\epsilon''_1$ .

Зі збільшенням негативного зміщення коефіцієнт проходження електронів з рівня  $\epsilon'_2$  зростає і з'являється смуга при  $\lambda = 10,3$  мкм. Ця довжина хвилі більше початкової  $\lambda = 9,6$  мкм, оскільки внаслідок взаємодії між рівнями  $\epsilon'_2$  і  $\epsilon''_1$ , коли  $\epsilon''_1$  вище  $\epsilon'_2$ ,  $\epsilon'_2$  зміщується вниз.

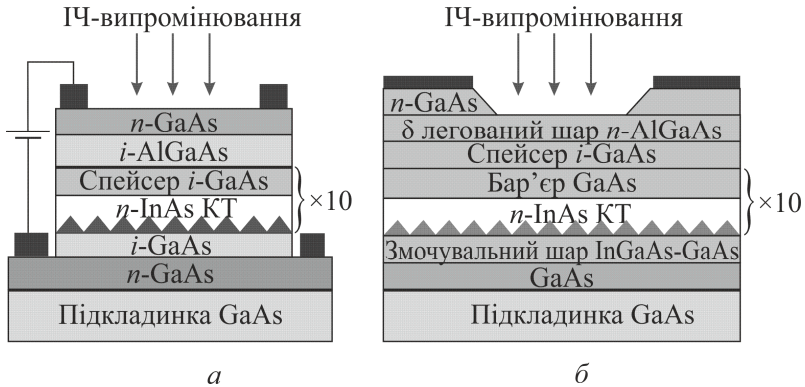
Як видно з рис. 4.30, в, всі три смуги  $8,4$ ;  $9,6$  і  $10,3$  мкм добре розділені між собою по спектру. Чутливість такого приймача на довжині хвилі  $\lambda = 8,4$  мкм істотно менша, ніж на  $9,6$  і  $10,3$  мкм. Однак, з огляду на те, що інтенсивність випромінювання абсолютно чорного тіла при  $300\text{К}$  на довжині хвилі  $\lambda = 8,4$  мкм більша, ніж на  $9,6$  і  $10,3$  мкм, фотострум для цих трьох довжин хвиль може бути одного порядку при використанні фотоприймача для детектування випромінювання від об'єктів з кімнатною температурою.

### **Фотодетектори на структурах з квантовими точками.**

Існує два види структур для детекторів на квантових точках: стандартна (вертикальна) і латеральна (поперечна) структури (див. рис. 4.31). Вертикальний детектор на квантових точках названий

так тому, що він реєструє фотострум вертикального перенесення носіїв заряду між верхнім і нижнім контактами.

Приклад вертикальної структури детектора на квантових точках InAs/GaAs показано на рис. 4.31, *а*. Перший, контактний, шар легованого арсеніду галію нанесено на напівізолюючу підкладку (100) GaAs. Наступним є тонкий нелегований буферний шар GaAs. Квантові точки InAs (леговані, як правило, кремнієм,  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) сформовані після нанесення вихідного «змочувального шару». Зверху шару квантових точок нанесено нелегований шар GaAs, завдяки якому утворюється бар'єр для квантових точок. Така послідовність шарів повторюється ще кілька разів (наприклад, дев'ять) для утворення десятишарової активної області квантових точок InAs/GaAs. На останній шар GaAs нанесено бар'єрний шар нелегованого  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ . Цей шар призначений для блокування темного струму термоемісії. Структуру завершує контактний шар легованого GaAs.

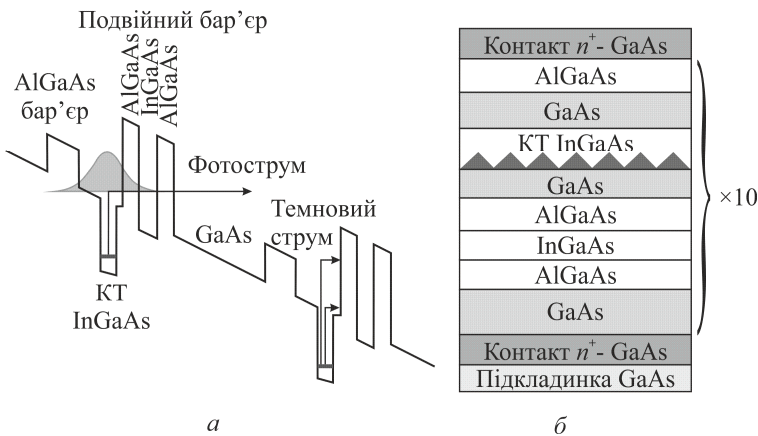


**Рис. 4.31.** Схематичне зображення структури фотодетекторів на квантових точках з вертикальним (*а*) і поперечним (*б*) проходженням фотоструму

Поперечний детектор на квантових точках реєструє фотострум перенесення носіїв заряду по каналу з високою рухливістю між двома верхніми контактами, подібно як в польовому транзисторі (рис. 4.31, *б*). Як і у попередньому випадку, є бар'єри з AlGaAs. Однак замість блокування темного струму ці бар'єри тепер забезпечують створення каналу високої рухливості. Для поперечних

детекторів на квантових точках характерні нижчі темнові струми і високі робочі температури в порівнянні з вертикальними детекторами завдяки тому, що головні складові темнового струму викликані міжточковим тунелюванням та стрибковою провідністю.

Зменшення темнового струму фотодетекторів на квантових точках при високих температурах є однією з найважливіших проблем. Однак у багатьох конструкцій фотодетекторів зниження рівня темнового струму супроводжується погіршенням чутливості. Усунути цей дефект можна, зокрема, у так званому тунельному фотодетекторі на квантових точках. У такому приладі фотоелектрони покидають квантові точки внаслідок резонансного тунелювання крізь бар'єри. Разом з тим такі бар'єри блокують проходження електронів у широкому діапазоні енергій, що відповідають темновому струму.



**Рис. 4.32.** Енергетична діаграма профілю зони провідності при напрузі зсуву (*а*) і схематичне зображення структури (*б*) тунельного фотодетектора на квантових точках

Енергетичну діаграму тунельного інфрачервоного фотодетектора на квантових точках представлено на рис. 4.32. Подвійна бар'єрна гетероструктура розділяє темновий струм і фотострум. Одиначний невисокий бар'єр AlGaAs, розміщений на протилежній стороні від квантових точок щодо тунельних бар'єрів (на рисунку ліворуч від квантових точок), призначений для створення різких квазізв'язаних станів в квантовій ямі для фотозбуджених електронів. Ці стани знаходяться в резонансі з тунельними станами у по-

двійній бар'єрній гетероструктурі AlGaAs/InGaAs, завдяки чому ймовірність тунелювання фотоелектронів з енергією, що збігається з енергією квазізв'язаних станів в квантовій ямі, близька до одиниці.

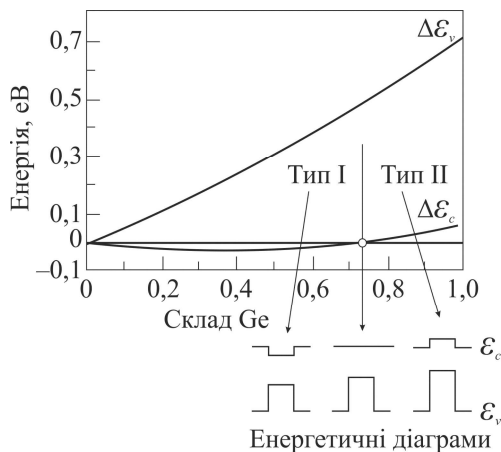
**Властивості гетероструктур та квантових точок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ .** Залежно від складу в сполуці  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ширина забороненої зони змінюється від 1,1 до 0,7 eV, і тому вони придатні для створення на їх основі фотодетекторів в діапазоні довжин хвиль від 0,5 до 1,8 мкм. Однак велика неузгодженість параметрів ґратки ( $\Delta a/a \approx 0,042$ ) між Ge (постійна ґратки  $a = 5,657 \text{ \AA}$ ) і Si ( $a = 5,5431 \text{ \AA}$ ) перешкоджає створенню інтегрованих фотоелектронних приладів на кремнієвих підкладках внаслідок наявності великої густини дислокацій на межі поділу.

Неузгодженість параметрів ґраток між Ge і Si є також причиною існування певних особливостей епітаксialного нарощування шарів  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на підкладках кремнію. Такі шари є напруженими, а критична товщина напруженого шару, за якої стає енергетично вигідним створення дислокацій, істотно залежить від параметрів зростання і, особливо, від температури підкладки. Наприклад, при типовій температурі  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  критична товщина шару складає близько 10 нм.

Напруга, зумовлена неузгодженістю ґраток, викликає не лише зміщення заборонених зон компонентів сполуки, але і зняття виродження зон важких і легких дірок для Si і шарів  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , а також їхньої зони провідності.

Особливістю гетероструктур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  є також те, що характер розриву зон залежить від вмісту Ge (див. рис. 4.33). Так, якщо вміст Ge в шарі  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  не перевищує 73%, то потенціальні ями як для електронів, так і для дірок, зосереджені у шарі  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (контраваріантна енергетична структура першого типу), а при більшому вмісті Ge у гетеросистемах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  належить до гетероструктур другого типу, в яких шари  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  є потенціальними ямами лише для дірок. Така особливість гетероструктур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  зумовлює вибір типу провідності для створення приймачів інфрачервоного діапазону. Зміни у зонній структурі  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  для структур з напру-

женими шарами використовуються для створення декількох типів фотодетекторів. Для GeSi/Si фотодетекторів на квантових ямах, принцип дії яких ґрунтується на міжпідзонному поглинанні у валентній зоні, фотовідгук детектора залежить від напруги неузгодженості, що призводить до розщеплення валентних зон. Велике зміщення валентної зони GeSi/Si і мала ефективна маса дірок стимулюють діркове міжпідзонне поглинання.

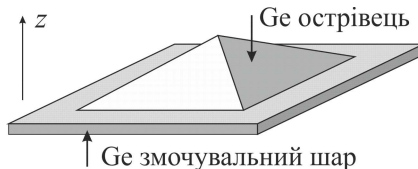


**Рис. 4.33.** Залежність розривів зон для напружених шарів  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на кремнієвих підкладках від вмісту Ge. Внизу – енергетичні діаграми гетероструктур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  різних типів

Пошарове зростання напруженої плівки GeSi на підкладці Si відбувається до тих пір, поки плівка не досягне критичної товщини. В подальшому починають з'являтися і розростатися тривимірні острівці, тобто відбувається самоорганізоване нарощування масиву квантових точок на суцільному шарі критичної товщини, який називають змочувальним шаром (режим Странського – Крастанова). Такі квантові точки частіше за все являють собою монокристалічні острівці, як правило, у формі квадратних пірамідок строго визначеної форми і розмірів (рис. 4.34).

Розміри нанокластерів можуть бути такими, що забезпечують прояв ефектів розмірного квантування і електрон-електронної взаємодії аж до кімнатної температури. Однак, такі квантові точки, зро-

зуміло, не являються строго нульвимірними системами, оскільки у них відсутнє сильне квантове обмеження в трьох напрямках. Проте для них характерні великі розриви зон, завдяки чому такі структури є перспективними для створення інфрачервоних детекторів.



**Рис. 4.34.** Модель геометрії квантової точки Ge на Si

Інтерес до нанокластерів германію в кремнії зумовлений як успіхами в технології отримання досить однорідного за розмірами масиву нанокластерів Ge, що важливо, якщо розглядати їх в якості штучних атомів для легування напівпровідників, так і сумісністю розроблених методів з кремнієвою технологією виготовлення дискретних приладів і схем. Однак вирощування точок з малими розмірами в системі Ge/Si пов'язане з рядом проблем, і типові розміри квантових точок складають 10–100 нм, а їхня густина –  $10^9 - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Зменшення розмірів квантових точок (нижче 10 нм) і збільшення їхньої густини (понад  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) можна досягти завдяки молекулярно-променевої епітаксії у режимі зростання Фольмера – Вебера, формуючи острівці германію на попередньо окисленій поверхні кремнію. Товщина шару  $\text{SiO}_x$  не більша за декілька ангстрем, завдяки чому острівці Ge функціонально пов'язані з кремнієм. При зростанні острівців Ge на окисленій поверхні кремнію відсутня така стадія зростання, як створення змочувального шару. Це зумовлене тим, що шар оксиду кремнію має вищу вільну поверхневу енергію, ніж кремнієва підкладка й епітаксціальний шар германію. Тому епітаксціальний шар буде збиратися в острівці з більшою ймовірністю, ніж повністю змочувати поверхню (механізм Фольмера – Вебера).

Таким чином, залежно від технологічних методів і режимів можна формувати острівці Ge з розмірами від одиниць до сотень нанометрів. Зрозуміло, що зі збільшенням розмірів квантових точок зменшуються енергетичні проміжки між нижнім станом у зоні

провідності і верхнім станом у валентній зоні квантових точок, а також між рівнями розмірного квантування у валентній зоні.

Квантові точки Ge у кремнії належать до гетероструктур другого типу (див. рис. 4.33), тому локалізація електронів і дірок просторово розділена – дірки локалізовані в квантовій точці, а електрони у приінтерфейсному шарі Si, як це схематично показано на рис. 4.35.

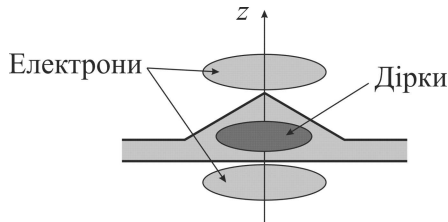


Рис. 4.35. Просторова локалізація носіїв заряду для квантової точки Ge / Si

**Фотоприймачі з квантовими точками Ge/Si.** Завдяки перспективам вбудовування гетеропереходів Ge/Si в кремнієву технологію великих інтегральних схем, цікавим об'єктом є гетероструктури Ge/Si з квантовими точками Ge. У цьому випадку існує можливість зарощування пружно-напружених германієвих шарів досконалою за структурою шарами кремнію, на яких можна формувати інші елементи великих інтегральних схем.

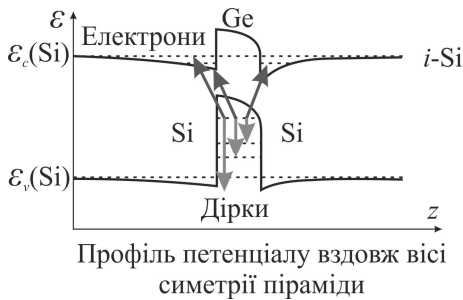


Рис. 4.36. Непрямі переходи в квантових точках Ge на Si

Діапазон спектральної чутливості фотодетекторів із квантовими точками Ge/Si визначається як розмірами квантових точок, так і характером електронних збуджень. Так, під дією інфрачервоного випромінювання електрони з найбільш високого рівня розмір-

ного квантування у валентній зоні квантової точки можуть здійснювати непрямі переходи на рівні розмірного квантування у зоні провідності на границі Ge/Si і в континуум зони провідності Si (див. рис. 4.36). Разом з тим дірки в квантовій точці в залежності від енергії можуть переходити з основного рівня на збуджені рівні розмірного квантування у валентній зоні або ж у континуумі.

Таким чином, існує два варіанти реалізації роботи фотодетекторів з квантовими точками Ge/Si : за рахунок електронних переходів між рівнями валентної зони Ge і зони провідності Si і за рахунок переходів дірок між рівнями розмірного квантування валентної зони Ge . Оскільки енергетична відстань між такими рівнями є різною, а також істотно залежить від розмірів квантових точок, то це дає можливість перекривати надзвичайно широкий спектральний діапазон чутливості фотодетекторів з квантовими точками Ge/Si , а також управляти областю fotocутливості напругою зміщення.

Розглянемо деякі найбільш характерні приклади реалізації фотодетекторів з квантовими точками Ge/Si та принципи їх роботи.

***Фотоприймач на  $p-i-p$ -структурі з самоорганізованими германієвими квантовими точками діркової провідності.*** Схематичне зображення інфрачервоного фотоприймача на основі  $p-i-p$ -структури з самоорганізованими германієвими квантовими точками з дірковою провідністю, сформованими на шарах кремнію з власною провідністю, показано на рис. 4.37.

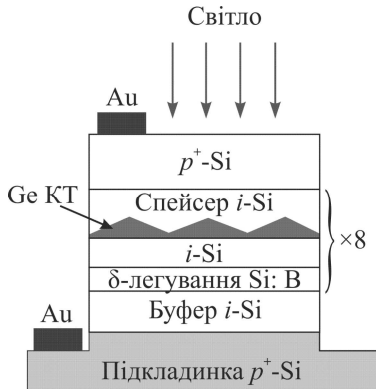
Структура вирощена на сильно легованій підкладинці  $p^+-Si$ , що відіграє роль нижнього електричного контакту. Активна область складається з декількох шарів германієвих квантових точок (наприклад, восьми), розділених шарами кремнію.

На невеликій відстані від кожного шару Ge розташований дуже тонкий шар кремнію, легований бором ( $\delta$ -легування). При такій відстані практично всі дірки з  $\delta$ -легованих шарів Si переходять у шари квантових точок Ge, що забезпечує повне заселення основного стану квантової точки дірками. Верхнім контактом є сильно легований шар  $p^+-Si$ .

Фотоприймач, показаний на рис. 4.37, за принципом роботи є фототранзистором з плаваючою базою, де роль бази відіграє масив



квантових точок Ge, розмішених всередині  $i$ -шару Si між  $p^+$ -Si-емітером і  $p^+$ -Si-колектором. Принцип роботи приймача продемонстровано на рис. 4.38.



**Рис. 4.37.** Схематичне зображення фототранзистора на основі  $p$ - $i$ - $p$  - структури з вбудованими шарами квантових точок Ge

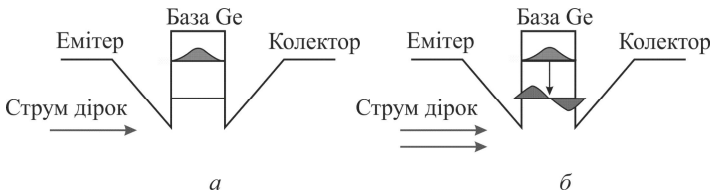
За відсутності випромінювання квантові точки характеризуються позитивним зарядом дірок, які перебувають в основному стані (див. рис. 4.38, *a*). Електростатичний потенціал заряджених квантових точок створює потенціальний бар'єр для дірок

$$\Delta\varphi = \frac{2dN\sigma}{\epsilon_0\epsilon},$$

де  $d$  – період повторення шарів Ge,  $N$  – кількість шарів квантових точок,  $\sigma$  – густина заряду в кожному з шарів квантових точок,  $\epsilon$  – діелектрична проникність кремнію,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму.

При опроміненні дірки в квантових точках переходять з основного стану в збуджений, в якому внаслідок підбар'єрного проникнення хвильова функція дірки має великий радіус локалізації (див. рис. 4.38). Це означає, що ефективна густина позитивного заряду  $\sigma$ , зосередженого у шарі, зменшується. Тому зменшується і потенціальний бар'єр  $\Delta\varphi$  між емітером і колектором, що викликає зростання струму термоемісії дірок крізь структуру. Фотострум

детектора визначається як приріст термоемісійного струму дірок. Спектральна область fotocутливості визначається енергетичною відстанню між основним і збудженим станами дірки. Якщо у валентній зоні квантових точок Ge існує декілька збуджених станів, то у спектрах fotocутливості з'являються максимуми, які відповідають оптичним переходам дірок із основного стану на відповідний збуджений стан.



**Рис. 4.38.** Схематичне зображення фототранзисторного механізму протікання фотоструму при переході дірок між локалізованими станами у квантовій точці Ge (профілі валентної зони показано для одного шару квантових точок Ge в Si): *а* – без опромінення, *б* – при опроміненні

Зрозуміло, що кількість смуг fotocутливості та їх енергетичне положення визначаються розмірами квантових точок. Тому спектральна область fotocутливості фототранзисторів із квантовими точками Ge може досягати далекої інфрачервоної області. Детектуюча здатність таких приладів складає величини порядку  $10^8 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{\frac{1}{2}} / \text{Вт}$ , хоча значення квантової ефективності не перевищує 0,1%.

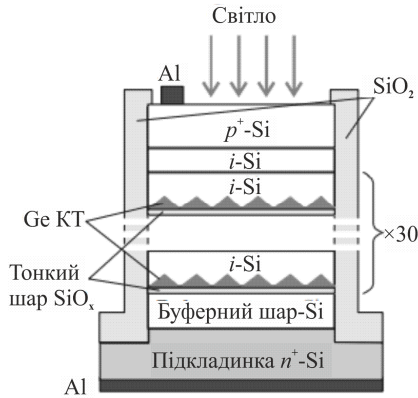
#### § 4.7. *p-i-n*-фотодіоди з шарами германієвих квантових точок для близької інфрачервоної області спектра

Одним із напрямків розвитку перспективних способів передачі інформації є створення волоконно-оптичних ліній зв'язку та пов'язаних з ними фотонних приймачів, які працюють у ближньому інфрачервоному вікні прозорості атмосфери ( $\lambda = 1,3 - 1,5 \text{ мкм}$ ). Для цього доцільно інтегрувати на одному кристалі весь набір компонентів волоконно-оптичних ліній зв'язку: модуляторів, демодуляторів, мультиплексорів, світловипромінювальних пристроїв і, звичайно, фотоприймачів.

Для здешевлення систем найбільш оптимальною є кремнієва технологія надвеликих інтегральних схем. Однак сам кремній прозорий для енергій фотонів, які відповідають довжинам хвиль, більших за 1,1 мкм. Разом з тим хороша чутливість поблизу області  $\lambda = 1,5$  мкм характерна для германію. Тому саме фотоприймачі на основі гетероструктур Ge/Si здатні ефективно працювати за кімнатної температури в діапазоні телекомунікаційних довжин хвиль  $\lambda = 1,3 - 1,5$  мкм. Розглянемо структуру та принцип роботи таких приймачів.

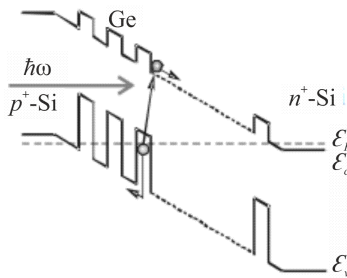
Приймачем є кремнієвий *p-i-n*-фотодіод з вбудованими в базову область багатьма шарами квантових точок Ge, розділених шарами Si. Квантові точки такого фотодіода – це функціонально пов'язані з кремнієм острівці германія, вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії в режимі Фольмера-Вебера (див. § 4.7) на попередньо окисленій поверхні кремнію. Середні значення розмірів острівців Ge в площині зростання близько 8 нм, а їх поверхнева густина приблизно складає  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Схематичне зображення поперечного перерізу приладу показано на рис. 4.39.

На поверхні підкладки *n*<sup>+</sup>-Si нарощується буферний шар *i*-Si, на поверхні якого формується тонкий шар SiO<sub>x</sub>. На цей шар осідають острівці Ge, які потім зарощуються шаром *i*-Si. Останні три операції (окислення, осадження острівців Ge, нанесення *i*-Si) повторюються послідовно багато разів (наприклад, 30, див. рис. 4.39). Виготовлена таким чином багат шарова структура Ge/Si закрита зверху шаром *i*-Si, на який нанесено шар *p*<sup>+</sup>-Si. З такої структури сформовані (за допомогою фотолітографії і плазмохімічного травлення) фотодіоди у вигляді меза-структур, бокова поверхня яких захищена плівкою SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 4.39.** Схематичне зображення поперечного перерізу кремнієвого  $p$ - $i$ - $n$  фотодіода з квантовими точками Ge

Принцип роботи пристрою пояснюється рис. 4.40. При порівняно невеликих зворотних зсувах весь  $i$ -шар знаходиться в області просторового заряду іонізованих залишкових домішкових атомів бору, і квантові точки неосвітленої структури не містять дірок. Під дією оптичного випромінювання відбуваються міжзонні переходи електронів з валентної зони Ge в зону провідності Si. Тому в зоні провідності Si з'являються вільні електрони, а в острівцях Ge – дірки. Оскільки дірки локалізовані в квантових точках Ge, то у слабких електричних полях фотострум зумовлений лише електронами.



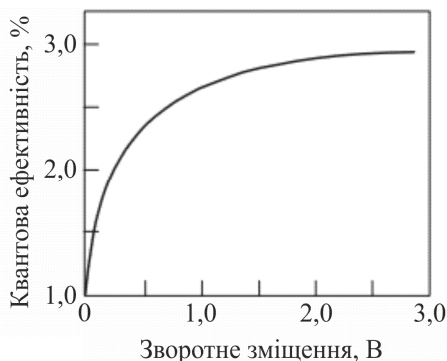
**Рис. 4.40.** Енергетична діаграма фотодіода з квантовими точками Ge в рівновазі

Якщо квантові точки Ge в неосвітленій структурі не містять дірок, то всі шари квантових точок можуть брати участь в процесі

міжзонного поглинання навіть за відсутності зміщення, і подальше збільшення зворотного зміщення, здавалося б, не повинно викликати збільшення квантової ефективності. Однак квантова ефективність кремнієвого *p-i-n*-фотодіода з квантовими точками Ge істотно залежить від напруги зворотного зміщення – із збільшенням зміщення вона спочатку швидко зростає, а потім прагне до насичення (див. рис. 4.41).

Зростання квантової ефективності в електричному полі можна пояснити на основі таких міркувань. Зі збільшенням напруги зворотного зміщення зростає ймовірність тунелювання дірок з локалізованих станів квантових точок Ge у валентну зону Si, збільшуючи тим самим фотострум. Зрозуміло, що при достатньо сильних полях, коли всі фотодірки зможуть покинути квантові точки, буде відбутися насичення фотоструму.

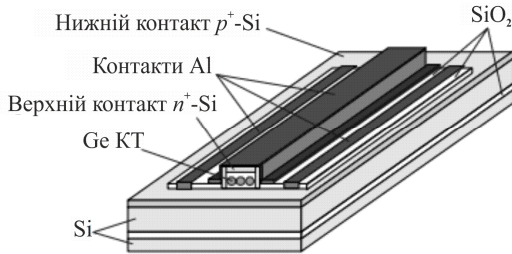
Зауважимо, що внаслідок малої густини острівців Ge квантова ефективність фотодетекторів на структурах з квантовими точками Ge/Si невисока і, як правило, досягає всього лише кількох відсотків.



**Рис. 4.41.** Залежність квантової ефективності *p-i-n*-фотодіода с КТ Ge від зворотного зміщення на довжині хвилі  $\lambda = 1,3$  мкм

Подальше збільшення квантової ефективності може бути досягнуто у випадку реалізації хвилеводної структури фотодетектора, сформованої, наприклад, на підкладинці кремній-на-ізоляторі, в якій використовується ефект багаторазового внутрішнього відбивання. Фотодетектор – це кремнієвий *p-i-n*-діод з вбудованими в

основну область множинними шарами острівців Ge, розділеними проміжними шарами кремнію. В одному пристрої об'єднаний вертикальний фотодіод і латеральний хвилевід (див. рис. 4.42).



**Рис. 4.42.** Схематичне зображення фотодетектора з хвилеводною структурою, сформованого на підкладці кремній-на-ізоляторі

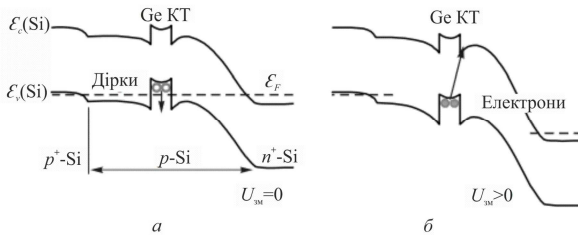
У ближньому інфрачервоному діапазоні спектра різниця показників заломлення Si і SiO<sub>2</sub> досить велика і складає величину, близьку до 2. Це і забезпечує ефективне просторове фокусування світлового пучка, який поширюється крізь хвилевід уздовж площини підкладки. Таким чином, завдяки високій густині наноостровців в активній області фотодетектора ( $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) і за рахунок ефекту багаторазового внутрішнього відбивання квантова ефективність фотодетектора може досягати величину близько 20%.

#### § 4.8. Фотодіоди з перебудовою спектру на $p^+ - p - n^+$ -структурах

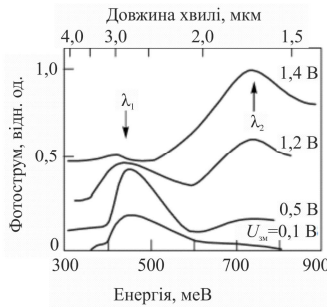
Фотодіод з перебудовою спектру – це кремнієва  $p^+ - p - n^+$  – структура, в середину шару  $p$ -Si якої вбудований шар самоорганізованих квантових точок Ge. Енергетична структура такого пристрою показана на рис. 4.43.

При рівновазі (відсутність зміщення) дірки з  $p$ -Si переходять в основний стан квантових точок Ge, що знаходиться над рівнем Фермі-структури. Тоді під дією інфрачервоного випромінювання відбуваються переходи дірки в квантових точках з основного стану в континуум (рис. 4.43, а). Вони і формують відповідну спектральну область фоточутливості (поблизу  $\lambda_1$ ), якщо до структури прикладене невелике зміщення. Зі збільшенням напруги зміщення ос-

новний стан у валентній зоні квантової точки, опускаючись вниз, наближується до рівня Фермі. Ймовірність його заселення дірками зменшується, тому зменшується інтенсивність відповідної смуги. Якщо квантові точки Ge в неосвітленій структурі не містять дірок, то всі шари квантових точок можуть брати участь у процесі міжзонного поглинання випромінювання навіть за відсутності зміщення, і подальше зростання зворотного зміщення, здавалося б, не повинно викликати збільшення квантової ефективності. Однак квантова ефективність кремнієвого *p-i-n*-фотодіода з квантовими точками Ge істотно залежить від напруги зворотного зміщення – зі збільшенням зміщення вона спочатку швидко зростає, а потім прагне до насичення (див. рис. 4.41).



**Рис. 4.43.** Енергетична діаграма *p+-p-n+*-фотодіода з квантовими точками Ge: *a* – у рівновазі; *б* – при зміщенні



**Рис. 4.44.** Спектри фотоструму *p+-p-n+*-фотодіода з квантовими точками Ge: за кімнатної температури за різних значень напруги зміщення. Параметри структури: поверхнева густина острівців Ge –  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ; середня довжина основи піраміди острівця – 15 нм; висота – 1,5 нм; товщина змочувального шару – 0,7 нм; товщина *p*-шару – 400 нм ( $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ )

При великих зміщеннях енергетична структура фотодіода змінюється таким чином, що основний стан квантової точки заповнюється електронами, внаслідок чого фотозбудження призводить до міжзонних переходів цих електронів в зону провідності Si (див. рис. 4.43, б). Вільні електрони у зоні провідності Si дають основний внесок у фотострум, і в спектрі fotocутливості з'являється друга смуга fotocутливості (поблизу  $\lambda_2$ ).

Змінюючи напругу зміщення, можна перебудувати спектр fotocутливості за рахунок зміни характеру оптичних переходів. Це добре видно з рис. 4.44, де показані спектри фотоструму кремнієвого  $p^+-p-n^+$ -фотодіода з квантовими точками Ge за різних значень напруги зворотного зміщення.



## Глава 5. Випромінюючі пристрої на основі органічних наноматеріалів і квантових точок

Сьогодні одна із самих багатообіцяючих і захоплюючих – технологія органічних світлодіодів (Organic Light Emitting Diodes – OLED), запатентована на початку 1980-х рр. компанією Eastman Kodak. Підвищений інтерес до OLED пояснюється такими їхніми перевагами, як високі яскравість і контрастне відношення, недосяжні за допомогою інших технологій, а також відсутність необхідності підсвічування і відповідно низьке енергоспоживання.

Більш сорока років основними твердотільними джерелами світла є світлодіоди LED (Light Emitting Diodes), що виготовляються з неорганічних матеріалів: GaP, GaAsP, AlGaAs. В останні роки для виробництва світлодіодів використовуються такі напівпровідникові сполуки, як InGaAlP і GaN. Основними недоліками LED-приладів і пристроїв на їх основі є:

- високе енергоспоживання, що обмежує їхнє використання в мобільних пристроях;
- низька удароміцність;
- відносно невисокі показники яскравості і контрастності;
- тривалий час відгуку ( $\geq 8$  мс).

Гостра потреба в покращенні техніко-економічних показників приладів і систем передачі і реєстрації інформації зумовлює необхідність пошуку і впровадження ресурсозберігаючих технологій. До таких технологій відносять:

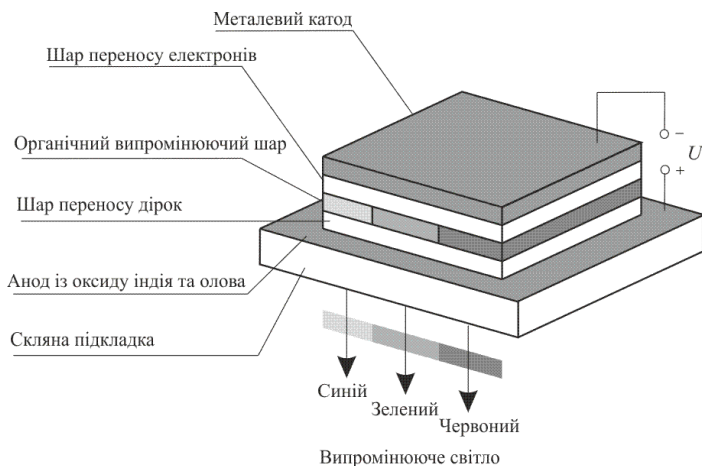
- ❖ технології OLED або Small-Molecule OLED-SMOLED, що використовують низькомолекулярні органічні речовини;
- ❖ технології PLED (Polymer Light Emitting Diodes) або LEP (Light Emitting Polymer), що використовують світловипромінюючі полімери, які є різновидом спряжених полімерів.

### § 5.1. Органічні світлодіоди

Перший OLED на основі плівок органічних напівпровідників *p-n*-типу, що складаються з груп молекул в аморфному стані, був

отриманий фахівцями компанії Eastman Kodak, що помітили блакитне світіння органічного елемента сонячної батареї. Вчені встановили, що в зоні стикання двох органічних матеріалів, в одному з яких присутні надлишкові дірки, а в іншому – надлишкові електрони, як і в кристалічних світлодіодах, можлива емісія фотонів. При цьому, зрозуміло, зовнішній шар випромінюючого елемента повинний безперешкодно пропускати світло, для чого було вирішено використовувати широко застосовуваний у напівпровідниковій промисловості прозорий оксид індію і олова (ІТО). У результаті була створена так звана структура Kodak-типу, що дотепер практично не змінилася.

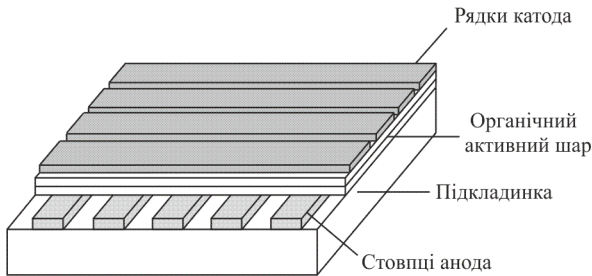
Отже, органічний світлодіод – монолітний твердотільний пристрій, що є багатошаровою структурою, яка складається з декількох органічних шарів (діркової інжекції, перенесення дірок, світловипромінюючого шару і шару перенесення електронів) товщиною 100...150 нм, розташованих між прозорим анодом, нанесеним на скляну або пластмасову підкладку і осадженим поверх органічних плівок металевим катодом. Цю структуру наведено на рис. 5.1. При подачі напруги на прилад електроди інжектують у відповідні органічні плівки носії заряду (електрони й дірки), які під дією електричного поля дрейфують назустріч одне одному, рекомбінуючи в проміжному шарі з випромінюванням фотона.



**Рис. 5.1.** Структура OLED

Параметри OLED-панелі багато в чому визначає її тип – пасивно-матричний (PMOLED) або активно-матричний (AMOLED).

*Пасивно-матричні OLED* є матрицею елементів зображення, утвореною анодними й катодними лініями, що перетинаються, як можна бачити з рис. 5.2. При подачі за допомогою зовнішнього контролера на певні стовпці і рядки вхідної напруги і сигналу передачі відеоданих висвітлюються відповідні елементи зображення. Чим більший струм, що проходить, тем яскравіше піксель. Для формування зображення напруга на кожний рядок повинна подаватися впродовж часу  $N^{-1}$ , що витрачається на сканування екрана із числом рядків  $N$ . Сигнал передачі даних, який надходить на стовпці, синхронізований із частотою розгортки рядків, що складає, як правило, 60 Гц.



**Рис. 5.2.** Структура пасивно-матричного OLED

Панелі цього типу прості у виготовленні, але потребують застосування досить дорогих зовнішніх схем керування. До того ж вони споживають велику потужність. При подачі великих імпульсів струмів керування малої тривалості PMOLED зазвичай не досягають максимальної світлової ефективності, що пов'язане як з неефективністю самого діода, так і з втратами в рядках. Аналіз ефективності PMOLED показав, що на їхній основі доцільно виконувати дисплеї з діагоналлю не більшою за 5...8 см і числом рядків до 100. Такі дешеві дисплеї з малим інформаційним вмістом знаходять досить широке застосування в стільникових телефонах, MP3-плеєрах і портативних електронних іграх.

*Активно-матричні OLED* виготовляються на скляних підкладках, на поверхні яких розташовуються тонкоплівкові транзис-

тори (ТПТ), що забезпечують індивідуальну адресацію кожного пікселя дисплея і дозволяють тим самим знизити споживану ним потужність. Для формування ТПТ-матриці найбільш перспективним є метод низькотемпературної обробки полікристалічного кремнію (Low-Temperature Polycrystalline Silicon – LTPS). Можливо, LTPS-підкладки внаслідок модернізації існуючих підприємств і будівництва нових замінять більш поширені зараз підкладки з тонкоплівковими транзисторами на аморфному кремнії, оскільки вони забезпечують високе розрізнення (до 200 пікселів на дюйм і вище) і низьке енергоспоживання. При використанні AMOLED скорочується число необхідних зовнішніх схем керування і суттєво спрощуються електричні з'єднання між модулем дисплея й іншими блоками системи. Зараз ведуться роботи із виготовлення AMOLED на підкладках із ТПТ на монокристалічному кремнії, що перспективно для створення мікродисплеїв з високим розрізненням. Число пікселів, розрізнення і розмір AMOLED практично нічим не обмежені. Панелі цього типу є перспективними для реалізації COI з високим розрізненням і інформаційним вмістом, у тому числі засобів відображення відеоінформації і графічних пристроїв.

Основні робочі характеристики дисплея, до яких відносяться довжина хвилі випромінювання, термін служби і ефективність, визначає в першу чергу органічний матеріал багат шарової структури. Сьогодні органічні світлодіоди переважно виготовляють або на основі матеріалів, молекули яких більш легкі ніж молекули найпростішого білка, – так званих *низькомолекулярних матеріалів* (ці світлодіоди найчастіше і називають OLED або Small-Molecule OLED – SMOLED), або на основі спеціального класу полімерів, здатних випромінювати світло при збудженні (так звані полімерні LED, або PLED).

У PLED, як правило, використовуються полімери двох сімейств – полі-*p*-феніленвініленів (PPV) і поліфлуоренів (PF). Полімер наноситься на підкладку методом струменевого друку. Для цього ультратонкі плівки полімерного матеріалу розміщують в розчині з метою отримання чорнила, що розпорошується, а спеціальний струменевий принтер наносить на підкладку краплі рідкого червоного, зеленого й синього полімерів. Правда, створення структури, що містить матеріали різного кольору, тобто повнобарвного дисплея, – задача непро-

сте. Проте метод у цілому достатньо простий і дозволяє виготовляти гнучкі і дешеві дисплеї досить великого розміру.

Виробництво OLED на основі низькомолекулярного матеріалу потребує застосування складного обладнання вакуумного осадження, яке більш придатне для формування повнобарвних дисплеїв з високим розрізненням. За допомогою тіншової маски й трьохетапного процесу осадження RGB-плівок була продемонстрована можливість виготовлення повнобарвного дисплея з діагоналлю близько 2,4 дюйма й кроком субпікселів 57 мкм.

До переваг OLED на низькомолекулярному матеріалі відносяться і сумісність із більшістю операцій виробництва напівпровідникових приладів. AMOLED суттєво перевершують PLED за терміном служби і ефективністю, але метод їх виготовлення неприйнятний для створення дисплеїв великого розміру. Тому AMOLED-дисплеї вважаються найбільш серйозним конкурентом рідкокристалічних дисплеїв, особливо у випадку дисплеїв малих розмірів. Оскільки одна з основних переваг OLED – відсутність підсвічування, вони успішно конкурують із рідкокристалічними дисплеями при створенні субпанелей (додаткових дисплеїв) мобільних телефонів.

Останнім часом увагу розробників привертають органічні світлодіоди на основі розчинного в полімері фосфоресцюючого низькомолекулярного матеріалу. У традиційних OLED лише 25% генерованих носіїв заряду беруть участь у випромінюванні світла, тоді як інші 75% носіїв викликають нагрівання приладу. На основі робіт, проведених ученими Принстонського університету, Університету Південної Каліфорнії і компанії Universal Display Corp. (UDC), удалося одержати новий органічний матеріал, в якому завдяки процесу фосфоресценції в генерації світла беруть участь 100% генерованих носіїв. Наноситься такий матеріал на підкладнику за допомогою струменевого друку органічною парою. Пари органічного матеріалу пропускають через мікроскопічне сопло, що формує колімований пучок газу, за допомогою якого на підкладинці створюються високоякісні світлодіоди. Переваги цієї технології перед іншими методами виготовлення OLED – більш повне використання матеріалів, більш висока продуктивність, забезпечення більш високого розрізнення.

Фосфоресцюючі OLED (Phosphorescent OLED – PHOLED) за ефективністю в чотири рази перевершують звичайні органічні діоди, не говорячи вже про РКД, 90% випромінювання яких поглинається світлофільтрами і іншими компонентами дисплея. Світлова ефективність PHOLED досягає 20 лм/Вт. Яскравість активно-матричного PHOLED-дисплея з діагоналлю приблизно 2,2 дюйма в режимі відтворення зображення – 200 кд/м<sup>2</sup> при споживаній потужності всього 125 мВт проти 180 мВт для РКД аналогічної яскравості.

До переваг PHOLED відносяться можливість формування на їхній основі екранів великих розмірів (завдяки малій споживаній потужності і великій світловіддачі), а також сумісність технології із процесами формування активних матричних структур із ТПТ на базі аморфного або полікристалічного кремнію.

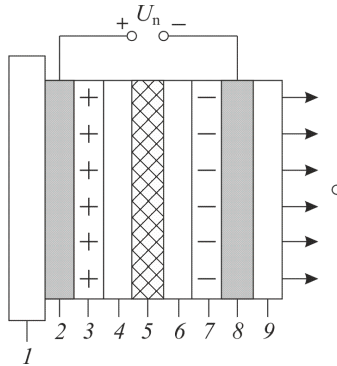
Крім PHOLED-дисплеїв, компанія UDC пропонує так звані прозорі органічні світлодіоди (Transparent OLED – TOLED) із прозорими електродами, що формуються на тонких прозорих скляних або пластмасових підкладках. Світлодіоди типу TOLED випромінюють світло верхньою, нижньою або обома поверхнями. Оскільки в неробочому режимі такі панелі прозорі на 70%, вони можуть монтуватися на стеклах окулярів, лобовому склі автомобіля або у вікнах. Крім того, компанія створила складальні OLED (Stacked OLED – SOLED), у яких червоні, зелені й сині елементи кожного пікселя розташовуються по вертикалі.

Кожний субпіксель керується незалежно, колір пікселя регулюється струмом, який проходить крізь кожний колірний елемент. Яскравість регулюється шляхом вибору відповідного струму вертикального набору. За прогнозами, SOLED-технологія дозволить втричі збільшити розрізнення та якість передачі кольору дисплеїв порівняно з дисплеями на основі електронно-променевих трубок або рідких кристалів.

Інтерес являє й органічний напівпровідниковий матеріал на основі деяких протеїнів. Протеїни з'єднуються один з одним, утворюючи пептиди, придатні для побудови електронних приладів. На думку розробників, у найближчі кілька років їм вдасться створити повнобарвні складні дисплеї з більш високим розрізненням, ніж мають екрани сучасних комп'ютерів.

## § 5.2. Технології отримання органічних світлодіодів

Основна відмінність технологій OLED і PLED полягає в методах нанесення і властивостях багат шарових структур світлово-проміньовальних матеріалів, що визначають параметри роботи різних пристроїв (ефективність і ресурс роботи; контрастність, передача кольору і розрізнення, габаритні розміри виробів тощо).



**Рис. 5.3.** Структура органічного світлодіода на кремнієвій підкладці (OLED): 1 – кремнієва підкладка; 2 – плівка аноду; 3 – шар інжектування; 4 – шар транспортування дірок; 5 – шар емісійного матеріалу; 6 – шар транспортування електронів; 7 – шар інжектування електронів; 8 – плівка катода; 9 – прозорий шар

Для осадження шарів матеріалів за технологією OLED використовується метод вакуумно-термічного напорошення VTE (Vacuum Thermal Evaporation). Зокрема, метал із високою роботою виходу, як показано на рис. 5.3, осаджується на підкладку в якості анода 2. Тонкий шар 3 (HIL – Hole Injection Layer) забезпечує інжекцію дірок через низький енергетичний бар'єр (менше 5 eV). Потім на нього осаджується шар 4, який служить для транспортування дірок (HTL – Hole Transport Layer). Поверх нього формується шар емітера 5 (EML – Emissive Layer). Шари 6 і 7 забезпечують транспортування (ETL – Electron Transport Layer) та інжектування електронів (EIL – Electron Injection Layer) відповідно. Шар 8 є катодом. Необхідний колір забезпечується за рахунок застосування кольорних фільтрів.

Для осадження шарів матеріалів за технологією PLED полімерні матеріали розчиняють в органічному розчиннику, а потім наносять у рідкому вигляді за допомогою спеціального струменевого «принтера». Структуру PLED представлено на рис. 5.4. На прозору гнучку підкладинку наносять плівку анода 4 і потім полімерну плівку 3, що є джерелом інжектування дірок НІЛ. Далі осаджують шар 2, що є інжектором електронів ЕІЛ з більш низьким положенням дна зони провідності. Товщину і електричні характеристики матеріалів підбирають так, щоб електрони і дірки з відповідних шарів накопичувалися уздовж межі контакту шарів, де і відбувається їхня рекомбінація з генерацією фотонів. Шар 1 є катодом.

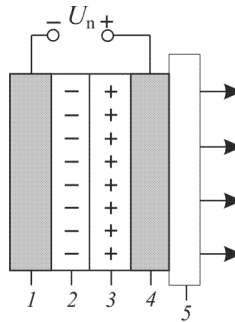


Рис. 5.4. Структура полімерного світлодіода (PLED):

Зараз існує кілька типів OLED-структур:

➤ **пасивно-матричні (PM) (Passive-Matrix OLED, PMOLED).** Елементи зображення (пікселі) представляють собою діодні структури. Для генерації випромінювання необхідна подача струму як на рядок, так і на стовпець матриці. На базі PMOLED виконуються пристрої малих розмірів (5...7,5 см) для відображення інформації на стільникових телефонах, кишенькових комп'ютерах і MP3-плеєрах з терміном служби менше 5000 год неперервної роботи. Проте PMOLED непридатні для створення екранів з великою діагоналлю і високим розрізненням;

➤ **активно-матричні (AM) (Active-Matrix OLED, AMOLED)** – аналог пасивно-матричних структур, але піксель у них складається з діода і тонкоплівкового польового транзистора



(ТПТ), що є перемикачем, який контролює кількість енергії, що надходить до діода. Менша, ніж у пасивно-матричних діодів, споживана потужність і більш висока частота відновлення даних дозволяють використовувати AMOLED для створення великих ТВ-екранів, дисплеїв портативних пристроїв, моніторів, електронних інформаційних і рекламних табло;

➤ **OLED-структури із прозорим катодом**, або прозорі діоди (Transparent OLED, **TOLED**). Це можуть бути як PMOLED-, так і AMOLED-структури. Прозорі органічні світлодіоди на тонких прозорих скляних або пластмасових підкладках дозволяють генерувати випромінювання оптичного діапазону як верхньою або нижньою, так і обома торцевими поверхнями. У неробочому режимі панелі прозорі. TOLED можуть монтуватися на стеклах окулярів, нашоломних дисплеях, лобовому склі автомобіля, літака тощо;

➤ **складальні OLED-структури** (stacked OLED, **SOLED**). Особливістю їх формування є вертикальне розташування субпікселів. Завдяки незалежному регулюванню інтенсивності випромінювання передачі кольору і шкали сірого складальні структури OLED дозволяють створювати повнобарвні екрани з високим розрізненням;

➤ **гнучкі OLED-структури** (Foldable-flexible OLED – **FOLED**) можуть формуватися як на гнучкій металевій фользі, так і на поверхні пластмас. Дисплеї на гнучких OLED можуть бути включені в тканину, з якої шиють одяг для рятувальних служб і військових. При подачі фонового зображення (стіни будинку, рельєфу місцевості тощо) на спеціальний одяг людей зливається із фоном і стає «невидимим»;

➤ **фосфоресцюючі OLED-структури** (phosphorescent OLED – **PHOLED**), розроблені компанією Universal Display Corp (UDC). У цих структурах шари транспортування дірок і електронів виконані на основі розчинного в полімері фосфоресцюючого низькомолекулярного матеріалу. Завдяки фосфоресценції PHOLED теоретично можуть перетворювати практично 100% споживаної енергії у світлове випромінювання (звичайні органічні світлодіоди – 23%), що призводить до значного зменшення споживаної потужності, скороченню теплових втрат і, відповідно, до одержання матриць більших розмірів. PHOLED також придатні для виготовлення

AMOLED з ТПТ на аморфному кремнії або полікремнії. Шари формуються на підкладинці за допомогою струменевого друку органічною парою (Organic Vapor Phase Deposition – OVPD): пари органічного матеріалу пропускають через мікроскопічні сопла, що формують колімований пучок газу, який створює на підкладинці необхідний малюнок.

На базі технологій PHOLED і TOLED розробляються вікна, які залежно від погодних умов і освітленості можуть або самостійно випромінювати денне світло, або пропускати його.

### **§ 5.3. Отримання кольорового зображення в OLED-дисплеях**

Для одержання кольорового зображення в дисплеях на основі органічних світлодіодів розроблено три технології, схематично наведені на рис. 5.5:

- ❖ з використанням роздільних RGB-емітерів (рис. 5.5, а);
- ❖ з використанням білих емітерів і кольорових фільтрів (рис. 5.5, б);
- ❖ з конвертуванням спектра (рис. 5.5, в).

Технологія з використанням роздільних RGB-емітерів аналогічна технології генерації RGB в електронно-променевої трубки: три органічні матеріали випромінюють світло базових (основних) кольорів R, G і B, які змішуються за допомогою оптичної системи – лінзи.

Основна перевага цього методу – відпрацьованість і висока ефективність використання енергії.

Основні недоліки:

- необхідність підбору матеріалів, що випромінюють колір потрібної довжини хвилі з однаковою яскравістю;
- різна швидкість старіння емітерів у зв'язку з нерівномірним відводом теплоти від країв і центру матриці.

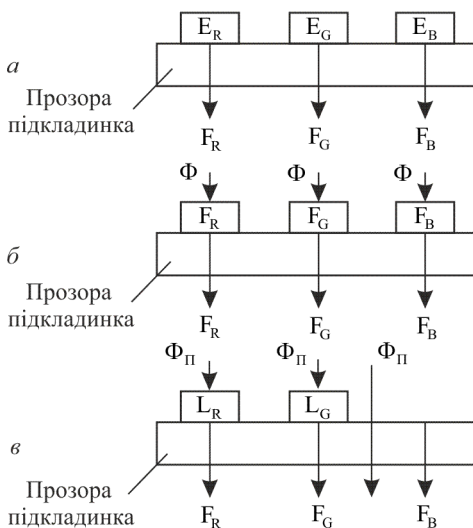
В результаті світіння емітерів у ході старіння змінюється по-різному, сумарна колірна температура і кольори «пливуть».

Технологія із застосуванням білих емітерів і кольорових фільтрів аналогічна технології рідкокристалічних дисплеїв. Випромінювання трьох однакових білих емітерів проходить крізь кольорові

фільтри (рис. 5.5, б). У цьому випадку не потрібно формувати роздільні за кольорами емітери.

Основною перевагою методу білих емітерів і кольорових фільтрів є одночасне старіння емітерів. Основні недоліки:

- відносно низька ефективність використання потужності, оскільки частина випроміненого емітерами світла поглинається у фільтрах;
- необхідність забезпечення високої ефективності випромінювання білих емітерів.



**Рис. 5.5.** Формування кольору в OLED: *а* – за допомогою трьох кольорових емітерів; *б* – за допомогою трьох кольорових фільтрів; *в* – за допомогою конверторів короткохвильового випромінювання; R, G, B – основні кольори;  $E_R$ ,  $E_G$ ,  $E_B$  – відповідні емітери;  $F_R$ ,  $F_G$ ,  $F_B$  – відповідні світлові фільтри;  $L_R$ ,  $L_G$  – відповідні світлові люмінофори

При використанні технології конвертування спектра CCM (Color Changing Media) короткохвильове випромінювання «синього» емітера (або УФ-випромінювання) перетворюється у два більш довгохвильових випромінювання (червоне й зелене), як показано на рис. 5.5, в. Випромінювання «синього» емітера проходить прямо.

Основними перевагами методу конвертування спектра є:

- відсутність формування трьох (роздільних за кольорами) емітерів;
- досить висока ефективність використання енергії випромінювачів;
- одночасне старіння емітерів.

Конвертування спектра можна добитися й іншим способом. Для цього тонкоплівковий люмінофор жовтого (або зеленого) і червоного кольорів наносять безпосередньо на синій світлодіод. В результаті два або три випромінювання змішуються, утворюючи білий або близький до білого колір.

Основними перевагами цього способу є:

- невисока вартість виробів;
- встановлення певного відтінку білого кольору при виробництві світлодіодів.

Недоліками методів конвертування спектра є:

- низька (порівняно з RGB-матрицями) світловідача внаслідок перетворення світла в шарі люмінофора;
- необхідність стабілізації випромінювання «синього» емітера;
- швидкість старіння люмінофора, що перевищує швидкість старіння «синього» світлодіода.

#### **§ 5.4. Використання MEMS-ключів замість транзисторів в AMOLED**

Одним із важливих елементів схеми керування матрицею AMOLED є ключові елементи, які комутують струм крізь OLED-світлодіод, як показано на рис. 5.6. Вони повинні забезпечувати досить високу швидкодію, пропускати великі струми (декілька міліампер), мати малі струми витoku, а технологія їх формування повинна забезпечувати високу однорідність параметрів за всією площею екрана.

Технологія їх формування повинна бути простою, недорогою і забезпечувати стабільну відтворюваність параметрів транзисторів.

Зараз використовуються транзисторні ключі на аморфному кремнії *a-Si* і на полікремнії *p-Si*. Полікристалічний кремнієвий шар одержують методом лазерного відпалу плівки аморфного кре-

мнію. Поки цей метод досить складний, трудомісткий і недешевий. Технологія формування матриці транзисторів на аморфному кремнії в теперішній час добре налагоджена і забезпечує стабільність і однорідність параметрів транзисторів за площею.

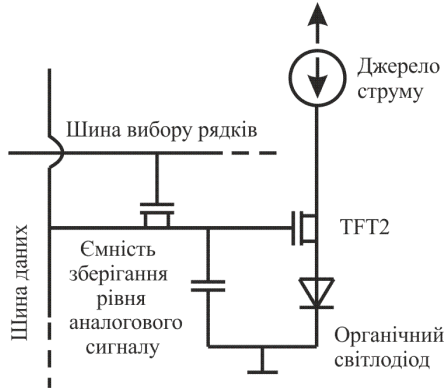


Рис. 5.6. Типова схема комірки адресації AMOLED

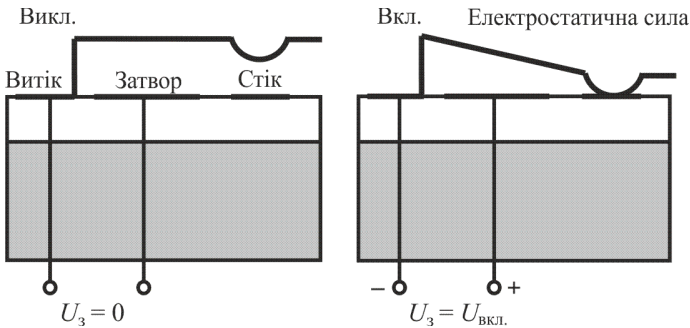
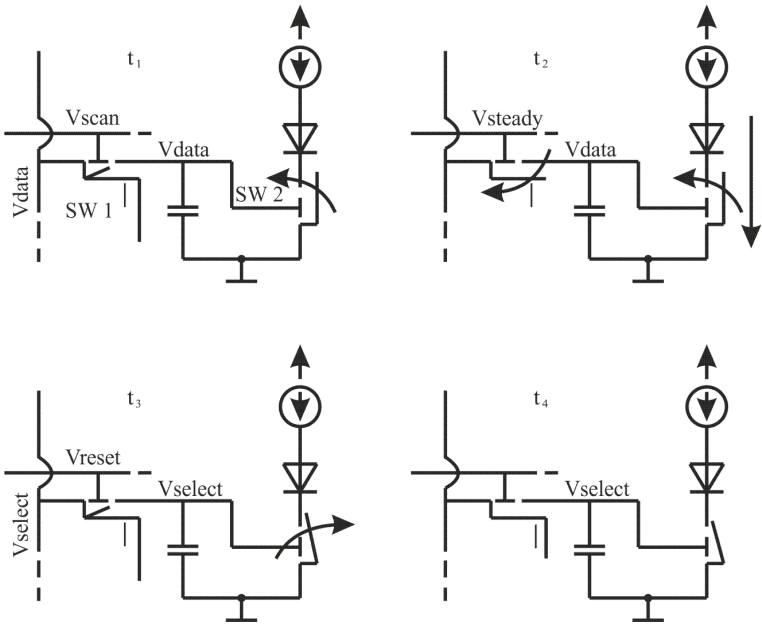


Рис. 5.7. Принцип роботи MEMS-ключа

Полікристалічний кремній, на відміну від аморфного кремнію, забезпечує кращі струмові передатні характеристики, однак у процесі його виробництва дуже важко забезпечити високу однорідність характеристик, що приводить до помітної різнояркостності елементів і зон екрана. Для розв'язання цієї проблеми були випро-

бувані різні альтернативні підходи. У якості варіанта реалізації ключових струмових елементів були запропоновані MEMS- ключі.



**Рис. 5.8.** Фази керування OLED-пікселем на основі MEMS-ключа (режим ШІМ-модуляції):  $t_1$  – фаза запису даних в елемент пам’яті (конденсатор) у процесі вибірки рядка. Ключ  $SW1$  відкритий, MEMS-ключ  $SW2$  розімкнений;  $t_2$  – фаза зберігання даних і керування струмом OLED-світлодіода. Ключ  $SW1$  закритий,  $SW2$  – замкнений;  $t_3$  – фаза розряду. Конденсатор розряджається і розмикає ключ  $SW2$ ;  $t_4$  – фаза збереження вимкненого стану. Проходження струму крізь світлодіод блокується. Ключ  $SW1$  закритий,  $SW2$  – розімкнений

Для добре налагодженого в теперішній час процесу формування MEMS-компонентів використовуються ті самі технологічні процеси, що і для створення звичайних мікросхем. Головна перевага запропонованої концепції керування – висока однорідність і стабільність параметрів MEMS-ключів. Ці ключі характеризуються низьким опором у ввімкненому стані і можуть комутувати великі

струми. При цьому, розкид опорів нехтовно малий. Час перемика-  
ня ключів дозволяє забезпечити комутацію в заданому часовому  
інтервалі, як показано на рис. 5.7.

На рис. 5.8 схематично зображені фази керування OLED- пік-  
селем на основі MEMS-ключа. Розглянемо їх докладніше.

Для керування яскравістю використовується метод ШІМ.  
Опір замкненого MEMS-ключа складає близько 20 Ом . Ключ зда-  
тний пропускати струми до 15 мА . Час перемикавання ключа – бли-  
зько 5 мкс . Споживання струму ключем здійснюється лише в ре-  
жимі перемикавання і є незначним порівняно зі споживанням іншою  
схемою керування та матрицею OLED.

У цієї технології є лише один недолік: для електростатичного  
керування MEMS-ключем потрібна висока напруга – 30...50 В , од-  
нак у серійних MEMS-приладах також використовується електро-  
статичне керування з амплітудами сигналів у діапазоні 30...70 В .

У результаті був виготовлений прототип дисплейного облад-  
нання з MEMS-ключами. Слід визнати, що поки ця технологія за  
вартістю реалізації не зовсім підходить для серійного виробництва.

### **§ 5.5. Стан розробок пристроїв і систем на основі органіч- них світлодіодів**

До основних переваг OLED можна віднести:

- надзвичайно малі товщини і маси, високу технологічність  
конструкції, яку можна реалізувати на пластмасовій тонкоплівковій  
підкладинці у вигляді « електронного паперу», що робить такі засоби  
відображення перспективними для застосування у різноманітних  
портативних пристроях. Можливо, у майбутньому OLED-панелі  
друкуватимуться, як газети, а не виготовлятимуться, як мікросхеми;
- більш високі яскравість і контрастне відношення порів-  
няно з характерними для рідкокристалічних дисплеїв;
- висока роздільна здатність;
- широкий кут огляду (до 170° );
- відсутність підсвічування і гарна видимість зображення  
навіть при яскравому освітленні;

➤ висока частота відновлення зображення (у три рази вище, ніж потрібно для відтворення телевізійного зображення), що дозволить докорінно перетворити кишенькові комп'ютери і мобільні телефони;

➤ мала споживана потужність, що, крім збільшення терміну служби батарей портативних пристроїв, забезпечує високу ефективність діодів і дозволяє – мінімізувати тепло, яке виділяється, і внесені перешкоди.

По суті, будь-який виріб, у якому використовується рідкокристалічний дисплей або електронно-променева трубка, – кандидат для застосування OLED. Ігрові пристрої, мобільні телефони, відеокамери, DVD-плеери, GPS-апаратура, аудіодисплеї, кишенькові комп'ютери, ноутбуки, монітори і телевізори –це лише невеликий перелік областей, де буде потрібно застосування COI наступного покоління, на базі OLED-технології. OLED – перший претендент для заміни традиційних освітлювальних ламп твердотільними приладами.

Вироби з OLED-дисплеями з'явилися на ринку ще в 1999 р. Це були автомобільні стереоприймачі компанії Pioneer з монохромними OLED-дисплеями, стільникові телефони з панелями спільної розробки Samsung і NEC і навіть електрична бритва з OLED-індикатором фірми Philips. Усі OLED-засоби відображення, які використовувалися в цих виробках, були пристроями пасивно-матричного типу.

#### *Переваги OLED / PLED-технологій:*

- ❖ можливість виготовлення гнучких матриць світлодіодів;
- ❖ малий час відгуку (10 мкс);
- ❖ мала товщина пристроїв зі світлодіодними матрицями;
- ❖ досить високі віброміцність і удароміцність;
- ❖ високий ККД, низька напруга живлення і низька споживана потужність матриці;
- ❖ можливість у широких межах змінювати світловіддачу пристроїв;



- ❖ досить високі розрізнення та яскравість. Розмір пікселів може становити 5 мкм при яскравості світіння від декількох одиниць до більше ніж  $10^5$  кд/м<sup>2</sup>;
- ❖ висока контрастність зображення ( $10^6$ :1), що забезпечує формування зображення при яскравому освітленні (більше  $10^3$  лк);
- ❖ широкий робочий температурний діапазон ( $-50...70^\circ\text{C}$ ).

OLED / PLED-технології мають цілу низку недоліків. Зокрема, для OLED-екранів важливий вплив випромінювання сусідніх включених пікселів, що мають максимальну яскравість, на виключений «чорний» піксель, що перебуває у центрі. У цьому випадку контраст визначає ступінь паразитного випромінювання сусідніх пікселів. Для підвищення контрасту необхідно сформувати оптичну ізоляцію між пікселями, яка приводить до звуження діаграми випромінювання емітерів і звуженню робочих кутів OLED-екрана до  $150...160^\circ$ .

Для стабільної роботи органічних світлодіодів необхідно забезпечувати захист структур від впливу навколишнього середовища (повітря, вологості тощо).

Передача кольору в OLED / PLED-технологіях досягається підбором певних композитних матеріалів, вибір яких досить обмежений. Для вирівнювання спектра в основний світлоемісійний матеріал додають додаткові фосфорні й люмінесцентні речовини, властивості яких швидко погіршуються згодом, причому особливо сильно під дією яскравого світла і високої температури.

Деградація параметрів полімерів приводить до зменшення яскравості при заданій напрузі живлення. У кольорових дисплеях деградація кольірних компонентів у край нерівномірною, що викликає порушення кольірного балансу.

Незважаючи на відсутність підсвічування, деякі OLED-екрани товстіші за інші малоформатні рідкокристалічні дисплеї (разом із вузлом заднього підсвічування). У цей час внаслідок низького виходу придатних матеріалів та їхньої високої вартості витрати на виробництво OLED-екранів вище, ніж на виробництво рідкокристалічних дисплеїв.

*Першочергові науково-технічні завдання виробництва OLED:*

- серійне освоєння нанотехнології з високим відсотком виходу придатних виробів і доведення ресурсу роботи дисплеїв мінімум до 5000 год неперервної роботи при високому рівні яскравості;
- підвищення ефективності світіння до 76 лм/Вт ;
- розробка нових довговічних композиційних органічних матеріалів у якості тонкоплівкових шарів світловипромінюючих структур;
- покращення захисту внутрішніх шарів від повітря і вологи (корпусна і безкорпусна герметизація);
- збільшення площі і яскравості світних поверхонь;
- створення ефективних керуючих електронних підсистем.

### **§ 5.6. Активні середовища на квантових точках**

Прогрес у фізиці двовимірних гетероструктур із квантовими ямами та їх прикладних застосуваннях привернув увагу до вивчення квантових дрітків і квантових точок. На відміну від квантових ям, де носії обмежені в напрямку, перпендикулярному до шарів, і можуть рухатися вільно у площині шару, в квантових точках носії заряду обмежені вже у всіх трьох напрямках і мають повністю дискретний енергетичний спектр.

Кінцевою метою є виготовлення ідеальної напівпровідникової квантової точки, яка, подібно до атому, мала б енергетичний спектр, що описується  $\delta$ -функцією. Такі наноструктури повинні мати розміри у діапазоні декількох нанометрів, щоб забезпечити енергетичні зазори між підрівнями електронів і дірок порядку декількох  $k_B T$  за кімнатної температури. Крім того, вони повинні бути вільними від дислокацій і дефектів.

Переваги напівпровідникових лазерів на КТ пов'язані з повною дискретністю енергетичного спектра та високою просторовою локалізацією електронів і дірок у КТ. Це приводить до зниження густини порогового струму, при якому починається генерація випромінювання, до підвищення його температурної стабільності, збільшенню підсилення та потужності.

Переваги лазера на квантових точках у порівнянні з лазером на квантових ямах можна умовно розділити на фізичні і технологічні. Фізичні переваги зумовлені в основному  $\delta$ -спектром густини

станів і великою силою осцилятора оптичних переходів на одиницю об'єму КТ, зумовлену ефективним перекриттям хвильових функцій електрона і дірки внаслідок їхньої просторової локалізації. До таких переваг відносять зниження густини порогового струму ( $< 7 \text{ А/см}^2$  на шар КТ), при якому починається генерація випромінювання, підвищення його температурної стабільності, збільшення підсилення і потужності. До технологічних переваг можна віднести відсутність або пригнічення дифузії нерівноважних носіїв, що приводить до зменшеного розтікання нерівноважних носіїв з активної області, пригнічення безвипромінювальної рекомбінації на точкових і протяжних дефектах. Формування шару КТ між шарами напівпровідника з більшою шириною забороненої зони дозволяє зменшити нагрівання торцевої частини лазера і, відповідно, підвищити критичний рівень руйнування дзеркал резонатора.

### § 5.7. Світлодіоди на квантових точках

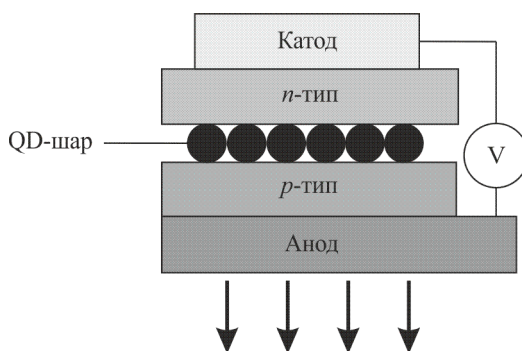
У світлодіодах випромінювання відбувається в результаті спонтанних переходів, тому наявність зворотного зв'язку не є обов'язковою умовою для генерації випромінювання. Також слід зазначити, що світлодіоди є джерелами некогерентного випромінювання і мають смуги випромінювання шириною у декілька десятків нанометрів.

Джерела світла на неорганічних (напівпровідникових) світлодіодах досягають ефективності 90 лм/Вт при порівняно великому терміні експлуатації. У світлодіоді, на відміну від лампи розжарювання або люмінесцентної лампи, електричний струм перетворюється безпосередньо в світлове випромінювання, а не в тепло, і теоретично це можна зробити майже без втрат. Такий прилад механічно міцний і винятково надійний, його термін служби досягає 100 тисяч годин, що майже в 100 разів більше, ніж лампи розжарювання, і в 5-10 разів більше, ніж люмінесцентної лампи.

На даний момент пошуки ефективного матеріалу для емісійного шару OLED привели до використання колоїдних напівпровідникових нанокристалах – квантових точок (QD); така технологія була названа QD-LED. Основним елементом такого роду пристроїв є ко-

лоїдний нанокристал (квантова точка) з розмірами від 2 до 7 нм. Як правило, використовуються нанокристали ядро – оболонка<sup>1</sup>.

На рис. 5.9 наведено схему органічного світловипромінювального діода з колоїдними напівпровідниковими квантовими точками (QD-LED). Створені на основі таких наноструктур органічні світловипромінювальні діоди (QD-LED) мають низку переваг перед звичайними органічними світлодіодами (OLED). Це пов'язане з унікальними оптичними властивостями колоїдних квантових точок – високим внутрішнім квантовим виходом люмінесценції та можливістю перебудови довжини хвилі випромінювання в широкому спектральному діапазоні. Більшість створених у даний час QD-LED функціонує на основі квантових точок CdSe/ZnS і кремнію. У даний час немає остаточного розуміння механізмів збудження напівпровідникових квантових точок в QD-LED.



**Рис. 5.9.** Схема органічного світловипромінювального діода з колоїдними напівпровідниковими квантовими точками

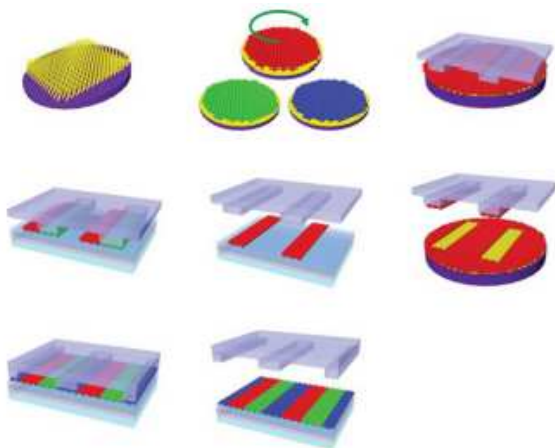
Розглянемо можливі схеми збудження квантових точок. Можлива пряма рекомбінація електрона і дірки у квантовій точці, що приведе до випускання фотона з відповідною енергією. Однак можливий і інший сценарій: електронно-діркова рекомбінація може відбутися або в органічному шарі *n*-типу, або у шарі *p*-типу провідності. Рекомбінація електронно-діркової пари може приводити

<sup>1</sup> В англійській літературі «core – shell».

до збудження органічної молекули, яка може повернутися в основний стан в результаті радіаційного переходу з випусканням фотона. У цих випадках відбувається перенесення енергії електронного збудження від збудженої молекули в органічному шарі до квантової точки. Таке перенесення енергії відбувається за механізмом Ферстера. Наприклад, дослідження переносу енергії електронного збудження від випромінюючого у синій частині спектра {poly[9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-altco(9,ethyl-3,6-carbazole)]} до квантової точки «ядро – оболонка» CdSe/ZnS показали, що перенесення енергії здійснюється за механізмом Ферстера і полімер виступає у ролі донора, а квантова точка – в ролі акцептора.

### § 5.8. Повнокольорові дисплеї на квантових точках

Одним із перспективних напрямків у технології дисплеїв є використання в якості люмінофорів квантових точок.



**Рис. 5.10.** Схема виготовлення матриці для повнокольорового дисплея на напівпровідникових квантових точках

До недавнього часу основною проблемою технології була розробка методики, що дозволяє виготовити якісні панелі, що складаються з окремих RGB-пікселів. З цією задачею вдалося впоратися дослідникам з компанії Samsung Electronics.

Схематично процес виготовлення матриці з пікселів, що світяться, зображено на рис. 5.10.

На гладку поверхнево-модифіковану підкладинку (наприклад, кремній) методом spin-coating наносять шар квантових точок. Потім за допомогою полімерної матриці від шару квантових точок відокремлюються смужки і друкуються на скляну або пластикову основу. Процедуру повторюють по черзі для червоних, зелених і синіх квантових точок. В результаті виходить смугаста матриця, в якій кожна смужка може відігравати роль субпікселя матриці дисплея. В результаті був виготовлений дисплей з діагоналлю близько 10 см і роздільною здатністю  $320 \times 240$  пікселів. Для підсвічування була використана матриця світлодіодів з аморфного оксиду гафнію-індію-цинку. Розмір одного пікселя склав  $46 \times 24096$  мкм, що вже досить для відтворення формату HDTV.

## Глава 6. Елементи вуглецевої фотоніки

### §6.1. Світлодіоди на вуглецевих нанотрубках

На сьогодні вдалося отримати вуглецеві нанотрубки, що світяться [172]. При цьому, оскільки нанотрубка у 50 тисяч разів тонша за людську волосину, то її можна вважати наймініатюрнішим твердотільним світловипромінюючим пристроєм. Найбільш перспективною сферою застосування таких нанотрубок є оптоелектроніка, зокрема, системи передачі даних по волоконно-оптичних мережах. В основі пристрою – амбіполярний транзистор на напівпровідниковій одностінній нанотрубці (рис. 6.1).

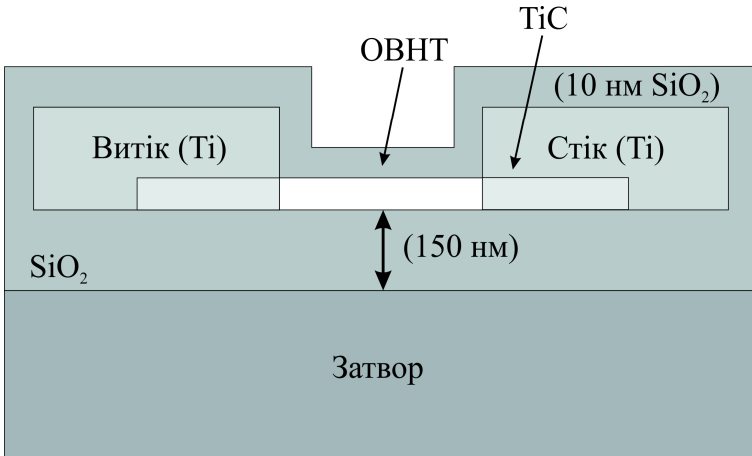
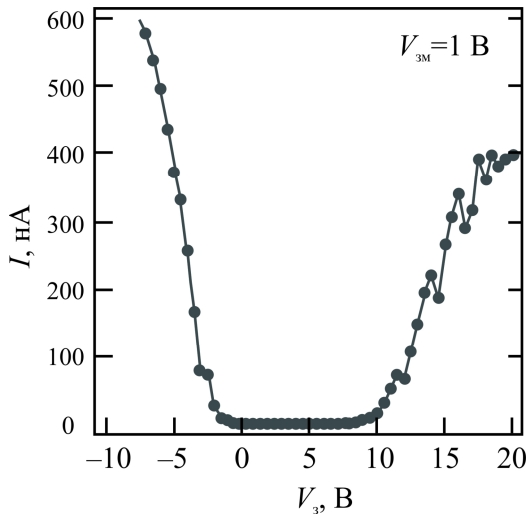


Рис. 6.1. Схема амбіполярного транзистора на напівпровідниковій трубці

Для створення транзистора нанотрубку товщиною 1,4 нм розміщували на кремнієвій підкладці з поверхневим 150-нанометровим шаром діоксиду кремнію. Як електроди використовували титанові дріоти товщиною 50 нм, отримані осадженням із пари. Для досягнення кращого контакту між нанотрубкою та електродами пристрій відпалювали в атмосфері аргону за температури 850 °С, що призводило до утворення карбиду титану в області

з'єднання. Пристрій вкривали шаром діоксиду кремнію товщиною 10 нм осадженням плівки з пари за кімнатної температури з подальшим її ущільненням відпалом спочатку при температурі 400 °С протягом 30 хв. в атмосфері цієї пари, а потім в аргоні протягом 2 хв. при 700 °С.

Залежність струму крізь нанотрубку від напруги  $V_3$ , що прикладається до затвору, при напрузі зміщення  $V_{3M} = 1$  В, наведена на рис. 6.2. Це характерна для амбіполярного транзистора залежність: за від'ємних значень  $V_3$  носіями заряду є електрони, а за додатних значень  $V > 10$  В – дірки. Вона пояснюється тим, що залежно від знаку і величини поля затвора полегшується тунелювання або електронів, або дірок крізь бар'єри Шоттки, що утворюються на межі нанотрубка – метал.



**Рис. 6.2.** Залежність струму крізь нанотрубку від напруги  $V_3$ , що подається на затвор при напрузі зміщення  $V_{3M} = 1$  В [172]

Можливо і одночасне інжектування носіїв заряду обох знаків у нанотрубку. Це досягається у тому випадку, коли напруга зміщення перевищує напругу затвора. Наприклад, якщо витік зазем-



лений, напруга на стоці складає 10 В, а напруга затвора дорівнює 5 В, різниця потенціалів витоку і стоку відносно затвора буде однією і тією ж (5 В), але знак поля затвора на контактах буде протилежним. Поле на витоку полегшуватиме проходження електронів у нанотрубку, а поле стоку – дірок. Поблизу витоку і стоку утворюються області матеріалу  $n$ -і  $p$ -типу, відповідно.

В умовах одночасного інжектування електронів і дірок спостерігається світіння нанотрубки в інфрачервоній області, зумовлене рекомбінацією електронів і дірок всередині нанотрубки з генерацією фотонів. Відзначимо, що аналогічно отримують світло і в сучасному оптоволоконному устаткуванні, але щоб протилежні заряди зустрілися, його компоненти піддаються спеціальному хімічному процесу легування. Нанотрубки ж настільки тонкі, що ніякого легування не потрібно.

При цьому, оскільки ширина забороненої зони нанотрубки варіюється зі зміною будови (наприклад, діаметру нанотрубки) частоту випромінювання можна контролювати відповідним підбором нанотрубки. Поляризаційна залежність інтенсивності випромінювання свідчить про те, що нанотрубка є лінійно поляризованим дипольним джерелом.

## §6.2. Оптоелектронні елементи пам'яті

Оптоелектронний елемент пам'яті, що включає польовий транзистор на напівпровідниковій нанотрубці і світлочутливий полімер, приклад більш складної, комплексної системи, в якій запис інформації здійснюється за допомогою УФ-випромінювання, а її зчитування і стирання – електричним полем [173]. Принцип дії такого елемента ґрунтується на тому, що при освітленні у полімерній плівці утворюється заряд, який збирається на нанотрубці і впливає на її електропровідність.

З використанням в якості світлочутливого матеріалу полі- $\{(m\text{-фенілен-вінілен})\text{-}z[(2,5\text{-діоктілока-}n\text{-фенілен})\text{вінілена}]\}$  реалізовано два варіанти світлочутливих елементів. У першому випадку композит, що складається з полімеру і нанотрубок, отримували осадженням з розчину на кремнієву пластину з попередньо вигото-

вленими на ній електродами з  $Ti$  і  $Au$  шириною  $1 \mu m$  з відстанню між електродами  $50 \mu m$ . У другому випадку на кремнієвій пластині спочатку створювали польові транзистори, які потім вкривали полімерною плівкою методом хімічного осадження з пари. За кімнатних умов визначено залежності струму крізь нанотрубки від потенціалу затвора і освітлення монохроматичним світлом з довжиною хвилі  $365 \text{ nm}$ .

Результати досліджень показали, що освітлення викликає невелике збільшення струму (на  $40\%$ ). Для роботи цього елемента потрібно прикласти досить велику напругу зміщення –  $2 \text{ В}$ . Такі кількісно не надто високі характеристики елемента відображають неупорядковану орієнтацію нанотрубок композиту відносно електродів і недостатньо добрий контакт між нанотрубною та електродами.

Оптоелектронні характеристики елемента, отриманого нанесенням полімеру поверх транзистора, більш привабливі. Для його роботи достатньо напруги зміщення всього  $1 \text{ В}$  і спостерігається зворотній гістерезис залежності струму від потенціалу затвора при його варіюванні у діапазоні  $\pm 10 \text{ В}$  з частотою  $4 \text{ Гц}$ .

### **§6.3. Електролюмінесценція нанотрубок**

В амбіполярному транзисторному джерелі світла на напівпровідниковій нанотрубці і у світлодіодах вільні електрони і дірки незалежно інжектуються з електродів. Однак, ці частинки можна генерувати локально у нанотрубці [174,175]. Сенс полягає у тому, що носії одного типу – електрони або дірки – прискорюються під дією локального електричного поля до енергій, достатніх для створення сильно корельованих електронно-діркових пар – *екситонів*.

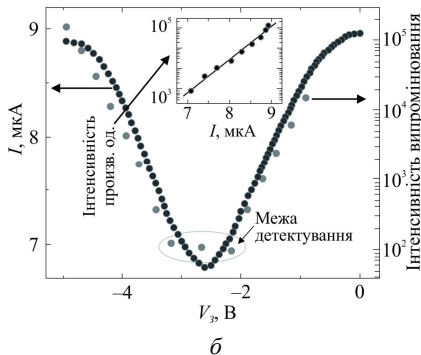
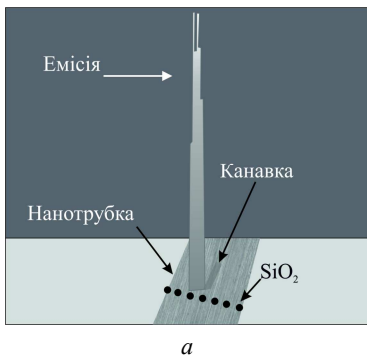
Теоретичні дані говорять про те, що в об'ємних кристалах під дією процесів ударного збудження утворюються переважно слабкозв'язані екситони, велика частина яких розпадається в електричному полі електродів і дає внесок в електричний струм, а не у випромінювання. При ударному збудженні напівпровідникових нанотрубок, в силу їх одномірності і нанорозмірів у поперечному перерізі, повинна виникати сильна електронно-діркова взаємодія між

електронами зони провідності і дірками валентної зони, яка призводить до утворення сильно зв'язаних екситонних станів. Енергія зв'язку пар  $e^- - h^+$  у нанотрубках на порядок більша, ніж у кристалах, екситони більш стабільні і дають слабкий внесок у струм. Вони не руйнуються полем електродів, а рекомбінують із випромінюванням світла. Нарешті, напівпровідникові вуглецеві нанотрубки є прямозонними матеріалами, тобто такими, в яких мінімум зони провідності і максимум валентної зони розташовані в одній і тій же точці зони Бриллюена. Наприклад, у нанотрубках типу «зигзаг» – це центр зони. Відповідно, оптична щільність відповідає дозволеному переходу без зміни хвильового вектора. Це означає, що в них може відбуватися безпосередня (без участі фононів) анігіляція електронно-діркових пар, що призводить до випускання фотона.

Для створення сильного локального електричного поля у нанотрубі і прискорення носіїв можна використати польовий транзистор з нанотрубки, центральна частина якої підвішена над канавкою, а інша розташована на підкладці між електродами (рис. 6.3) [174]. Діаметр нанотрубки – 2 нм, товщина шару  $\text{SiO}_2$  – 200 нм, довжина канавки – 26 мкм, її ширина – 5 мкм; керуючим електродом служить сильно легований кремній. На межі між підкладкою і канавкою має місце стрибок діелектричної проникності середовища, який викликає різке викривлення електронних зон нанотрубки та індукує велике локальне електричне поле, що розганяє інжектовані в нанотрубку електрони або дірки. Розігнані до досить великої енергії носії заряду за відсутності розсіювання на фононах в одновимірній системі генерують екситони, які з випромінюванням розпадаються на вільні електрони і дірки, що знову прискорюються на межі. Електролюмінесценція у нанотрубі спостерігається лише в області меж підкладки і канавки. В результаті одержується надмале і надпотужне джерело світла<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Густина екситонів дорівнює  $0,14 \text{ нм}^{-1}$ , а інтенсивність випромінювання перевищує спостережувану в амбіполярному транзисторі більш ніж на два порядки.

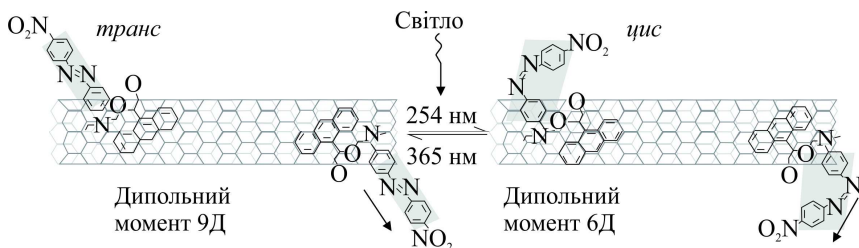


**Рис. 6.3.** Схема транзистора з нанотрубки і випромінювання, що виникає в нанотрубці на межі між підкладкою і канавкою (а) та залежності струму крізь нанотрубку та інтенсивності випромінювання нанотрубки від потенціалу затвора (б); графік на вставці показує, що інтенсивність випромінювання зростає зі збільшенням струму за експоненціальним законом [174]

Сильна інтенсивність випромінювання спостерігається лише в умовах однополярного транспорту, коли потенціал затвора  $V_3 < -3,1$  В (перенесення заряду здійснюється тільки дірками) і при  $V_3 > -2,1$  В, тобто в умовах електронного переносу заряду. В амбіполярній області ( $V_3 = -2,6$  В) емісія практично відсутня, що є важливим свідченням екситонного механізму світіння.

#### §6.4. Нанотрубки, що розпізнають видиме світло

З використанням вуглецевих нанотрубок створено транзистор, що реагує на весь спектр оптичного діапазону електромагнітних хвиль [176-178]. Основна ідея полягає у використанні світлочутливих молекул (барвників), що знаходяться в контакті з нанотрубкою. При цьому барвник і нанотрубка не об'єднуються в єдину молекулярну систему за рахунок, наприклад, ковалентних хімічних зв'язків між ними, а утримуються разом більш слабкими міжмолекулярними силами  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії між з'єднаними ароматичними системами нанотрубки і барвника так, що основні електронні характеристики компонентів такого супрамолекулярного комплексу (зокрема, нанотрубки) залишаються попередніми (рис. 6.4).



**Рис. 6.4.** Величини і напрямки дипольного моменту барвника Disperse Red 1 і нанотрубки та реакції *цис-транс*-ізомеризації і зворотнє перетворення [176-178]

Були використані аза-барвники, а для створення польових транзисторів використані нанотрубки діаметром 0,8–2 нм, вирощені методом хімічного осадження з пари. На кінцевому етапі отримані транзистори занурювали у розчин барвників на одну хвилину і легенько промивали метанолом.

Барвники використовували для того, щоб їх молекули при поглинанні фотона в результаті реакції фотоізомеризації змінювали свою геометрію, а головне – дипольний момент. Зміна електричного поля в області нанотрубки впливає на її електричні властивості, що може бути зафіксовано за допомогою електричних вимірювань характеристик польового транзистора на нанотрубці, і дозволяє за допомогою світла керувати струмом у транзисторі. Наприклад, для аза-барвника типу Disperse Red 1 під дією ультрафіолетового світла з довжиною хвилі 254 нм в результаті реакції *цис-транс*-ізомеризації змінюється геометрія і дипольний момент. При опроміненні опроміненні *цис*-ізомера світлом з довжиною хвилі 365 нм, відбувається зворотнє перетворення [176-178]. При покритті барвником лише 1–2% поверхні нанотрубки порогова напруга  $V_3$  на керуючому електроді, при якому струм крізь нанотрубку різко змінюється, зміщується приблизно на 1 В. Можливість багаторазової зміни провідності такого транзистора за допомогою світла, причому з невеликим часом перемикавання ( $\sim 2$  с), технологічно дуже важлива. Тоді транзистор реагує на світло малої інтенсивності – приблизно  $100 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . За відсутності барвника для

такої ж зміни струму потрібно освітлення інтенсивністю близько  $1 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Використання трьох різних аза-барвників (з різними діапазонами поглинання у видимій області), що реагують на червоне, зелене і синє світло, дозволило перекрити всю область видимого світла і створити чутливі до кольору фотодетектори. Потенційні області застосування таких фотодетекторів надзвичайно широкі. Це можуть бути комірки сонячних батарей з рекордно високою ефективністю, цифрові фотокамери, здатні працювати навіть за дуже низької освітленості, та, можливо, і штучна сітківка ока.

### **§6.5. Джерела світла на основі ефекту автоемісії вуглецевих волокон**

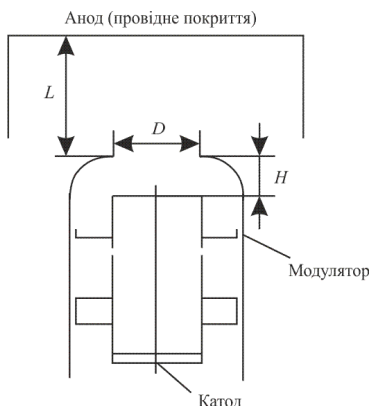
Катодолюмінесцентні джерела світла мають цілий ряд переваг:

- можливість високоефективного отримання будь-якого необхідного спектра видимого випромінювання завдяки сучасним технологіям катодолюмінофорів;
- час спрацьовування менше  $1 \text{ мс}$ ;
- можливість фокусування випромінювання у будь-який необхідний кут;
- нечутливість до радіаційного випромінювання.

Ефективні катодолюмінесцентні джерела світла з автокатодом можуть бути виконані на основі катодоструктурованого вуглецевого матеріалу – поліакрилонітральних волокон. Завдяки застосуванню автокатада джерело світла не має частин, що гріються, нечутливе до температури навколишнього середовища, відрізняється миттєвою готовністю до роботи. Експериментально підтверджено збереження ними працездатності у широкому діапазоні температур (від  $-196$  до  $+150 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Прикладом реалізації катодолюмінесцентного джерела світла є тріодна вакуумна лампа з електронною гарматою та екраном, на який нанесений люмінофор. Схема такого катодолюмінесцентного тріода наведена на рис. 6.5. Електрони витягуються модулятором і прискорюються завдяки прикладеній анодній напрузі. Люмінофор світиться під дією електронів високих енергій. Конструкція лампи

розробляється таким чином, щоб найбільша частина споживаної енергії виділялася на аноді. Ефективність електронного прожектора з автокатодом може досягати близько 100%. Для цього необхідно усунути перехоплення струму на витягуючому електроді.



**Рис. 6.5.** Будова катодолюмінесцентного тріода:  $D$  – діаметр діафрагми керуючого електрода (модулятора);  $L$  – відстань від модулятора до люмінесцентного екрана (анода);  $H$  – глибина розташування автоемісійного катода [2]

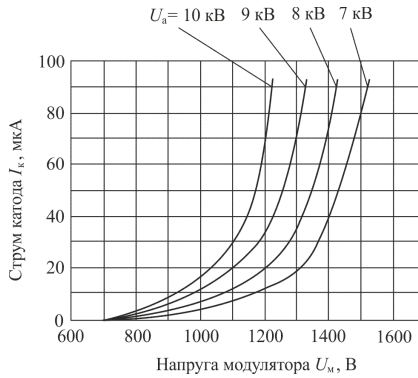
Автоемісійний катод повинен мати наступні властивості:

- низьку поверхневу рухливість за високого електричного поля та високої густини струму;
- хімічну активність по відношенню до атомів і молекул залишкових газів у вакуумному приладі;
- низьку роботу виходу;
- високу електро- і теплопровідність, високу температуру плавлення;
- забезпечувати стабільний емісійний струм у вакуумі  $\sim 0,133 \cdot 10^{-3}$  Па .

Сукупності вказаних властивостей задовольняє автоемісійний катод на основі пучка поліакрилонітрільних вуглецевих волокон. Термін служби такого катода на основі пучка вуглецевих волокон складає  $7,5 \cdot 10^3$  год . при струмі 50 мкА .

Для виготовлення катодолюмінесцентних ламп використовуються «низькотемпературне» ( $\sim 1450^\circ\text{C}$ ) поліакрилонітрильне (ПАН) вуглецеве волокно марки ЛУ-П діаметром 7 мкм, що пройшло додаткову температурну обробку при  $1800\text{...}1950^\circ\text{C}$ .

Обволікання пучка вуглецевих волокон скляною оболонкою дозволяє виготовляти катоди з пучком волокон, зосереджених та орієнтованих уздовж осі електронного прожектора за відсутності механічних навантажень на них. Крім того, цей прийом дозволяє також підвищити вібраційну стійкість автоелектронного катода. В подальшому нарізаються пучки волокон необхідної довжини, від скла звільняються емітуюча частина волокна і частина волокна для створення контакту на катодний вивід приладу. Катодолюмінесцентна лампа являє собою тріод: катод, керуючий електродом модулятор і катодолюмінесцентний анод. Модулятор використовується для керування струмом автоелектронної емісії з катода. Відстань між катодом і модулятором істотно менша за відстань між катодом і анодом, тому струм катода керується напругою модуляції ( $< 1,5\text{ кВ}$ ), яка значно менша анодної напруги ( $U_a = 10\text{ кВ}$ ).



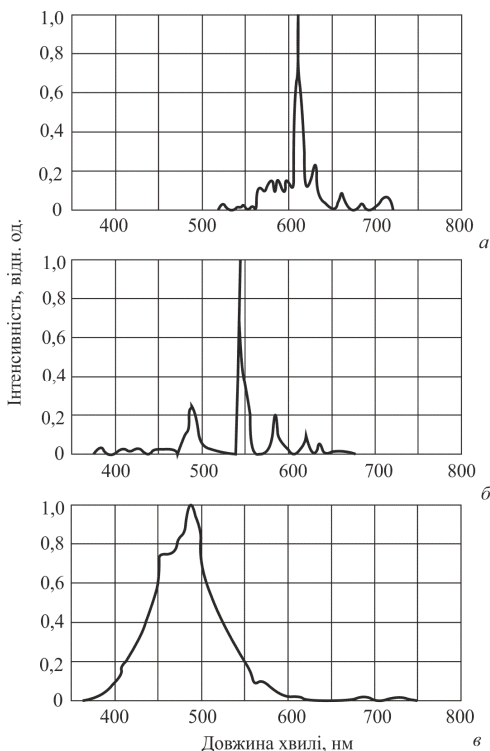
**Рис. 6.6.** Типові вольт-амперні характеристики катодолюмінесцентних ламп [2]

Типові вольт-амперні характеристики розроблених тріодних пальчикових ламп із автоемісійним катодом наведені на рис. 6.6. На цьому ж рисунку наведені залежності автоемісійного струму



катода  $I_k$  від напруги на керуючому електроді  $U_m$  за фіксованої напруги на аноді  $U_a$ : 7; 8; 9 і 10 кВ.

Спектри випромінювання ламп червоного, зеленого і синього кольорів зображено на рис. 6.7.



**Рис. 6.7.** Спектри випромінювання ламп різних кольорів: *a* – червоного; *б* – зеленого; *в* – синього [2]

Катодолюмінесцентні джерела світла дозволяють отримати випромінювання видимого діапазону, спектральний склад якого сприятливий для сприйняття людиною і не викликає такого стомлення очей, як більшість відомих джерел. У катодолюмінесцентному випромінювачі відсутнє несприятливе і шкідливе ІЧ та УФ випромінювання. Катодолюмінесцентні лампи з автокатодом не містять отруйних матеріалів і газів, шкідливих для здоров'я людини.

Для таких джерел світла не існує проблеми виробництва і утилізації, пов'язаної із забрудненням навколишнього середовища, як, наприклад, для люмінесцентних ламп, що містять пари ртуті.

Катодолюмінесцентні джерела світла застосовуються у складі:

- освітлювальних ламп;
- елементів підсвічування РК-дисплеїв;
- плоских автоемісійних екранів;
- великих відеоекранів колективного користування;
- світлофорів, semaфорів, джерел резервного освітлення;
- сигналів порятунку на воді та в горах;
- будь-яких джерел світла високої яскравості з можливістю підбору спектру випромінювання.

**Катодолюмісцентні дисплеї з автоелектронними емітерами.** Робота катодолюмінесцентних дисплеїв ґрунтується на явищі автоелектронної емісії – *польовій емісії електронів*, що виникає на межі провідного матеріалу (катода), наприклад металу, і вакууму за великої різниці потенціалів між катодом і витягаючим електродом (gate -затвором).

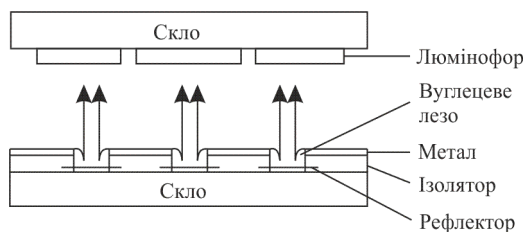
Відомі два основні варіанти холодних катодів:

- *катод типу вістря* (катод Спіндта), що являє собою сформовану на провідній підкладинці систему, яка складається з тонкого вістря (кремнієвого або молібденового) діаметром менше 1 мкм і витягуючого електрода, розташованого на відстані декількох десятих часток мікрометра від вістря;
- *катод типу лева* – плівковий електрод, по обидва боки якого сформовані витягаючі електроди. Електрони випускає край плівки, подібний до лева бритви.

Перший дисплей, який здатний відтворювати ТВ-зображення, було розроблено на початку 1990-х рр. у лабораторії LETI (Франція). Він був виконаний на основі катодів Спіндта. Ця технологія отримала розвиток у роботах компанії PixTech (Тайвань), Futaba Corporation of America, Samsung. Підсумок цих робіт – кольорові дисплеї з діагоналлю до 15 см, розміром пікселя до 0,3 мм і яскравістю до декількох сотень кандел на квадратний метр. Основна

задача при створенні автокатодів на вістрях – зниження високої вартості технології формування вістря субмікронних розмірів. Це стимулювало дослідження інших структур та придатних для отримання автоемісії, у тому числі плівкових вуглецевих структур, структур на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

На рис. 6.8 наведено структуру дисплея з планарно-торцевим катодом.



**Рис. 6.8.** Будова дисплея з планарно-торцевим катодом [2]

До переваг катодолюмінесцентних дисплеїв з автоелектронними емітерами можна віднести:

- ❖ виготовлення за планарною технологією, подібною до технології друкованих мікросхем;
- ❖ відсутність операції фотолітографії, що потребує застосування дорогого устаткування з надзвичайно високою роздільною здатністю;
- ❖ можливість використання в якості підкладки будь-якого відповідного матеріалу;
- ❖ низьковольтне управління;
- ❖ мінімальне руйнування катода при бомбардуванні іонами краю катода;
- ❖ високу стабільність роботи завдяки надзвичайно малій відстані між емітером і витягаючим електродом.

На основі такої структури емітера виготовлені кольорові дисплеї з розрідженням  $64(\text{RGB}) \times 64$ , яскравістю  $300 \text{ кд/м}^2$  і високою рівномірністю світіння.

Перспективи промислового випуску катодолюмінесцентних дисплеїв пов'язані з використанням нових матеріалів, зокрема, на-

нотрубок. Дослідження виявили вельми багатообіцяючі механічні та електричні характеристики вуглецевих нанотрубок. Згідно з теоретичними розрахунками основні переваги дисплеїв на основі ВНТ – висока якість зображення і низька вартість. Однак створення електронних приладів із використанням вуглецевих нанотрубок, особливо дисплеїв та активних компонентів, – задача далеко не проста.

Традиційний метод вирощування нанотрубок хімічним осадженням з парової фази (CVD) за температури 800...1200 °С не дозволяє використовувати в якості підкладок скляні плати. Щоб ВНТ можна було наносити на скляну підкладку, необхідно отримувати їх низькотемпературними методами. Крім того, при виготовленні дисплея вуглецеві нанотрубки мають розташовуватися на підкладчинці рівномірно, інакше око може вловити різницю в яскравості світіння сусідніх елементів.

Розроблено низькотемпературну технологію виготовлення нововипромінювальних дисплеїв (Nano Emissive Display – NED) шляхом безпосереднього вирощування CNT-структур із використанням матеріалу, здатного до самоформування на скляній підкладці частинок надзвичайно малих розмірів (діаметром 3 нм). В атмосфері вуглеводнів за температури 500 °С частинки проявляють себе як каталізатори, сприяючи росту ВНТ діаметром 3 нм.

За рахунок розміщення на скляній підкладчинці ВНТ із заданими розмірами і проміжками можна створювати плоскі дисплеї з високою якістю відтворення зображення, оптимізованими яскравістю, чистою світлою і розрізненням. До переваг таких дисплеїв відносять також досить низьке енергоспоживання і термін служби до 30000 год. (2000 год. для плоских газорозрядних пристроїв) при вартості дисплея з екраном близько 100 см до 400 доларів.

У 2005 р. Motorola Labs анонсувала створення повнокольорової п'ятидюймової (12,5 см) NED-секції з розрізненням 1280 × 720 елементів зображення. Товщина панелі, в якій використовуються люмінофори стандартних електронно-променевоїх трубок, складає всього 3,3 мм. За характеристиками (час спрацьовування, кут

огляду, діапазон робочої температури) NED порівнянний або навіть перевершує ЕПТ.

Компанія ISE Electronics розробила ВНТ-панель з діагоналлю 100 см. Нанотрубки наносили на катодну пластину методом друку. За наявності витягуючого електрода однорідність люмінесценції стала вищою. Щільність пікселів  $2,54 \times 7,62$  мм або  $3$  (RGB)  $\times 2,54$  мм, розрізнення –  $342 \times 204$  пікселів. Яскравість зеленого випромінювання при напрузі анода 5 кВ складала  $10^5$  кд/м<sup>2</sup>. При зменшенні товщини пластини до 20 мкм керуючу напругу вдається понизити до 100 В. Фахівці Університету КенгХі і Дослідницького інституту електроніки і засобів зв'язку Кореї розробили матричний дисплей (AMFED) з діагоналлю близько 10 см на основі ВНТ і тонко-плівкових польових транзисторів (ТПТ) на аморфному кремнії (*a*-Si TFT). Елемент зображення формують високовольтний *a*-Si TFT і нанесені методом друку ВНТ- емітери. Розрізнення панелі  $136 \times 160$  пікселів. Із застосуванням керуючих тонкоплівкових транзисторів підвищилася однорідність струму емісії. Високі характеристики панелі були отримані при напрузі збудження менше 15 В. Зниження енергоспоживання – ще одна перевага AMFED.

Запропоновано також технології виготовлення трьох видів дисплеїв:

- ❖ планарних, в яких ВНТ і люмінофор наносяться на електроди, сформовані в одній площині пластини;

- ❖ з навісними катодами з *W* - подібного дроту діаметром 17 мкм, на який методом катафорезу наносилися ВНТ. Такі панелі виготовлялися на базі серійних люмінесцентних індикаторів, в яких оксидні катода замінялися нанотрубками;

- ❖ матричних екранів діодного типу вакуумно-люмінесцентних приладів, на анодні (з люмінофором) і катодні (з ВНТ) плати яких нанесені електроди ( $\text{In}_2\text{O}_3$  або Al). При цьому електроди анодної і катодної плат перпендикулярні.

Основні проблеми при створенні серійних дисплеїв – отримання рівномірного світіння пікселів і мінімізація процесів деградації автоемісійних катодів при експлуатації.

Автоемісійні дисплеї за фізичними і технічними властивостями, можливостями та областям застосування – найцікавіший тип пристроїв відображення інформації. У даний час багато фірм намагаються створити дисплеї з поверхневою емісією електронів (Surface conduction Electron-emitter Display – SED).

Вперше ефект поверхневої емісії електронів був виявлений в 1963 р. вченими Інституту фізики АН УРСР. Ефект полягає у тому, що при проходженні електричного струму через тонкі металеві структури товщиною кілька десятків нанометрів (для золота 48 нм) виникає емісійний струм, зумовлений тим, що частина електронів, які переносять заряд між металевими острівцями у плівці, має нормальну до поверхні плівки компоненту швидкості. При напорошенні окису барію на тонкий шар золота провідність шару і струм емісії зростають. Емісія диспергованих золотих плівок починається при напруженості електричного поля  $4 \cdot 10^3 \dots 4 \cdot 10^4$  В/см. Струм емісії при напруженості 12 кВ/см складає  $0,35 \dots 0,4$  А/см<sup>2</sup>. Структура (розміри острівців і заряду між ними) впливає на емісійні параметри системи. Так, для емітуючої області 8 мкм оптимальні розміри острівців і проміжки між ними складають близько 10 нм.

SED характеризуються високою яскравістю зображення і низькою споживаною потужністю (у три рази нижчою за потужність плазмових дисплеїв і у два рази нижчою за потужність кінескопів). Ці мініатюрні дисплеї (товщина їх екрану – порядку сантиметра) забезпечують високу швидкодію, хороший контраст і високий рівень градації тонів. За яскравістю і кольоропередачею SED і плазмові дисплеї близькі, а за рівнем чорного SED перевищують більшість плазмових дисплеїв. Яскравість рідкокристалічних дисплеїв трохи вища, однак SED значно перевищують їх за швидкодією. У плазмових і рідкокристалічних дисплеях детальність відтворення рухомого зображення не поступається детальності відтворення статичної картини. У SED всі рухомі зображення залишаються чіткими і зрозумілими. За довговічністю SED можна порівняти з електронно-променевою трубкою (зниження яскравості на 50% за 30000 год.).

### §6.6. Лінійне оптичне поглинання композитних матеріалів на основі одностінних вуглецевих нанотрубок

Спектроскопія лінійного оптичного поглинання світла є зручним методом визначення таких параметрів ОБНТ, як діаметр і розподіл за діаметрами, концентрація нанотрубок у зразку, коефіцієнт оптичного пропускання зразка та основні смуги його поглинання, які визначають робочий діапазон елементів на основі ОБНТ. Також цей метод дозволяє оцінити ступінь чистоти матеріалу та агрегованості нанотрубок у пучки [179, 180].

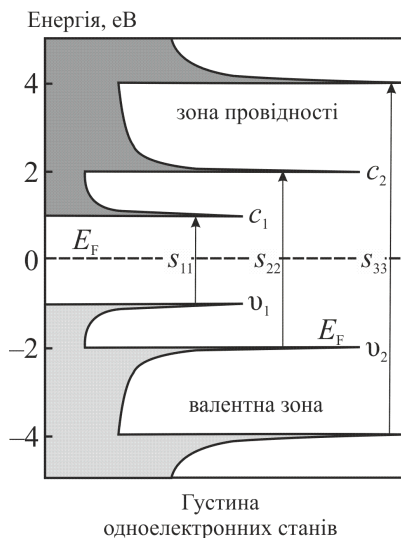
Спектр оптичного поглинання окремо взятої одностінної вуглецевої нанотрубки являє собою набір вузьких максимумів, які відповідають переходам між сингулярностями Ван Хова у густині одноелектронних станів в ОБНТ, що лежать по різні боки від рівня Фермі. Схему оптичних переходів зображено на рис. 6.9.

Геометричні параметри нанотрубки (діаметр і хіральність) повністю визначають енергетичний стан сингулярностей Ван Хова. У випадку, коли в зразку наявні нанотрубки різних геометрій, спектр поглинання зразка являтиме собою суперпозицію всіх можливих енергетичних переходів для всіх наявних у зразку нанотрубок. Набір вузьких максимумів перетворюється на їх суперпозицію. В результаті спектрі це виражатиметься у появі широких смуг, що відповідають переходам між першими, другими та іншими сингулярностями Ван Хова у густині одноелектронних станів.

На рис. 6.10 наведено типовий спектр оптичного поглинання світла в суспензії ОБНТ, синтезованих методом дугового розряду. Цей спектр був отриманий для ОБНТ, суспендованих в 1%-ому розчині додецилсульфату натрію (SDBS) у важкій воді ( $D_2O$ ).

На графіку позначені добре помітні широкі смуги  $E_{11s}$ ,  $E_{22s}$  і  $E_{11m}$ , що є суперпозицією оптичних переходів між першими і другими сингулярностями Ван Хова у напівпровідникових нанотрубках і першими у металевих нанотрубках, відповідно. Для ОБНТ, синтезованих методом дугового розряду, діаметри нанотрубок лежать у межах 10-16 Å, тому основний інтерес представляє спектральний діапазон, в якому добре виражені переходи, що відповідають оптичному поглинанню світла. Для таких діаметрів деякі переходи

не перекриваються між собою і добре розрізніми: так, перехід  $E_{11}^{\text{напівпровід}}$  розташований в області 1500-1850 нм,  $E_{22}^{\text{напівпровід}}$  – в області 830-1060 нм,  $E_{11}^{\text{мет}}$  – в області 600-720 нм. Якщо суспензія ОВНТ приготувана не у важкій воді (оксид дейтерію), а у звичайній ( $\text{H}_2\text{O}$ ), то у діапазоні 1400 – 2000 нм спостерігається сильне поглинання, викликане поглинанням молекул води. Для молекул оксиду дейтерію ця смуга зміщена в ІЧ-область, що дозволяє проводити вимірювання у діапазоні до 1850 нм .

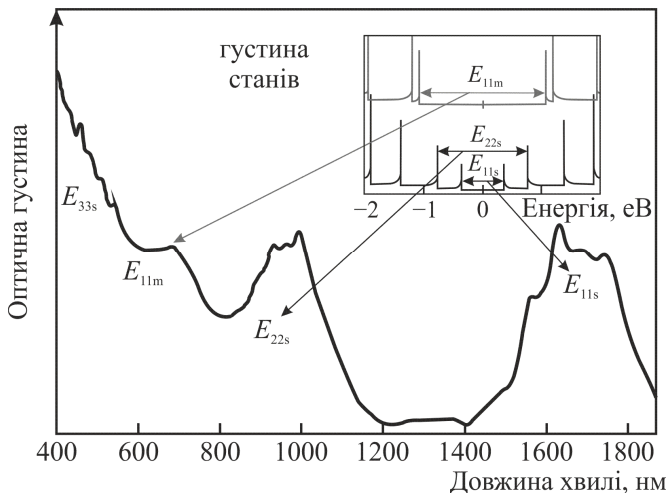


**Рис. 6.9.** Схема оптичних переходів в одностінних вуглецевих нанотрубках:  $E_F$  – рівень Фермі,  $s_{ii}$  – оптичні переходи для напівпровідникових трубок [180]

Залежно від вихідної концентрації нанотрубок, типу і концентрації поверхнево-активної речовини, використаної при диспергуванні, умов впливу ультразвукової (УЗ) обробки і центрифугування можна домогтися різної концентрації нанотрубок у плівці і, відповідно, різної величини поглинання. Однак, найпростіший метод отримання необхідної величини поглинання – це зміна об'єму суспензії, що використовується для створення плівки (нелінійно-



оптичного елемента). При цьому поглинання змінюється пропорційно товщині плівки, тобто пропорційно вихідному об'єму суспензії ОВНТ.

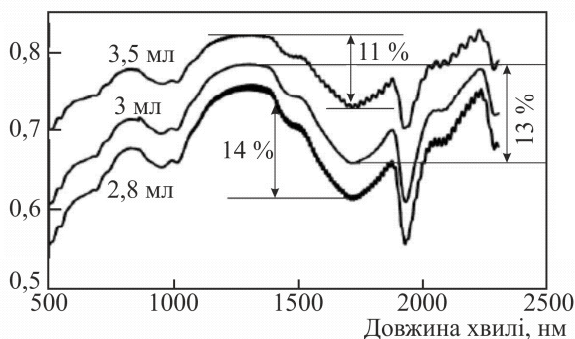


**Рис. 6.10.** Спектр оптичного поглинання світла в суспензії одностінних вуглецевих нанотрубок, синтезованих методом дугового розряду.  $E_{11s}$  і  $E_{11m}$  – оптичні переходи для напівпровідникових і металевих нанотрубок, відповідно [180]

На рис. 6.11 зображено спектри оптичного пропускання зразків плівок, отриманих при висушуванні суспензій ОВНТ об'ємом 2,8, 3 і 3,5 мл у чашках Петрі діаметром 4 см. Суспензії були отримані при вихідному вмісті ОВНТ 1 мг / мл у водному 1% -ому розчині карбоксиметилцелюлози (КМЦ). Після центрифугування верхня фракція змішувалася з 4% -ним водним розчином КМЦ в пропорції 1:3.

Важливим параметром є оптичні втрати на першому напівпровідниковому переході ОВНТ в плівці. Для найбільш ефективної роботи нелінійно-оптичного елемента в якості насичуваного поглинача робочу довжину хвилі лазера слід підбирати саме у цьому спектральному діапазоні.

Коефіцієнт пропускання, від. од.

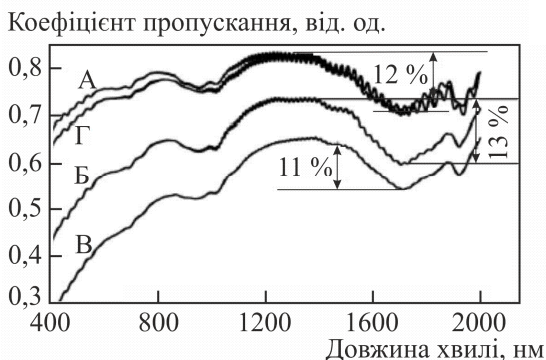


**Рис. 6.11.** Спектри оптичного пропускання плівки на основі КМЦ і ОВНТ, отриманих з суспензій різного об'єму (2,8, 3 і 3,5 мл) [180]

Зі спектрів пропускання, наведених на рис. 6.10, видно, що величини оптичних втрат на першому переході складають від 11 до 14% для різних зразків. Інша серія зразків плівки була отримана при використанні однакового початкового об'єму суспензій (2 мл), але вихідні концентрації ОВНТ і ПАР були різні.

На рис. 6.12 приведені спектри пропускання чотирьох зразків з цієї серії, отриманих при зміні концентрації ОВНТ і вихідної концентрації КМЦ (до обробки УЗ і центрифугування). Зразок А був отриманий при концентрації ОВНТ  $K_{\text{ОВНТ}} = 1$  мг/мл і концентрації КМЦ  $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$ , зразок Б — при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1$  мг/мл і  $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$ , зразок В — при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1,5$  мг/мл і  $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$ , зразок Г — при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1,5$  мг/мл і  $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$ . Видно, що вміст ОВНТ у кінцевих плівках однаковий для зразків А і Г. При цьому втрати за рахунок розсіювання світла у плівці і поглинання вуглецевих домішок у цих зразках мінімальні. Тому, у подальшому пропонується використовувати робочі концентрації ОВНТ і КМЦ, при яких було отримано зразок А. Вибір нелінійно-оптичного елемента в якості насичувача поглинач повинен враховувати робочий діапазон лазера. Дані плівки найкраще підходять для роботи в лазерах з довжиною хвилі генерації у ближній ІЧ-області. Лазерна довжина хвилі повинна

потрапляти в область поглинання першого напівпровідникового переходу, тобто переходу між першими сингулярностями Ван Хофа у густині одноелектронних станів напівпровідникових нанотрубок, які перебувають у матеріалі.



**Рис. 6.12.** Спектри оптичного пропускання плівок. Зразок А був отриманий при початковій концентрації ОВНТ  $K_{\text{ОВНТ}} = 1 \text{ мг/мл}$ , концентрації КМЦ  $K_{\text{КМЦ}} = 1 \%$ , зразок Б – при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1 \text{ мг/мл}$ ,  $K_{\text{КМЦ}} = 1,5 \%$ , зразок В – при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1,5 \text{ мг/мл}$ ,  $K_{\text{КМЦ}} = 1,5 \%$ , зразок Г – при  $K_{\text{ОВНТ}} = 1,5 \text{ мг/мл}$ ,  $K_{\text{КМЦ}} = 1 \%$  [180]

### §6.7. Нелінійно-оптичні характеристики насичуваних поглиначів на основі одностінних вуглецевих нанотрубок

Для дослідження нелінійно-оптичних характеристик середовищ на основі ОВНТ, що використовуються як насичувані поглиначі, застосовувалися два підходи: спектроскопія накачування-зондування (pump-probe spectroscopy) [179] і методика вимірювання методом  $z$ -сканування ( $z$ -scan) [180].

При дослідженнях методом спектроскопії накачування – зондування зразок опромінюється двома імпульсами: сигнал і накачування. Затримка між імпульсами змінюється при поглинанні. За поглинанням та відбиванням сигнального імпульсу можна визначити динаміку його згасання і оцінити швидкодію наси-

чування поглинача. Для ОВНТ існують два характерних часи згасання:  $\approx 100 - 300$  фс і  $\approx 1 - 10$  пс [181], що визначають внески різних механізмів релаксації [179]. У синтезованих в [181] зразках було досліджено часи релаксації, які склали 280 фс і 10 пс, відповідно.

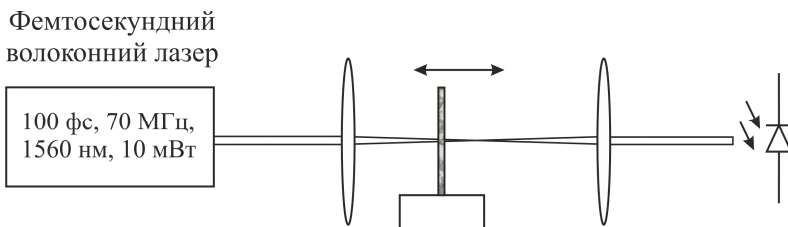
Методика  $z$ -сканування дозволяє визначати коефіцієнт нелінійно-оптичного поглинання матеріалу. В експерименті на зразок падає сфокусований лазерний промінь, який має гаусів поперечний профіль. При переміщенні зразка уздовж оптичної осі інтенсивність світла  $I_0$  на зразку змінюється, проходячи через максимальне значення у точці фокусу:

$$I_0 = \frac{E_{\text{імп}}}{\pi R_0^2 \tau}, \quad (6.1)$$

де  $R_0$  – радіус перетяжки гаусового пучка,  $E_{\text{імп}}$  – енергія імпульсу,  $\tau$  – тривалість імпульсу.

Величина пропускання зразка вимірюється у залежності від інтенсивності падаючого випромінювання: в разі його зростання спостерігається нелінійний ефект просвітлення, а в разі його зменшення – ефект нелінійного поглинання. Для середовищ на основі ОВНТ спостерігається нелінійний ефект просвітлення з можливим збільшенням значення пропускання до 20%.

Схема для реалізації  $z$ -сканування наведена на рис. 6.13. У цих вимірюваннях джерелом випромінювання виступав фемтосекундний волоконний  $\text{Er}^{3+}$ -лазер (Авеста-Проект, EFO-150, тривалість імпульсів 100 фс, частота проходження 70 МГц, середня потужність 10 мВт). Пучок випромінювання фокусувався за допомогою лінзи з фокусною відстанню 20 мм. Випромінювання, що пройшло крізь зразок знову колімувалося у паралельний пучок за допомогою лінзи з фокусною відстанню 30 мм і реєструвалося широкоапертурним германієвим фотодіодом.



**Рис. 6.13.** Схема установки для вимірювання насичуваного поглинання методом z-сканування [180]



**Рис. 6.14.** Коефіцієнт пропускання зразка ОВНТ в залежності від його положення щодо перетяжки лазерного пучка при вимірюванні методом z-сканування [180]

Дослідження насичуваного поглинання проводилися в області довжин хвиль, на яких ОВНТ добре поглинають. Дані значення довжин хвиль визначалися попередньо за допомогою спектроскопії оптичного поглинання світла. За положенням піків поглинання ОВНТ в суспензіях можливе визначення значень енергії електронних переходів нанотрбок. Досліджуваний зразок поміщався в перетяжку лазерного пучка. При цьому поверхня зразка була перпендикулярною осі  $z$  (рис. 6.14), що збігається з напрямком поширення лазерного пучка. Зразок переміщувався уздовж осі  $z$ . При цьому густина потужності пучка на зразку змінювалася. Результат вимірювання показаний на графіку залежності коефіцієнта пропускання від величини зсуву відносно перетяжки лазерного пучка. Ко-

ефіцієнт пропускання склав 78% за низької інтенсивності лазерного пучка і 80,7 % за максимальної інтенсивності. Отже, у перетяжці пучка коефіцієнт оптичного пропускання збільшився на 2,7 % за рахунок ефекту насичення поглинання. На рис. 6.14 пунктирною лінією наведено графік теоретичної залежності без урахування френелівських втрат на відбивання (близько 10 %).

### §6.8. Лінійна оптична спектроскопія графена

**Резонансне комбінаційне розсіювання світла у графені.** Відомо, що унікальні властивості графена зумовлені його зонною структурою. Завдяки своїм оптичним властивостям графен можна ідентифікувати за допомогою спектроскопії оптичного поглинання світла і спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) (рис. 6.15). Завдяки лінійній дисперсійній залежності енергії електронів поблизу точок  $K$  і  $K'$  зони Бриллюена ефект комбінаційного розсіювання світла носить резонансний характер за будь-якої енергії оптичного збудження [182-189] і є інформативним для діагностики графенових зразків.

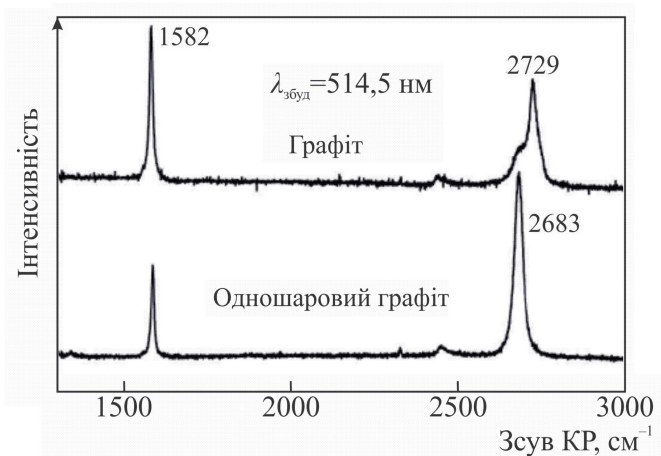
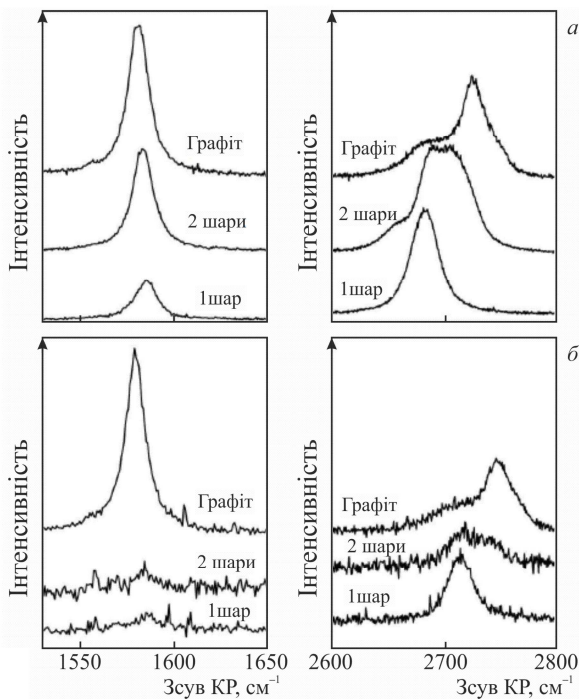


Рис. 6.15. Характерні спектри КР у графіті і графені [180]

На рис. 6.15 наведено спектри комбінаційного розсіювання світла у графені і у графіті при збудженні КР світлом із довжиною хвилі 514,5 нм. Спектри КРС графена і графіту мають дві найбільш яскраво виражені смуги: смуга  $G$  при  $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$  і смуга  $2D$  при  $\sim 2729 \text{ см}^{-1}$ . Поява смуги  $G$  зумовлена розсіюванням на двічі виродженій «тангенціальній» моді, що спостерігається у центрі зони Бриллюена. Смуга  $2D$  відноситься до двофононного КР, у якому беруть участь не лише фонони у центрі зони Бриллюена. Оскільки фонони на межі зони Бриллюена (з великим хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ ) не задовольняють фундаментальним правилами відбору в КР, то вони не виявляються і у спектрах КР першого порядку ідеального (бездефектного) графіту. Такі фонони мають комбінаційний пік  $D$  з частотою  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  і спостерігаються у розупорядкованому графіті. Рисунок 6.15 демонструє істотну зміну форми інтенсивності  $2D$ -піку у спектрі КР графена у порівнянні з відповідним піком в об'ємному графіті.

$2D$ -пік в об'ємному графіті складається з двох компонент, інтенсивності яких складають близько  $1/4$  і  $1/2$  інтенсивності піку  $G$ , відповідно. Окремий гострий  $2D$ -пік у графені приблизно у 4 рази інтенсивніший за пік  $G$ . На рис. 6.16 показана  $2D$ -смуга для двох шарів графена при двох різних довжинах хвиль збудження. Зі спектрів видно, що двошаровий графен має ширшу і переміщену вище по частоті  $2D$ -смугу відносно тієї ж смуги у спектрі графена. Ця смуга також значно відрізняється від спектру об'ємного графіту. Вона має чотири компоненти. Для кожного числа шарів (до п'яти) форма  $2D$ -смуги є унікальною і може використовуватися для оцінки числа шарів [183, 187, 189]. Для числа шарів більше п'яти двофононний спектр КР графенового кластера фактично не відрізняється від спектру об'ємного графіту. Незалежну оцінку числа шарів можна зробити, наприклад, методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 6.17) [189].



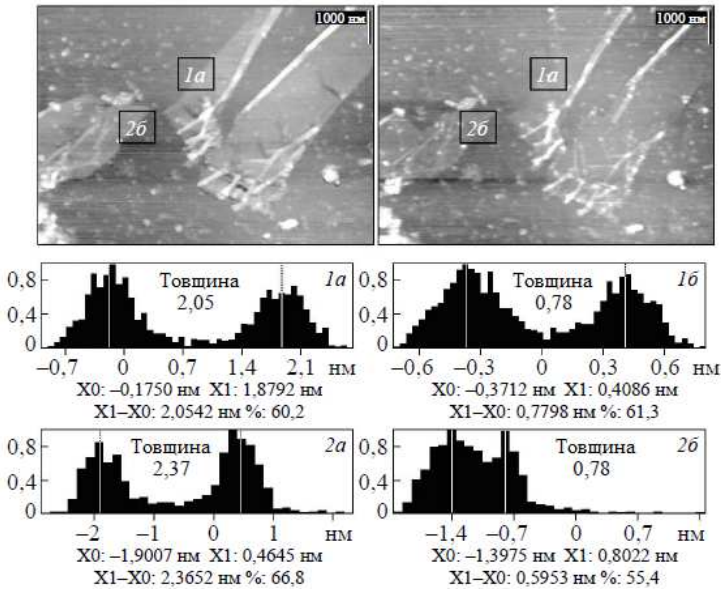
**Рис. 6.16.** Области G- і 2D-смуг в спектрах КР одно- і двошарового графену і графіту. Довжина хвилі збудження 514,5 (а) і 457 нм (б) [189]

Спектроскопія КР може ідентифікувати один, два або декілька (менше п'яти) графенових шарів. Ця особливість також пояснює, чому у попередніх експериментах нанографіт, що містить більше п'яти шарів, ідентифікувався як звичайний графіт. Цікаво, що швидко нашарований графіт має один 2D-пік у спектрі КР. Однак, його повна ширина на половині максимуму ( $50 \text{ см}^{-1}$ ) виявляється майже у 2 рази більшою, ніж ширина 2D-піку графена. Крім того, відбувається зсув цього піку на  $20 \text{ см}^{-1}$ . У спектрах КР швидко нашарованого графіту часто спостерігається D-пік першого порядку.

Отже, комбінаційне розсіювання світла є одним з найбільш інформативних спектроскопічних методів дослідження графену.



Спектри КР можуть використовуватися як для підтвердження наявності фази графену, так і для кількісної оцінки невеликої кількості шарів (до п'яти) у малошаровому графені.



**Рис. 6.17.** АСМ-зображення частинки, охарактеризованої за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання як одношаровий графен, отримане при скануванні «на відриві» (1) і після підвищення сили взаємодії зонда із зразком (2). Середня товщина спостережуваних частинок становила  $2,1 \pm 0,3$  нм (1) і  $0,7 \pm 0,2$  нм (2) [189]

**Оптичне поглинання світла в графені у широкому спектральному діапазоні.** Переходячи до розгляду оптичного поглинання світла у графені, слід зазначити, що спектроскопічні вимірювання, що ґрунтуються на ефекті поглинання світла, направлені не тільки на дослідження властивостей графену, скільки на діагностування зразків і наближене визначення їх структурних особливостей (проведення непрямої оцінки товщини графенових плівок) [190-194]. Візуальне спостереження найтонших одношарових зразків

неможливо. Однак розміщення графена на підкладці з  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{ZnSe}/\text{Si}$  або  $\text{ZrO}_2/\text{Si}$  з певною товщиною оксиду дозволяє збудити умови антивідбивання і побачити контрастне зображення кластера графена на тлі підкладки [190, 191]. Вимірювання спектрів релєївського відбивання також дозволяє отримати інформацію про товщину малошарового графена [192].

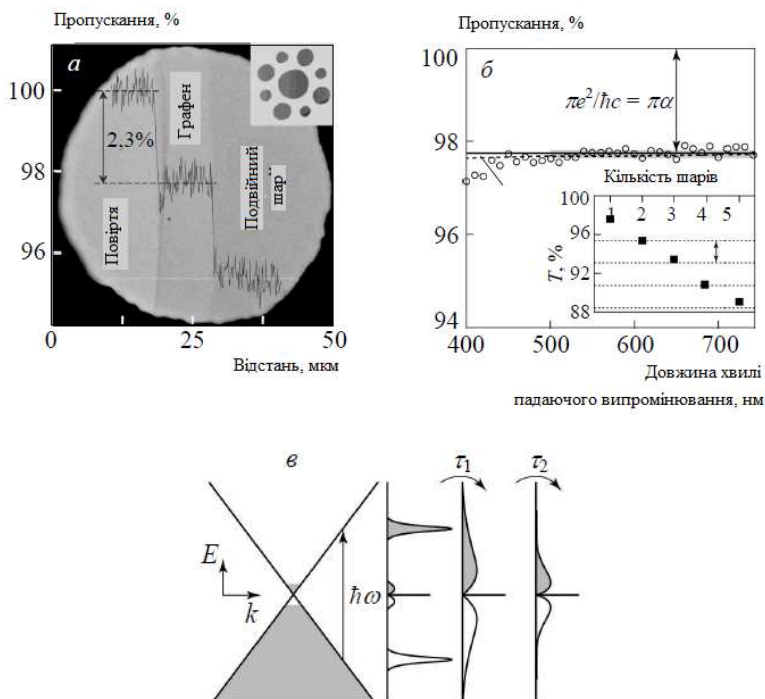


Рис. 6.18. (А) Зображення підвищеного зразка графена, що містить один і два шари. (Б) Спектр пропускання графена, теоретичні розрахунки та експериментальні дані. (В) Схема процесу релаксації електронів:  $\tau_1$  відповідає внутрішньозонній релаксації,  $\tau_2$  – міжзонній [193]

Оптичні властивості графена визначаються його зонною структурою. Оскільки у графена відсутня заборонена зона, а енергія електронів лінійно залежить від хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , графен

може поглинати світло з будь-якою енергією кванта. Оскільки електрони в графені поширюються з великими швидкостями, то їх взаємодія зі світлом описується універсальною постійною тонкої структури  $\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1/137$  і не залежить від інших матеріальних параметрів. В [193] було теоретично і експериментально показано, що коефіцієнт поглинання одного шару графену дорівнює  $\pi\alpha \approx 2,3\%$ . При збільшенні числа шарів графену пропорційно збільшується поглинання, тобто кожен доданий шар поглинає 2,3% інтенсивності падаючого випромінювання. Отже, знаючи коефіцієнт пропускання зразка, спектр поглинання дозволяє розрахувати кількість моноатомних шарів у досліджуваному зразку. На рис. 6.18, а, б наведені спектри оптичного пропускання одного і двох шарів графену [193].

### §6.9. Нелінійна оптична спектроскопія графену

**Насичуване поглинання світла в графені.** Графен має як лінійні, так і нелінійні оптичні властивості. Причиною появи останніх є висока нелінійна діелектрична сприйнятливість цього матеріалу. Нелінійна електрична поляризація, наведена при взаємодії з інтенсивним електромагнітним випромінюванням, записується у вигляді розкладання по напруженості електричного поля  $\mathcal{E}$ :

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_l + \mathcal{P}_{nl} = \epsilon \left( \chi^{(1)} \mathcal{E} + \chi^{(2)} \mathcal{E}^2 + \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 + \chi^{(4)} \mathcal{E}^4 + \dots \right). \quad (6.2)$$

Нелінійностями вищих порядків ( $\chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$ ) зумовлені ефекти насичення поглинання [195, 196], генерації гармонік [197-199] і оптичного змішування частот [198, 200-202], які також спостерігаються у графені.

Ефект насичення поглинання полягає у зміні оптичного поглинання матеріалу при збільшенні щільності потужності падаючого на нього світла. У більшості матеріалів цей ефект може спостерігатися лише при дуже високих інтенсивностях, близьких до порогу руйнування матеріалу. Такі значення інтенсивності, як правило, досягаються при взаємодії з ультракороткими лазерними імпульсами. При досить високій інтенсивності падаючого світла збудження

носіїв з основного стану у вищі енергетичні стани відбувається швидше, ніж зворотний процес релаксації ( у разі напівпровідників відбувається перехід електронів з валентної зони у зону провідності). В результаті відбувається заповнення верхніх рівнів, що призводить до насичення поглинання або збільшення пропускання матеріалу. Нелінійне поглинання прямо пов'язано з концентрацією порушених носіїв. При розгляді дворівневої системи нелінійне насичуване поглинання визначається як

$$\eta(N) = \frac{\eta_{\text{нас}}}{1 + N / N_{\text{нас}}} + \eta_0, \quad (6.3)$$

де  $\eta(N)$  – коефіцієнт поглинання,  $N$  – індукована концентрація носіїв (електронів і дірок),  $N_{\text{нас}}$  – насичена концентрація носіїв (концентрація, відповідна порогу насичення  $I_{\text{нас}}$ , при якій поглинання зменшується на 50%).

Для простоти концентрацію носіїв можна виразити через інтенсивність  $I$  як  $N = \alpha I \tau_{1,2} / \hbar \omega$ , де  $\omega$  – частота випромінювання,  $\tau$  – час релаксації, причому  $\tau_1$  відповідає внутрішньозонній релаксації, а  $\tau_2$  – міжзонній [203]. Завдяки лінійному закону дисперсії і відсутності забороненої зони у графені можливе поглинання кванта з будь якою енергією. При поглинанні короткого лазерного імпульсу з частотою  $\omega$  у зоні провідності і у валентній зоні створюється нерівноважний розподіл електронів і дірок, відповідно (рис.6.18, в). Центр розподілу відповідає енергії  $E = \pm \hbar \omega / 2$ . Відповідно до принципу Паулі два або більше електрона не можуть одночасно перебувати в одному енергетичному стані, тому поглинання графена зменшиться за час, відповідний часу електронної релаксації.

**Спектроскопія накачування – зондування у широкому спектральному діапазоні.** Інформативним підходом при вивченні ефекту насичення поглинання є фемтосекундна лазерна спектроскопія накачування-зондування. Даний метод дозволяє не лише виміряти величину порогу насичення, але й, у першу чергу, виявити механізми нелінійного поглинання. Використовуючи різні схеми

експерименту в дослідженнях за допомогою спектроскопії накачування-зондування і різні параметри збуджуючого випромінювання, можна в реальному часі спостерігати динаміку швидко протікаючих процесів релаксації носіїв після збудження фемтосекундним імпульсом. Фемтосекундне часове розрізнення даного методу дозволяє стежити за миттєвим розподілом збуджених електронів (дірок) і реєструвати процеси передачі енергії в електронній системі за рахунок електрон-електронної та електрон-фононної взаємодії. Отже, спектроскопія накачування-зондування дозволяє отримати повну картину надшвидких процесів, що забезпечують зміну поглинання матеріалів на основі графену при взаємодії з лазерним випромінюванням.

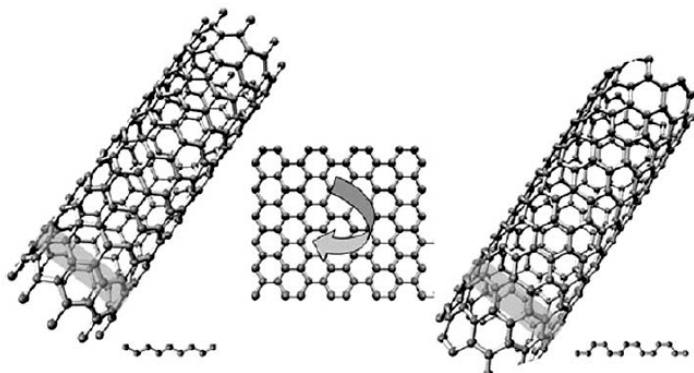
Описані властивості графену було досліджено в [204], зокрема, ефект насичення поглинання досліджений методом спектроскопії накачування-зондування і в подальшому був використаний для реалізації режиму самосинхронізації мод в лазерах для отримання ультракоротких імпульсів [205, 206].

### **§6.10. Перспективи застосування одностінних вуглецевих нанотрубок для створення лазерів**

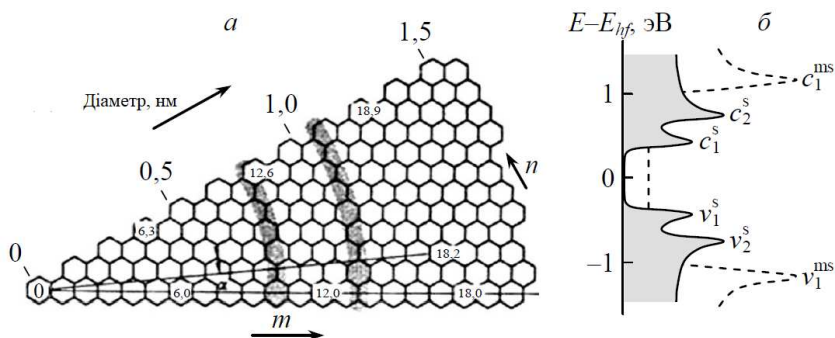
Електронні та оптичні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок повністю визначаються їх геометрією (рис. 6.19 і 6.20). Зокрема, нанотрубки володіють високою оптичною нелінійністю (на 2 порядки більшою, ніж у широко використовуваних кристалах KDP). У зв'язку з цим, були отримані багатообіцяючі результати з використання одностінних вуглецевих нанотрубок в якості насичуваних поглиначів для реалізації режиму самосинхронізації мод і формування надкоротких імпульсів у лазерах ближнього ІЧ-діапазону [207-211], з генерації в них оптичних гармонік і оптичного випрямлення світла за їх допомогою.

Виявлення і розвиток застосувань насичуваних поглиначів на основі одностінних вуглецевих нанотрубок є новою областю науки, яка інтенсивно розвивається. Перша згадка про застосування ОВНТ (у вигляді плівки, напиленої на скло) в якості насичуваного поглинача у волоконному (єрбієвому) лазері (рис. 6.21) з'явилася у 2003 р. [207]. У 2004-2008 роках з'явилися роботи з формування

рідких суспензій [208] і полімерних плівок [209, 210, 211-213] із розподіленими ОВНТ, які були успішно використані для реалізації режиму самосинхронізації мод у різних (об'ємних і волоконних) лазерах із робочими довжинами хвиль у спектральному діапазоні 1,0 – 2,0 мкм.

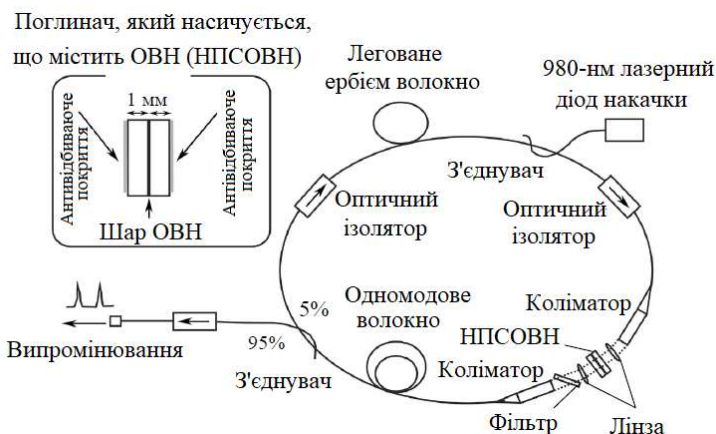


**Рис. 6.19.** Зображення та схема утворення одностінних вуглецевих нанотрубок різного типу [180]



**Рис. 6.20.** Можливі структури ОВНТ у залежності від діаметра і хіральності (а) та густина електронних станів для напівпровідникових (суцільна лінія) і металевих (штрихова лінія) ОВНТ (б) [180]

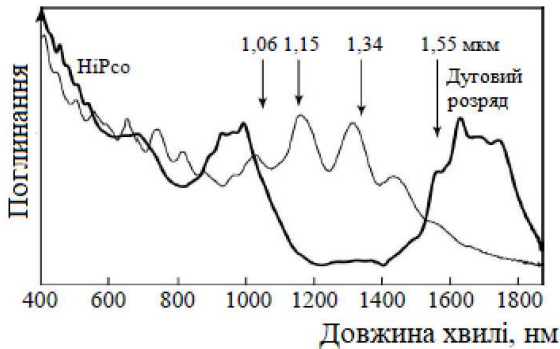
Робочий спектральний діапазон, який визначається геометрією нанотрубок, є однією з їх ключових характеристик (рис. 6.22). До недавнього часу нанотрубки, синтезовані різними методами (електрична дуга, лазерна абляція, розкладання газу CO при високому тиску (метод HiPco), хімічне газофазне осадження з метану або парів спирту) мали діаметри менше 2 нм. В останні роки була продемонстрована можливість використання одностінних вуглецевих нанотрубок в якості насичуваних поглиначів у лазерах, що працюють в спектральному діапазоні 0,80-1,93 нм (від титан-сапфірового лазера [214] до тулієвого волоконного лазера [210, 215]).



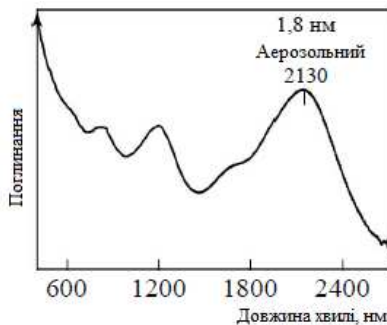
**Рис. 6.21.** Схема першого експерименту з використання одностінних вуглецевих нанотрубок в якості насичуваних поглиначів у кільцевому волоконному лазері [207]

Однак можливість реалізувати режим самосинхронізації мод і отримати субпікосекундні імпульси дуже важливо і в діапазоні 2,0-3,0 мкм для проведення оптичної діагностики атмосфери і для розширення класу лазерів, що працюють з поглиначами, які насичуються, заснованими на ОВНТ. Нещодавно розроблений аерозольний метод синтезу з використанням ферроцена в газі CO дозволяє отримувати великі нанотрубки з діаметрами до 2,5 нм, спектр поглинання яких перекидає діапазон до 3 мкм [215, 216] (рис. 6.23).

На даний час оптимізація параметрів насичуваних поглиначів для різних лазерів і створення об'ємних насичуваних поглиначів (з використанням волокон D-форми [217], пустотілих волокон, заповнених полімером з розподіленими нанотрубками [218] і дірчастих волокон з введеними нанотрубками (рис. 6.24)) [219] є важливими завданнями.



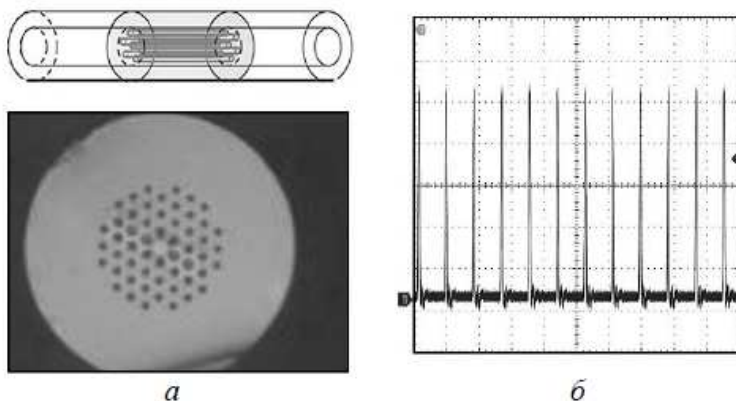
**Рис. 6.22.** Оптичні спектри поглинання одностінних вуглецевих нанотрубок, синтезованих різними методами (HiPco і дугового розряду) і робочі довжини хвиль твердотільних лазерів, в яких був реалізований режим самосинхронізації мод з нанотрубчастими поглиначами, які насичуються [180]



**Рис. 6.23.** Спектр поглинання одностінних вуглецевих нанотрубок, синтезованих аерозольним методом, що забезпечує розширення робочої спектральної області матеріалу в середній інфрачервоний діапазон [180]



Найбільш свіжим підходом у створенні нановуглецевих нелінійно-оптичних елементів для ближньої і середньої ІЧ-області є використання шарів графену [220-222]. Графен володіє всіма перевагами нанотрубок (високою оптичною нелінійністю і субпікосекундним часом релаксації електронних збуджень) і через лінійну дисперсію енергії електронів може використовуватися на будь-якій довжині хвилі. Нанотрубки ж найбільш ефективні при збудженні випромінюванням з довжинами хвиль, що збігаються з їх піками поглинання. Другим підходом є створення полімерного композиту, що містить кластери графену. Такі композити вже успішно застосовуються в якості насичуваних поглиначів для не надто потужних лазерів [223].



**Рис. 6.24.** Схема насичуваного поглинача у вигляді дірчастого волокна з осадженими на поверхні отворів одностінними вуглецевими нанотрубками (а) і вид щгу вихідних імпульсів, отриманого у волоконному Er-лазері в результаті реалізації режиму самосинхронізації мод з таким насичуваним поглиначем (б) [180]

Однак, для лазерів, що працюють у спектральному діапазоні 1–3 мкм, одностінні вуглецеві нанотрубки є кращим матеріалом. На даний час вже створені полімерні композити, що містять одностінні вуглецеві нанотрубки з високою променевою стійкістю і поліпшеними нелінійно-оптичними характеристиками для роботи у

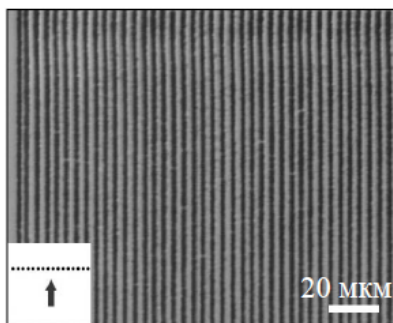
спектральному діапазоні 1,0–2,5 мкм, необхідному для розвитку оптичних комунікацій, лазерної хірургії, спектроскопії накачування-зондування, діагностики забруднень в атмосфері і багатьох інших застосувань.

### **§6.11. Практичне застосування провідних мікроструктур в об'ємі алмаза**

**Фотонні структури для ІЧ-діапазону.** Одна з перших робіт з формування провідних мікроструктур в об'ємі алмаза була присвячена створенню фотонного кристалу для ТГц-випромінювання [224]. З цією метою в алмазі була створена двовимірна квадратна ґратка з періодом 80 мкм, що складається з прямих графітизованих стрижнів діаметром близько 25 мкм. Подальше вдосконалення технології лазерного малювання в об'ємі алмаза дозволило зменшити діаметр провідного стрижня до 1 мкм [225] і поставило питання про створення більш короткохвильових фотонних структур. Принципова можливість формування алмазних фотонних структур для ІЧ-діапазону спектру була продемонстрована на прикладі простого двовимірного фотонного кристалу з періодом 4 мкм [226]. Графітизовані стрижні діаметром близько 1,8 мкм, створені за допомогою лазерного малювання ( $\lambda = 800$  нм,  $\tau = 1$  пс), утворювали квадратну ґратку, причому кількість рядів  $N$  у ґратці вздовж напрямку падіння тестуючого випромінювання (тобто «товщина» ґратки) варіювалася:  $N = 1, 2, 4$  і  $8$  (рис. 6.25). При спробах сформуванню структури, в яких відношення діаметра стрижня до періоду ґратки перевищувала б 0,5, по всій довжині стрижня виникали численні мікророзриви [225]. Збільшення кількості рядів у ґратці з  $N = 4$  до  $8$  призводила до видимого розтріскування алмазу навколо структури і, ймовірно, між стрижнями. Однак, встановити негативний вплив даного ефекту на фотонні властивості мікроструктури, встановити не вдалося.

Спектри пропускання всіх створених ґраток були виміряні в діапазоні  $\lambda = 1–14$  мкм для двох поляризацій падаючого випромінювання (ТМ і ТЕ). У зазначеному спектральному діапазоні алмаз

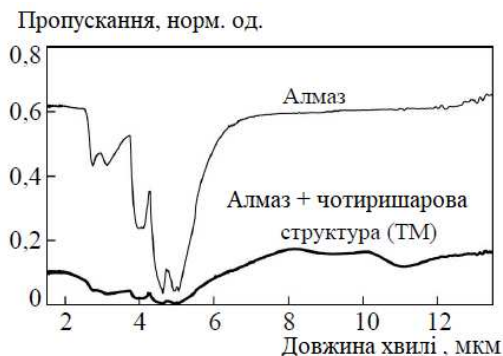
має інтенсивну смугу двофононного поглинання (рис. 6.26), що ускладнює виявлення трансформації спектра, зумовленої саме лазерною мікроструктурою алмазу. Дана проблема вирішувалася за допомогою процедури нормування експериментальних спектрів, в рамках якої на першому етапі спектр структурованої алмазної області нормувався на спектр вихідного алмазу. На другому етапі процедури нормування кожний спектр множився на якийсь постійний коефіцієнт так, щоб для ґраток різної товщини отримати приблизно однакове пропускання на краях досліджуваного спектрального діапазону. Зазначені коефіцієнти швидко зростають зі збільшенням товщини ґратки (рис. 6.27), щоб компенсувати відповідне зниження загальної прозорості ґраток.



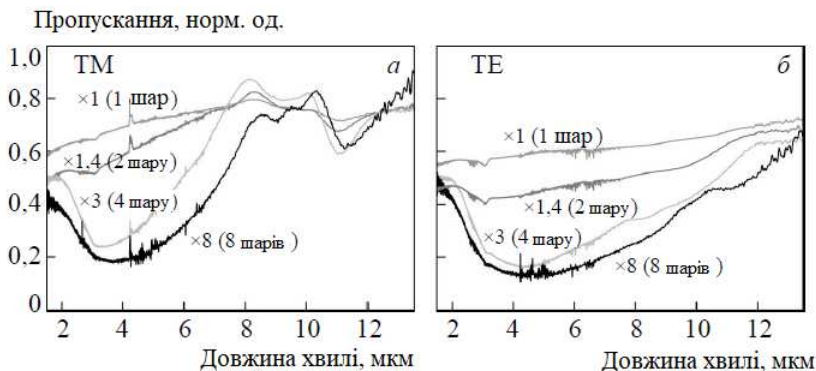
**Рис. 6.25.** Ґратка, утворена одним рядом стрижнів (оптичний мікроскоп) [226]

Глибина модуляції нормованих спектрів зростає зі збільшенням товщини ґратки, особливо при переході від  $N = 2$  до  $N = 4$ . Для ТМ-поляризованого тестуючого випромінювання характерне виникнення широкої асиметричної смуги поглинання з мінімумом пропускання близько 4 мкм і ще одного, більш вузького мінімуму при 11 мкм (див. рис. 6.27, *а*). Для ТЕ-поляризації спостерігається лише один широкий мінімум поблизу 4–5 мкм (рис. 6.27, *б*). Форма експериментальних спектрів добре корелює з результатами моделювання фотонних властивостей тестованих ґраток (рис. 6.28), проте абсолютні значення пропускання мікроструктур виявилися у

кілька разів меншими за розрахункові. Найбільш імовірною причиною здається невеликий бічний зсув стрижнів у кожному шарі через недостатню точність використаного мікропозиціонера.



**Рис. 6.26.** Спектр пропускання вихідного кристала алмазу і фотонної структури з  $N = 4$  [226]



**Рис. 6.27.** Нормовані спектри пропускання фотонних структур різної товщини для двох поляризацій падаючого випромінювання [226]

**Алмазні детектори з 3D-електродами.** Одним із застосувань лазерно-індукованих провідних мікроструктур в об'ємі алмаза, що привертає увагу багатьох дослідників [227-234], є удосконалення алмазних детекторів іонізуючого випромінювання. До переваг алмазу відносяться широка заборонена зона, висока радіаційна

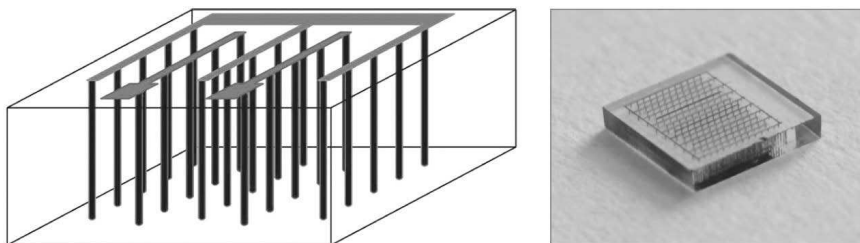
стійкість і теплопровідність, які забезпечують стабільну роботу при впливі надпотужних потоків високоенергетичних випромінювання і частинок. Велике значення мають також висока мобільність як електронів, так і дірок у поєднанні з високою напругою пробою. Перехід від планарних електродів, що напилюються на протилежні сторони алмазної пластини, до тривимірних графітізованих електродів (рис. 6.29), що складаються з безлічі заглиблених стрижнів, з'єднаних між собою в групи, дозволяє істотно зменшити відстань між електродами, зберігши іонізуючий об'єм алмазу. Це повинно забезпечити не тільки підвищення напруженості поля між електродами, дозволяючи знизити прикладену напругу, але і зменшити негативний вплив структурних дефектів, що неминуче виникають в матеріалі в процесі опромінення, і здатних захоплювати генеровані вільні електрони. Крім того, близько розташовані заглиблені електроди дозволяють використовувати для створення детекторів полікристалічні алмазні пластини великого діаметру (до 75 мм), незважаючи на те, що межі між кристалітами також є ефективними пастками електронів.



**Рис. 6.28.** Розрахункові спектри пропускання фотонної структури з  $N = 4$  [227]

Проведені за останні три роки експериментальні дослідження підтвердили очікуваний позитивний ефект від використання 3D-

графітизованих електродів. Для тестування детекторів використовувалися  $\beta$ -частинки, які генеруються джерелом  $^{90}\text{Sr}$  [229, 231-233], а також  $\alpha$ -частинки [228], високоенергетичні (15 кеВ) рентгенівські пучки [230] і нейтрони [234]. Було показано, що заглиблені електроди, створені за допомогою ультракоротких лазерних імпульсів (від 30 фс до 5 фс), забезпечують практично 100% збір генерованих вільних носіїв [229, 231, 232], коли прикладена напруга складає декілька вольт. При використанні планарних електродів на тому ж кристалі алмазу необхідно прикласти на порядок більші напруги для досягнення такого ж результату [229]. Цікаво, що електроди, створені за допомогою наносекундних імпульсів, демонструють помітно меншу (на 25–30 %) максимальну ефективність збирання заряду [229].



**Рис. 6.29.** Схема детектора з 3D-електродами (а) та приклад 8-канального алмазного детектора з наскрізними графітизованими електродами (б) [180]

Більша частина досліджуваних детекторів була виконана з монокристалів алмазу [228-232], однак деякі були реалізовані і на базі полікристалічного алмазу [233, 234]. В останньому випадку відзначалося значне (майже в 3 рази) зниження ефективності збору заряду для планарних електродів, а також для заглиблених електродів, що утворюють сітку, розмір вічка якої перевищував середній розмір кристалітів [233]. При зменшенні відстані між електродами спостерігався виразний ріст ефективності збору заряду, хоча 100% рівень ефективності, як у випадку монокристалів алмазу, не досягнуто. Було отримано експериментальне підтвердження того, що 3D-електроди дозволяють істотно зменшити поступове падіння

ефективності збору заряду в процесі експлуатації детектора через накопичення структурних дефектів [234]. Так, інтенсивне опромінення нейтронами (з енергією від 100 кеВ до 20 МеВ,  $\sim 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) детектора на базі полікристалічного алмазу призводило до 16-кратного зниження ефективності збирання заряду при використанні планарних електродів і лише до 4,5-кратного зниження для 3D-електродів.

## Глава 7. Оптична мікроскопія ближнього поля

Мікроскопія є сукупністю методів візуалізації та діагностики широкого класу об'єктів за допомогою різних фізичних інструментів. Якщо в якості останніх використовуються електромагнітні хвилі видимого діапазону, то маємо справу з *оптичною мікроскопією*. У випадку електронів і твердотільних зондів – із електронною та зондовою мікроскопією, відповідно. Залежно від діапазону довжин хвиль електромагнітного випромінювання розрізняють *світлову* мікроскопію (видимий діапазон  $\lambda = 400 - 750$  нм, *інфрачервоний* (ІЧ)  $\lambda = 750$  нм – 100 мкм і *терагерцовий* (субміліметровий діапазон)  $\lambda = 100 - 1000$  мкм). Видимий і ближній ІЧ діапазони спектра відіграють виключно важливу роль у оптичній мікроскопії, оскільки у цих діапазонах відбувається резонансна взаємодія світла з речовиною. Вказані діапазони широко використовуються у найрізноманітніших технологіях в електроніці, телекомунікаціях, медицині тощо.

### § 7.1. Принципи сучасної оптичної мікроскопії

Фізичні принципи методів оптичної мікроскопії ґрунтуються на чотирьох фундаментальних характеристиках електромагнітної хвилі

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \mathbf{n} \cos(\omega t + \varphi). \quad (7.1)$$

Амплітуда електромагнітної хвилі  $\mathbf{E}_0$  або її інтенсивність  $I \sim |\mathbf{E}_0|^2$  лежать в основі *світлопольної* і *темнопольної* мікроскопії [4, 235, 236]. Зміна фази хвилі  $\varphi$  використовується у *методі фазового контрасту* [235], частота  $\omega$  (колір) або довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 2\pi c / \omega$  ( $c$  – швидкість світла у вакуумі) – у *фотолюмінесцентній* мікроскопії [235, 236], напрямок поляризації  $\mathbf{n}$  (одичинний вектор) – у *поляризаційній* та *інтерференційній* мікроскопії [235]. Відзначимо, що стабільність або стійкість цих параметрів при керуванні (відбивання, заломлення тощо) світловими потоками за допомогою оптичних елементів зменшуються у наступній послідовності: частота, амплітуда, фаза і поляризація. Це означає, наприклад, що найскладніше «зберегти» поляризацію електромагнітного ви-



промінювання, тоді як його частота у найменшій мірі схильна до флуктуацій у часі і просторі. Сучасні оптичні мікроскопи, як правило, дозволяють проводити вимірювання і отримувати інформацію про об'єкт на основі усіх вищезазначених методів [235].

Основними характеристиками оптичного мікроскопа є просторова роздільна здатність і контраст. *Просторова роздільна здатність* визначається як мінімальна відстань між двома точками у площині зразка  $\Delta x$  (рис. 7.1) або у площині зображення, при якій головний дифракційний максимум зображення першої точки  $I(x)$  збігається з першим дифракційним мінімумом зображення другої точки (цю відстань називають *радіусом диска Ейрі*), тобто

$$\Delta x = 0,61 \frac{\lambda}{NA}, \quad (7.2)$$

де  $NA = \bar{n} \sin \varphi_{\max}$  – числова апертура;  $\bar{n}$  – показник заломлення;  $\varphi_{\max}$  – апертурний кут.

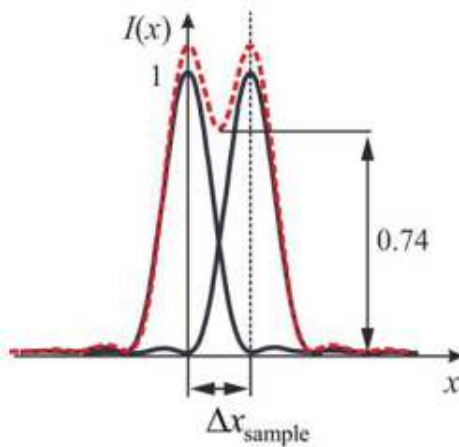
Покращити просторову роздільну здатність в оптичній мікроскопії можна трьома способами:

- 1) зменшити світлову довжину хвилі  $\lambda$ ;
- 2) збільшити показник заломлення середовища  $\bar{n}$ ;
- 3) зменшити фокусну відстань лінзи  $f$  або збільшити апертурний кут  $\varphi_{\max}$ .

В якості грубої оцінки граничного просторового розрізнення або *дифракційної границі Аббе* використовують величину  $\sim \lambda/2$ , хоча в дійсності, просторова роздільна здатність може бути на 20–30% менша за дифракційну границю. Відповідно до критерію Релея дві точки можна розрізнити, якщо інтенсивність між ними зменшується на 25% (рис. 7.1).

*Контраст зображення* – це відмінність яскравостей досліджуваного об'єкта  $I_s(x)$  та фону  $I_b(x)$ . Математично контраст визначається як

$$\eta = 2 \frac{|I_s - I_b|}{|I_s + I_b|}. \quad (7.3)$$



**Рис. 7.1.** Зображення двох спектральних ліній у площині зразка

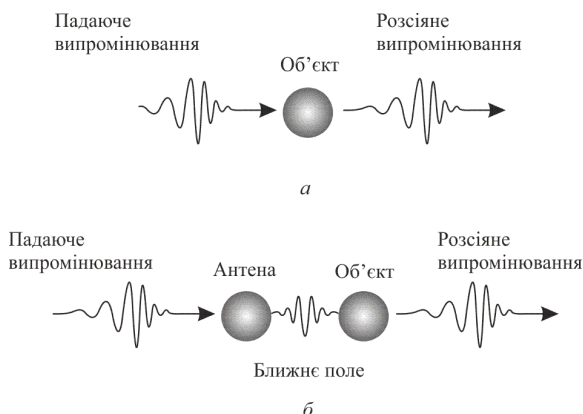
Якщо ця величина складає менше ніж 5%, то зображення неможливо відрізнити від фону, навіть якщо роздільна здатність мікроскопа дозволяє розрізнити деталі об'єкта. На контраст впливають як властивості об'єкта, що змінюють світловий потік у порівнянні з фоном, так і здатність мікроскопа детектувати незначні зміни у світлових потоках. Саме завдяки контрасту можна візуалізувати, наприклад, двовимірні кристалічні плівки (графен, сульфід молібдену, нітрид бору тощо) товщиною меншою за 1 нм ( $d < \lambda$ ) за допомогою звичайного оптичного мікроскопа, за умови, що їхні латеральні розміри набагато більші за довжину хвилі світла.

### § 7.2. Просторова роздільна здатність та подолання дифракційної границі

Керування світловими потоками в оптичних мікроскопах здійснюється за допомогою лінз, дзеркал, призм, дифракційних ґраток тощо. Якими б досконалими не були згадані оптичні елементи, поширення світла завжди буде супроводжуватися його дифракцією. Це означає, що для світла виконується принцип невизначеності Гейзенберга

$$\Delta r \Delta k \sim 1, \quad (7.4)$$

де  $\Delta r$  і  $\Delta k$  – просторова і частотна локалізація відповідно. Чим сильніше просторова локалізація, тим ширше спектр просторових частот. Однак просторова локалізація обмежена виразом (7.2), тому спектр буде також обмеженим. Це означає, що деталі об'єкта з розмірами меншими  $\lambda$  або з просторовими частотами більшими  $2\pi/\lambda$  не можуть бути детектовані оптичним приладом, тобто останній працює як низькочастотний фільтр. Традиційний механізм отримання інформації про об'єкт за допомогою оптичного випромінювання наведено на рис. 7.2, а.



**Рис. 7.2.** Взаємодія світла і речовини: а – за традиційним механізмом; б – за допомогою ближнього поля

Взаємодія світла і речовини є неефективним процесом внаслідок сильної різниці між електронною ( $\Delta r_e \sim 1$  нм) та фотонною локалізацією ( $\lambda \sim 500$  нм). Ефективність поглинання або випромінювання електромагнітної хвилі пропорційна квадрату відношення цих величин, тобто  $\sim (\Delta r_e / \lambda)^2$  [236-238]. У цьому контексті часто кажуть про неузгодженість імпедансів випромінювача / поглиначя ( $\sim 10$  МОм) та електромагнітного випромінювання ( $\sim 377$  Ом) [237]. Змінити характер взаємодії між падаючим випромінюванням і речовиною, тобто узгодити імпеданс між випромінювачем і світлом можна за допомогою *оптичної антени* (рис. 7.2, б) [236-238]. Оптична антена трансформує електромагнітні хвилі, що поширюються, у

локалізовані моди і, відповідно, здійснює зворотну дію. Під локалізованими модами розуміють *ближнє поле*, яке виникає поблизу активного елемента антени (англ. – «hot spot» або «feed gap»). Таким чином, падаюче випромінювання взаємодіє з об'єктом через ближнє поле (рис. 7.2, б). Ближнє поле – електромагнітна хвиля, для якої хоча б одна компонента хвильового вектора є уявною. Саме завдяки ближньому полю відбувається узгодження імпедансів між світлом і речовиною. Важливо відзначити, що фотони ближнього поля відрізняються від фотонів випромінювання, що поширюється. Імпульс фотона ближнього поля визначається не довжиною хвилі  $\lambda$ , а його просторовою локалізацією, тобто  $p = h / \Delta r$ .

Математично експоненціально загасаюче (вздовж осі  $z$ ) осцилююче (вздовж осей  $x$  та  $y$ ) поле (ближнє поле) можна записати у вигляді

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} \equiv \mathbf{E}_0 e^{-i(k_x x + k_y y - \omega t)} e^{-\frac{z}{d}}, \quad (7.5)$$

де  $k_z = -i|k_z| = 1/id$ ,  $d$  – довжина загасання ближнього поля, що визначається за формулою

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{\bar{n}^2 \sin^2 \theta - 1}}, \quad (7.6)$$

$\bar{n}$  – показник заломлення середовища, в якому поширюється падаюче випромінювання під кутом  $\theta$  до поверхні поділу двох середовищ.

В оптиці значення величини  $d$  лежать у діапазоні 50 – 100 нм. Ближнє поле не поширюється у просторі. Завдяки тому, що одна з компонент хвильового вектора  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  є уявною, інші компоненти в силу закону збереження енергії

$$k^2 \equiv \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (7.7)$$

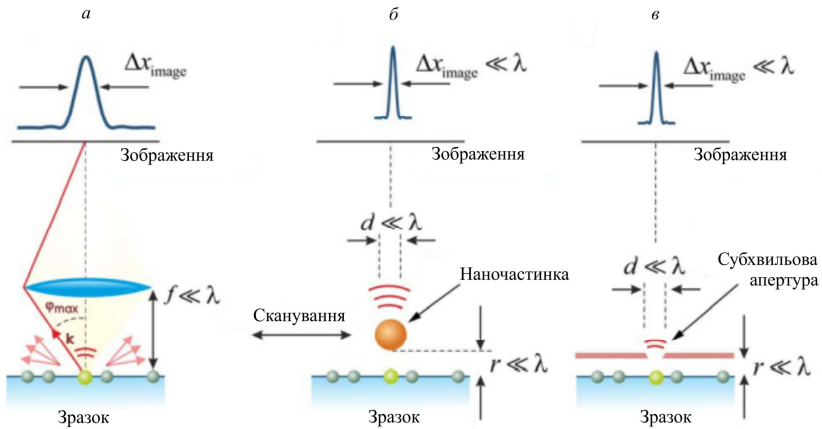
можуть бути більшими за модуль хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , тобто

$$k_x > k \quad \text{і} \quad k_y > k,$$

і таким чином,

$$\lambda_x < \lambda \quad \text{і} \quad \lambda_y < \lambda .$$

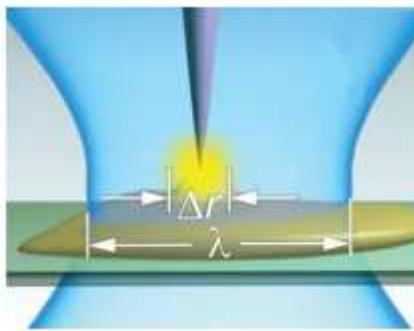
Сильна локалізація ближнього поля завдяки розширенню спектра просторових частот дозволяє подолати дифракційну границю Аббе і отримати субхвильову просторову роздільну здатність на оптичних частотах. Вперше ця ідея була сформульована ірландським фізиком Едвардом Сінджем у 1928 р. [237, 238]. У запропонованому ним методі оптичне поле розсіюється субхвильовою частинкою, яка відіграє роль локалізованого джерела світла (рис. 7.3, б). Замість субхвильової частинки можна використовувати отвір у непрозорому екрані з діаметром  $d < \lambda$  (рис. 7.3, в). Для отримання зображення таким методом необхідно виконати сканування субхвильовою частинкою або отвором у безпосередній близькості від досліджуваного об'єкта, тобто  $r \ll \lambda$ . Е. Сіндж був першим, хто запропонував метод



**Рис. 7.3.** Формування зображення: *а* – за допомогою лінзи; *б* – за допомогою наночастинки; *в* – за допомогою апертури

сканування для отримання зображення задовго до появи телебачення і скануючого електронного мікроскопа. На жаль, ідеї Сінджа набагато випередили час і виявилися актуальними лише після створення атомно-силового мікроскопа у 1982 р. За допомогою нового мікроскопа з'явилася можливість керування субхвильовими структурами на відстані декілька нанометрів від досліджуваного об'єкта. У 1985 р

Джон Вессель, який не був знайомий з роботами Е. Сінджа, запропонував використовувати субхвильову частинку як антену і, таким чином, вперше вказав на пряму аналогію з класичними радіочастотними антенами. У 1988 р. Улріх Фішер та Дітер Пол провели перший експеримент з отримання зображення отвору діаметром 320 нм у металевій плівці за допомогою полістирольної частинки, вкритої золотом (нанооболонка), і продемонстрували субхвильову просторову роздільну здатність  $\sim 50$  нм [239]. Надалі замість нанооболонок почали широко використовувати металеві конусні антени [240] для спектроскопії поодиноких молекул і оптичні пастки [241].



**Рис. 7.4.** Локалізація та підсилення оптичного поля поблизу конусної оптичної антени, розміщеної у сильно сфокусованому лазерному полі

Оптичні антени, на відміну від звичайних оптичних елементів – лінз, дзеркал, призм тощо, дозволяють подолати дифракційну границю. Просторова роздільна здатність в оптиці ближнього поля не залежить від довжини хвилі  $\lambda$  і визначається лише характерним розміром активного елементу  $\Delta r$  оптичної антени (рис. 7.4).

Для локалізації і підсилення електромагнітного поля в оптичній мікроскопії ключову роль відіграють плазмонні (металеві) конусні антени. Високі омичні втрати металевих антен на оптичних частотах є другорядними ефектами у порівнянні з ефектами підсилення і локалізації в задачах детектування і діагностики одиночних молекул. Втрати починають відігравати важливу роль при створенні метаматеріалів і метаповерхонь [242]. Для компенсації втрат ви-

користують діелектричні, напівпровідникові або гібридні наноантени, які складаються з діелектрика і металу [243].

### § 7.3. Локалізовані поверхневі плазмони

Одним із основних механізмів підсилення і локалізації оптичного поля за допомогою оптичних антен є резонансне збудження хвиль зарядової густини (плазмонів) на їхній мезоскопічній поверхні. Однак форматувати такий резонанс за допомогою звичайного світла неможливо, оскільки хвильовий вектор плазмону  $k_{pl}$  (або імпульс  $p_{pl} = \hbar k_{pl}$ ) більший за хвильовий вектор падаючого випромінювання  $k_0$  [244]

$$k_{pl} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon(\omega)}{\epsilon_m + \epsilon(\omega)}} > k_0, \quad (7.8)$$

де  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність середовища,  $\epsilon(\omega)$  – комплексна діелектрична проникність оптичної антени.

Для збудження плазмону на межі поділу двох середовищ (металу і діелектрика) можна використовувати фотон ближнього поля з хвильовим вектором, що збігається з хвильовим вектором плазмону. Альтернативним підходом є створення субхвильової ґратки на поверхні антени з періодом  $\Lambda$ . Таким чином [245-247],

$$\mathbf{k}_{pl} = \mathbf{k}_0 + \frac{2\pi m}{\Lambda} \mathbf{n}, \quad (7.9)$$

$\mathbf{n}$  – одиничний вектор, перпендикулярний до нормалі ґратки,  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$

У випадку сильно викривленої поверхні – наприклад металевої наночастинки, може виникнути повертаюча сила, що діє на електрони провідності. Виникаючий при цьому резонанс посилює оптичне поле як всередині наночастинки, так і зовні – в її ближній зоні. Такий резонанс називають *локалізованим* поверхневим плазмоном, який на відміну від поверхневого плазмону може бути збуджений звичайним світлом з довжиною хвилі  $\lambda$ . Така локалізація можлива в активному елементі оптичної антени (кінчик голки – для

конусної антени, зазор – для антени «краватка-метелик», тощо). Додатково на вістрі конусної антени напруженість електричного поля сильно зростає за рахунок ефекту сингулярності (англ. – «lightning rod effect»).

Перш ніж отримати вираз для ближнього поля металевої наночастинки, розглянемо розподіл поля для осцилюючого диполя з дипольним моментом  $\mathbf{p} = q\boldsymbol{\rho}$ , де  $\boldsymbol{\rho}$  – плече диполя. Повне осцилююче електричне поле в точці з радіус-вектором  $\mathbf{r}$  визначається як  $\boldsymbol{\mathcal{E}}(t) = \boldsymbol{\mathcal{E}}e^{i\omega t}$ , в якому

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n}\mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}. \quad (7.10)$$

У сферичних координатах співвідношення (7.10) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_r &= \frac{pe^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{2}{r^3} - \frac{2ik}{r^2} \right) \cos\theta, \\ \mathcal{E}_\theta &= \frac{pe^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \sin\theta. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Внески, що спадають за законами  $r^{-1}$ ,  $r^{-2}$  і  $r^{-3}$  називають *радіаційним*, *індукційним* і *квазістаціонарним* членами відповідно. У дальній зоні  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$  домінує лише радіаційний член, у ближній зоні  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \gg 1$  – квазістаціонарний член. У проміжній області  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \sim 1$  необхідно враховувати всі внески. Зони ближнього і дальнього полів умовно можна розділити, використавши рівнянням

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^3 = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1, \quad (7.12)$$

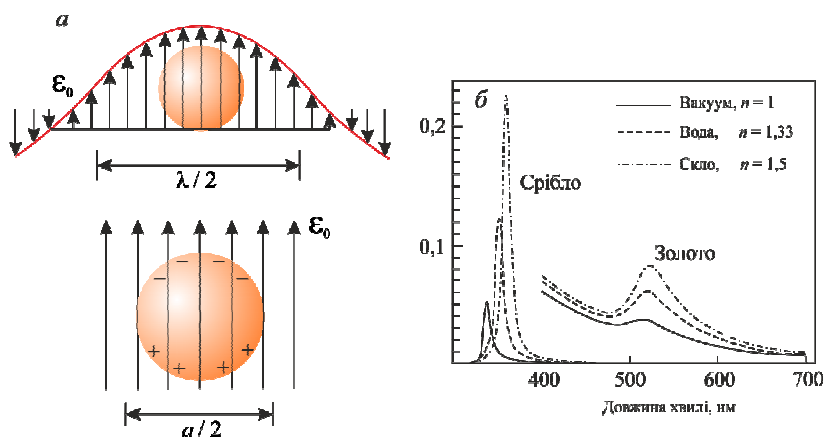
або  $r = \lambda / 2\pi$ .

Взаємодія металевої частинки розміром  $2a$  та електромагнітної хвилі довжиною  $\lambda$  за умови  $a \ll \lambda$  може бути розглянута у квазістатичному наближенні. (рис. 7.5, а). Це означає, що фаза гармонічно осцилюючого поля практично не змінюється у межах розмірів частинки. Таким чином, можна спростити задачу і розглянути частинку у постійному електричному полі. Осцилюючий характер



поля  $e^{i\omega t}$  враховується шляхом його множення на отриманий розв'язок. Варто зазначити, що задача розсіювання електромагнітної хвилі на сферичних субхвильових частинках у загальному вигляді була аналітично розв'язана ще в роботах Мі.

Припустимо, що електричне поле направлене вздовж осі  $z$ , тобто  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \mathbf{n}_z$ . Діелектричний відгук частинки, яка розташована в ізотропному і непоглинальному середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon_m > 1$ , описується комплексною діелектричною функцією  $\epsilon_m(\omega)$ .



**Рис. 7.5.** Демонстрація квазістатичного наближення при взаємодії електромагнітної хвилі довжиною  $\lambda$  і золоті сферичної наночастинки з радіусом  $a$  ( $a \ll \lambda$ ) (а) та переріз розсіювання золоті і срібної наночастинки у різних середовищах (б)

Результуюче поле є суперпозицією зовнішнього поля та поля диполя, розташованого у центрі сфери, з дипольним моментом

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (7.13)$$

Отже, зовнішнє поле  $\mathbf{E}_0$  індукує дипольний момент всередині сфери,  $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ , де введено поляризовність сферичної наночастинки

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (7.14)$$

Цей важливий результат збігається з відомим виразом Клаузіса-Мосотті [244,248]. Поляризованість (7.14) демонструє резонансну поведінку за умови

$$\operatorname{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (7.15)$$

та  $\operatorname{Im}[\epsilon(\omega)] \rightarrow 0$ . Рівняння (7.15) називають *умовою Фрьюліха*, а мода, що збуджується – дипольним поверхневим плазмоном металевої наночастинки. Якщо діелектрична функція металевої частинки описується формулою Друде [244,248].

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (7.16)$$

то резонансна умова (7.24) виконується при  $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$ , де  $\omega_p$  – плазмова частота,  $\gamma$  – частота зіткнення електронів. З рівняння (7.15) випливає, що резонансна частота залежить від діелектричної проникності навколишнього середовища. При збільшенні останньої резонансна частота зміщується в червоний бік.

Розподіл напруженості електричного поля всередині і поза сферичною наночастинкою визначається виразами

$$\mathbf{E}_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0, \quad (7.17)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (7.18)$$

Відзначимо, що рівняння (7.17) і (7.18) ідентичні рівнянням (7.10) в наближенні  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ , тобто відповідають квазістаціонарним розв'язкам.

Резонансна поведінка плазмонної наночастинки приводить до наступних закономірностей для перерізу розсіювання і поглинання світла [4,235].

$$C_{sc} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (7.19)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im} \alpha = 4\pi k a^3 \operatorname{Im} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right). \quad (7.20)$$

Зокрема, для субхвильових частинок ефективність поглинання, яке пропорційне  $a^3$ , домінує над поглинанням, що змінюється з радіусом частинки за законом  $a^6$ . На рис. 7.5, б продемонстровано резонансну поведінку перерізу розсіювання для золотих і срібних наночастинок у різних середовищах. Збільшення показника заломлення навколишнього середовища не лише зміщує частоту плазмонного резонансу в червону область, а й дає додатковий внесок у підсилення розсіяного поля.

#### § 7.4. Плазмонна мікроскопія високого розрізнення

Оптична мікроскопія, в якій використовуються плазмонні (металеві) антени для генерації ближнього поля, називається *плазмонною мікроскопією високого розрізнення*. Під високим розрізненням розуміють субхвильову просторову роздільну здатність ( $\Delta r \ll \lambda$ ).

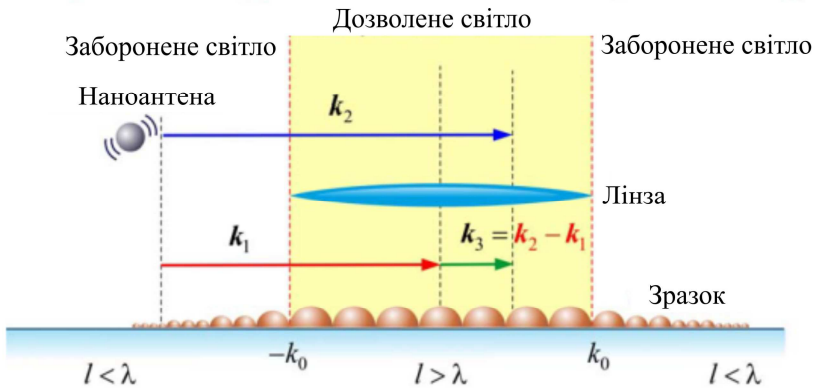
Для розуміння ідеї отримання інформації про об'єкт за межами дифракції додамо дві монохроматичні хвилі з близькими просторовими високими частотами  $k_1$  і  $k_2$ , тобто  $k_1 \approx k_2$

$$I(x) = I_0 (\sin k_1 x + \sin k_2 x) = 2I_0 \cos\left(\frac{k_1 - k_2}{2} x\right) \sin\left(\frac{k_1 + k_2}{2} x\right), \quad (7.21)$$

де  $I_0$  – амплітуда хвилі.

Отже, результуюче поле  $I(x)$  є хвилею з частотою  $(k_1 + k_2)/2 \approx k_1$ , яка модулюється повільною огинаючою з частотою  $(k_1 - k_2)/2$ . У цьому прикладі величина  $k_1$  відповідає тонкій структурі зразка (структурні елементи зразка менші за довжину хвилі світла  $\lambda$ ), а величина  $k_2$  – оптичній антені (рис. 7.6). Якщо модуль хвильового вектора відбитого світла знаходиться у вказаному діапазоні, тобто

$k \in [-k_0, k_0]$  (де  $k_0$  – граничний хвильовий вектор відбитого світла), то таке світло називають *дозволене світлом*, в іншому випадку – *забороненим* [236, 244, 245, 249, 250]. Обидві частоти  $k_1$  і  $k_2$  лежать за межами діапазону  $[-k_0, k_0]$  і тому не можуть бути візуалізовані за допомогою традиційних оптичних систем. Однак завдяки явищу *хвильового змішування* [249] (*ефект Муара*) просторових частот оптичної антени і субхвильової структури виникає низькочастотна огиначаюча мода  $k_3$ , яка може бути зареєстрована за допомогою звичайної лінзи (рис. 7.6). При інтерпретації оптичних зображень важливо враховувати, що це зображення містить інформацію як про об’єкт, так і про антену. Таким чином, хвильове змішування за допомогою антени трансформує заборонене світло у дозволене світло (рис. 7.6).



**Рис. 7.6.** Механізми візуалізації високих просторових частот за межами дифракції

Розкид просторових частот  $\Delta k$  у випадку лінзи (рис. 7.3, *a*) визначається формулою

$$\Delta k = 4\pi \frac{NA}{\lambda}. \quad (7.22)$$

Перемноживши (7.2) і (7.22), приходимо до принципу невизначеності (7.4), який не порушується і для сильно локалізованих оптич-

них полів. Проте, формули (7.2) і (7.22) в оптиці ближнього поля не працюють. Залежність від довжини хвилі у цих формулах замінюється на характеристичний розмір активного елементу оптичної антени.

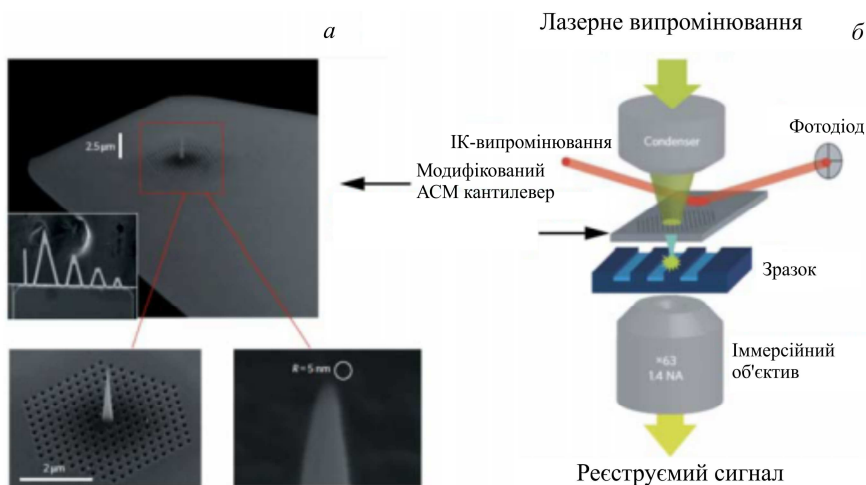
Ефекти підсилення оптичного поля досягаються завдяки аномальному збільшенню перерізу розсіювання або поглинання атомів і молекул. Цей механізм істотно розширює можливості оптичної мікроскопії, зокрема, з'явилися нові інструменти візуалізації і діагностики матеріалів на наношкالی – підсилене антеною (або шорсткою металевою поверхнею) комбінаційне розсіювання світла TERS (англ. абр. – «Tip-Enhanced Raman Scattering») і SERS (англ. абр. – «Surface-Enhanced Raman Scattering»), підсилена / послаблена антеною флуоресценція, генерація вищих гармонік тощо. TERS-метод став потужним інструментом в оптичній спектроскопії, оскільки його переріз розсіювання лежить у діапазоні:  $10^{-16} \div 10^{-14}$  см<sup>2</sup> (наприклад, для нормального комбінаційного розсіювання світла  $\sim 10^{-30}$  см<sup>2</sup>, для флуоресценції  $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>). Іншою важливою властивістю оптичних антен є їхня здатність змінювати навколишнє середовище навколо випромінювача / поглинача і, таким чином, можливість керувати швидкістю спонтанної емісії збудженого атому [236, 251-253] (ефект Парсела). Оптичні антени істотно розширили функціональні можливості оптичної мікроскопії. Завдяки субхвильовій локалізації і гігантському підсиленню оптичного поля стали активно розвиватися спектроскопія і мікроскопія навіть окремих молекул.

На сьогодні краще просторове розрізнення, отримане за допомогою АСМ в режимі нормальних сил на повітрі, складає близько  $\sim 10$  нм. Популярність цього підходу для реалізації TERS експерименту останнім часом значно впала. Це пов'язано в першу чергу з низькою відтворюваністю при створенні оптичних антен. У більшості експериментів використовуються комерційні АСМ-кантилевери, зонди яких покриті плазмонним матеріалом (наприклад, частинки золота або срібла, тонкі плівки нітриду титану тощо).

Досі тривають спроби покращення просторового розрізнення з використанням напівконтактної методики за нормальних умов. На рис. 7.7, а показано модифікований АСМ-кантилевер, у балці якого знаходиться двовимірний фотонний кристал з прикріпленим

до нього металевим хвилеводом, виконаний у формі конусної антени довжиною 2,5 мкм [254]. Лазерне випромінювання фокусується на поверхні фотонного кристала (див. рис. 7.7, б), яке збуджує поверхневий квант в основі антени.

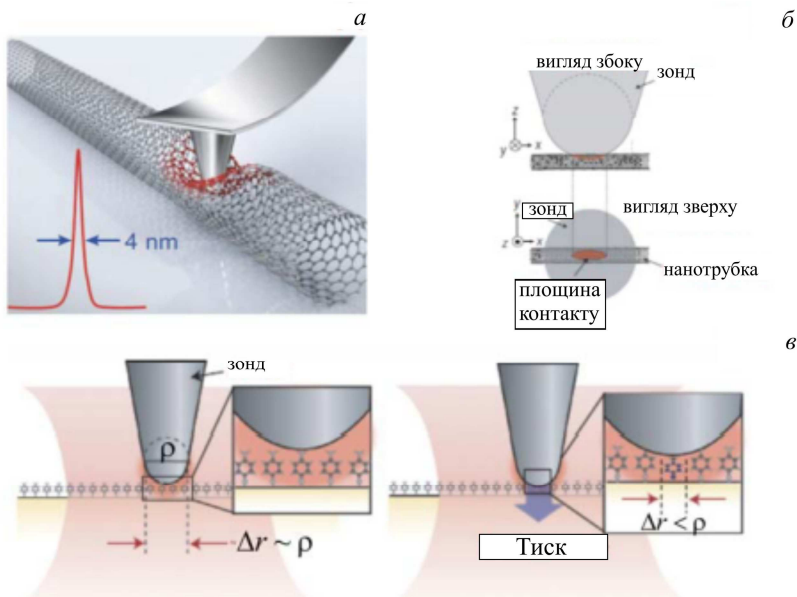
При поширенні плазмону по конічному хвилеводу відбувається його адіабатичне стискання (частота не змінюється, а довжина хвилі зменшується). На кінчику антени виникає сильно локалізоване оптичне поле, яке взаємодіє з молекулою. Головною перевагою такого підходу є просторове розділення падаючого випромінювання і локалізованого поля, тобто молекула взаємодіє лише з полем плазмону. Таке розділення покращує відношення сигнал-шум і забезпечує просторову роздільну здатність  $\sim 7$  нм (отримано на нанокристалах кремнію) [254].



**Рис. 7.7.** Модифікований АСМ кантилевер (а) та принципова оптична схема для проведення TERS-вимірювань (б)

Іншим досить ефективним інструментом покращення просторового розрізнення є комбінування плазмонного ефекту підсилення оптичного поля з механічним впливом АСМ кантилевера на досліджувану молекулу (рис. 7.8). Завдяки малій площі контакту можна отримати субзондове просторове розрізнення. Локальний тиск змі-

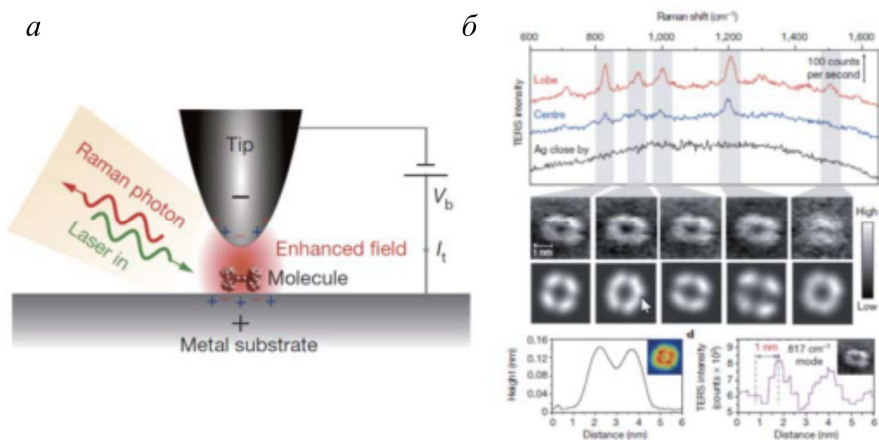
нює інтенсивність і положення коливальної моди, наприклад, вуглецевої нанотрубки (ВНТ) (рис. 7.8, а). За локальної зміни оптичного відгуку вдалося отримати просторове розрізнення  $\sim 4$  нм на одностінній ВНТ і двовимірному нанокристалі аденіну за допомогою АСМ-кантилевера з радіусом кривини 35 нм [255]. Зонд кантилевера був вкритий частинками срібла для плазмонного резонансу (рис. 7.8, б, в). Таким чином, просторове розрізнення може бути меншим ніж розмір активного елементу оптичної антени. Недоліком цього методу є специфічність зміни коливальних мод молекули при зовнішніх впливах. Аналогічні ефекти спостерігаються шляхом використання нелінійних оптичних ефектів та хімічного механізму підсилення оптичного поля [244, 245, 249, 250].



**Рис. 7.8.** Демонстрація ефекту субзондового просторового розрізнення за допомогою тиску АСМ-кантилевера на ВНТ

Останнім часом більше половини реалізації TERS-експериментів виконано з використанням скануючої тунельної мікроскопії, в якій зворотний зв'язок для скануючої оптичної антени

або зонда здійснюється за тунельним струмом, що тече крізь зонд і зразок (рис. 7.9, а) [256]. За допомогою такого підходу вдалося отримати просторову роздільну здатність меншу за 1 нм на молекулі  $\text{H}_2\text{TBPP}$ , розміщеній на срібній підкладинці  $\text{Ag}(111)$ , за температури 80 К і тиску  $1,33 \cdot 10^{-8}$  Па (рис. 7.9, б). Як видно з рисунку, за допомогою TERS-методу можна візуалізувати хімічну структуру молекули на оптичних частотах. На рисунку наведено зображення молекули, отримані для різних коливальних мод (виділені сірим кольором). Таким чином, плазмонна TERS-мікроскопія дозволяє виконати неструктуривний хімічний аналіз поодиноких молекул з ультрависоким просторовим розрізненням.



**Рис. 7.9.** Принципова схема TERS-експерименту на основі СТМ (а) і TERS-спектри та зображення молекули  $\text{H}_2\text{TBPP}$  (б)

Також відзначимо, що оптична мікроскопія високої роздільної здатності, заснована на використанні резонансних (плазмонних) і нерезонансних (розсіювання на сингулярності) оптичних антен, може бути використана для дуже широкого класу нанооб'єктів. Альтернативними оптичними методами надвисокого просторового розрізнення, в яких не використовуються оптичні антени, є:

- *багатофотонна мікроскопія*, що ґрунтується на одночасному поглинанні двох або більшої кількості фотонів [235,



236];

- *STED*<sup>1</sup>-мікроскопія, що ґрунтується на пригніченні спонтанної емісії за допомогою дизайну оптичного фокального поля [235, 236].

На сьогодні за допомогою цих методів мікроскопії досягається просторове розрізнення  $\sim 10$  нм. Однак використання цих методів обмежене природою досліджуваних об'єктів – вони повинні бути флуоресціюючими або до них прикріплюється флуоресціюючий маркер. У більшості випадків прикріплення маркера небажано, оскільки він може істотно вплинути на фізико-хімічні властивості поодиноких молекул. Таким чином, багатофотонна мікроскопія і *STED*-мікроскопія є потужними інструментами візуалізації, в основному, флуоресціюючих барвників. У загальному випадку для отримання хімічних карт молекул доцільно використовувати комбінаційне розсіювання світла, підсилене за допомогою оптичних антен.

### § 7.5. Поляризація сильно сфокусованого лазерного світла

Дизайн оптичних антен пов'язаний не лише з оптимізацією їхньої геометричної структури і фізико-хімічних властивостей, а і з «конфігурацією» збуджуючого випромінювання. Для збудження локалізованого поверхневого плазмону в активному елементі оптичної антени основну роль відіграють довжина хвилі падаючого світла і напрям його поляризації.

В інвертованій оптичній конфігурації, яку показано на рис. 7.10, оптична антена (зонд) розміщується в перетяжці лазерного пучка для збудження плазмонного резонансу і, отже, локального підсилення оптичного поля. Індукований дипольний момент активного елементу антени в зовнішньому полі  $\mathbf{E}_0(\omega)$  має вигляд

$$\mathbf{p}_{\text{уп}}(\omega) = \tilde{\alpha}_{\text{уп}} \mathbf{E}_0(\omega), \quad (7.23)$$

де  $\tilde{\alpha}_{\text{уп}}$  – тензор поляризованості антени.

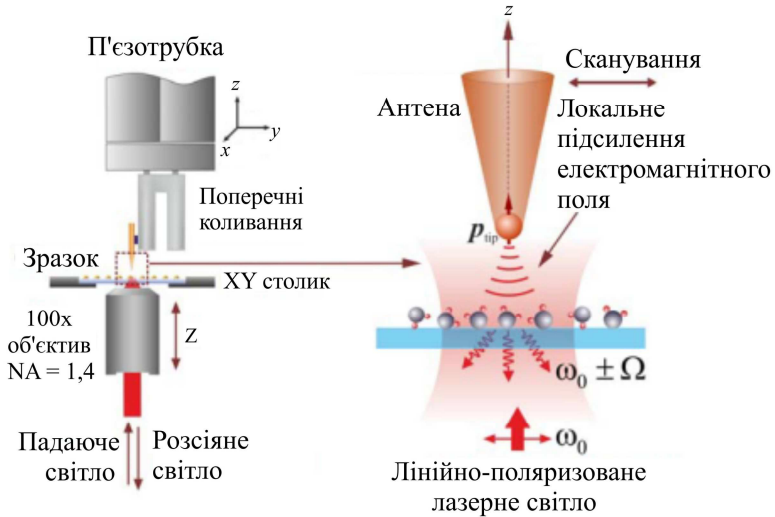
У випадку конусної антени, спрямованої уздовж осі  $z$ , цей тензор можна записати у вигляді

---

<sup>1</sup> Від англ. абр. – «Stimulated Emission Depletion»

$$\vec{\alpha}_{\text{тип}} = \begin{pmatrix} \alpha_{\text{тип}}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\text{тип}}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\text{тип}}^{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (7.24)$$

в якому  $\alpha_{\text{тип}}^{\perp}$  і  $\alpha_{\text{тип}}^{\parallel}$  – поперечна і поздовжня поляризованості.



**Рис. 7.10.** Принципова схема TERS-експерименту в режимі латеральних сил

У квазістатичному наближенні поперечна поляризованість  $\alpha_{\text{тип}}^{\perp}$  визначається за допомогою співвідношення Клаузіуса – Мосотті для сферичної частинки [236, 244, 248]

$$\alpha_{\text{тип}}^{\perp} = 4\pi\epsilon_0\rho^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1}, \quad (7.25)$$

де  $\rho$  – радіус кривизни активного елемента оптичної антени,  $\epsilon(\omega)$  – діелектрична проникність матеріалу антени.

Поздовжня поляризованість визначається як [257, 258]

$$\alpha_{\text{тип}}^{\parallel} = 4\pi\epsilon_0\rho^3 f_e(\omega), \quad (7.26)$$

де  $f_e(\omega)$  – комплексний коефіцієнт підсилення оптичного поля. Ця величина обчислюється за допомогою *методу мультиполів* [236]. Зокрема, для золотої наноантени з діелектричною проникністю  $\epsilon_{\text{тип}} = -24,9 + 1,57i$  та радіусом кривизни  $\rho = 10$  нм, що освітлюється лазерним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda = 830$  нм, чисельна оцінка дає наступний результат  $f_e(\omega) = -7,8 + 17,1i$  [236]. Результуюче поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$  у точці  $\mathbf{r}$ , де знаходиться досліджувана молекула, запишеться так [236]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \vec{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}_{\text{тип}}(\omega), \quad (7.27)$$

де  $\vec{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$  – функція Гріна; радіус-вектор  $\mathbf{r}_0$  визначає положення антени.

Основний внесок у підсилення оптичного поля дає поздовжня складова тензора поляризованості антени. Однак для збудження диполя вздовж осі  $z$  напрямком зовнішнього електричного поля має збігатися з віссю антени. У інвертованій оптичній конфігурації, наведеній на рис 7.10, електричне поле знаходиться в площині, перпендикулярній осі  $z$  (*s-поляризація*). Іншими словами, така схема не є оптимальною для генерації ближнього поля на кінчику антени. Ситуацію можна змінити, якщо напрямком зовнішнього поля збігатиметься з віссю антени (*p-поляризація*). Така конфігурація використовується в оптичній схемі з бічним освітленням – лазерний промінь освітлює збоку кінчик антени під певним кутом. Альтернативним способом оптимізації збудження плазмону є нахил оптичної антени по відношенню до осі  $z$ . Такий спосіб використовується в оптичній конфігурації «на відбивання». Бічне освітлення і схема «на відбивання» застосовуються в основному для дослідження непрозорих (видимий діапазон) зразків або прозорих зразків на непрозорих підкладках.

Отже, оптична конфігурація на рис. 7.10 може бути оптимізована для проведення TERS-вимірювань. Для цього розглянемо обмежену в просторі плоску лінійно-поляризовану електромагнітну хвилю  $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_x$  ( $\mathbf{e}_x$  – одиничний вектор уздовж осі  $x$ ) з хвильовим

вектором  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ , що поширюється в напрямку осі  $z$ . У параксіальному наближенні матимемо

$$k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} = k \sqrt{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{k^2}} \approx k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k}. \quad (7.28)$$

Це означає, що поперечні компоненти  $k_{\perp} = \{k_x, k_y\}$  значно менші за модулем поздовжньої компоненти  $k_z$ , тобто хвиля є *колімованою* (паралельною оптичній осі). Важливо відмітити, що така хвиля є математичною ідеалізацією і у природі не існує. Для обмежених у просторі пучків виконується принцип невизначеності (7.4), тобто  $\Delta x \Delta k_x \sim 1$ . Отже, чим сильніше обмежується пучок, тим ширше спектр просторових частот. Однак, якщо світло поширюється на відстані, на яких дифракцією можна знехтувати, то ця модель може бути використана у задачах керування світловими потоками. З рівнянь Максвелла випливає, що плоска електромагнітна хвиля у вільному просторі є поперечною. Проте, у випадку гауссівського пучка повинні існувати і поздовжні компоненти, направлені вздовж хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . З рівняння Максвелла  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  випливає, що  $z$ -компонента електричного поля у фокальній площині дорівнює [236]

$$\mathcal{E}_z(x, y, 0) = -i \frac{2x}{k \Delta x_f^2} \mathcal{E}_x(x, y, 0). \quad (7.29)$$

Поздовжня компонента  $\mathcal{E}_z$  має  $90^\circ$  фазовий зсув відносно поперечної складової  $\mathcal{E}_x$  і дорівнює нулю на оптичній осі. Фокусування лінійно-поляризованого світла дозволяє підсилити поздовжні компоненти оптичного поля, які використовуються для збудження плазмонного резонансу в оптичній антені (рис. 7.10). Розмір перетяжки  $\Delta x_f$  у фокальній площині ( $z = 0$ ) визначається як [4]

$$\Delta x_f = \frac{f}{k \bar{n} \Delta x} = \frac{1}{k \text{NA}}, \quad (7.30)$$

де  $\bar{n}$  – показник заломлення середовища,  $f$  – фокусна відстань

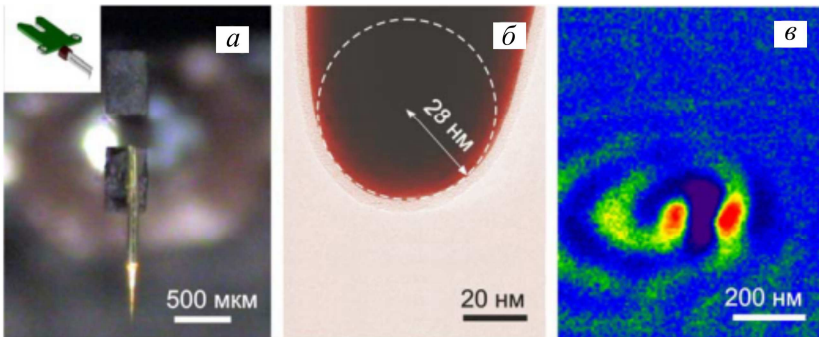
лінзи,  $\Delta x$  – ширина колімованого світлового пучка.

Важливо відзначити, що поле в області перетяжки не є плоским, а є складним векторним полем з широким спектром просторових частот  $\mathbf{k}_m$  ( $m = 1, 2, \dots$ )

$$\mathbf{E}(x, y, 0) = \sum_m \mathbf{a}_m(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (7.31)$$

де  $\mathbf{a}_m(\mathbf{r})$  – комплексні амплітуди, що залежать від  $\mathbf{r}$ .

Візуалізувати поздовжні компоненти можна за допомогою сканування оптичною антеною (рис. 7.11) за фокальною плямою. Як тільки антена потрапляє в область поздовжньої компоненти, в активному елементі оптичної антени збуджується плазмон, який розсіюється на підкладинці і детектується в дальньому полі (рис. 7.11, в).



**Рис. 7.11.** Конусна золота антена (а), приклеєна до кварцового резонатору (вставка – загальний вигляд детектора, що використовується для позиціонування антени), електронне зображення кінчика антени (б) та конфокальне оптичне зображення антени при її скануванні в перетяжці лазерного променя (в)

Змінити стан поляризації лазерного світла можна двома способами. Перший – перетворення фундаментальної гауссівської оптичної моди за допомогою лазерного резонатора. Цей спосіб не дуже зручний на практиці і зазвичай використовують зовнішні конвертори (або поляризатори) для перетворення фундаментальної моди  $TEM_{00}$  у моди високих порядків  $TEM_{nm}$ . Математично мода високого порядку, на-

приклад, Ерміт-Гауссова мода визначається наступним виразом [236]

$$\mathbf{E}_{nm}(x, y, z) = \rho_0^{n+m} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{\partial^m}{\partial x^m} \mathbf{E}_{00}(x, y, z), \quad (7.32)$$

де  $\rho_0$  – ширина гауссівського пучка;  $n, m = 0, 1, 2, \dots$

З математичної точки зору, фокусування радіальної та азимутальної поляризації є лінійною комбінацією мод вищого порядку  $TEM_{10}$  і  $TEM_{01}$  (див. рівняння (7.32)), відповідно [236]

$$\mathbf{E}_{rad} = \mathbf{E}_{10} \mathbf{e}_x + \mathbf{E}_{10} \mathbf{e}_y, \quad (7.33)$$

і

$$\mathbf{E}_{az} = -\mathbf{E}_{01} \mathbf{e}_x + \mathbf{E}_{01} \mathbf{e}_y, \quad (7.34)$$

де  $\mathbf{e}_x$  та  $\mathbf{e}_y$  – одиничні вектори, що задають напрямки поляризації відповідної моди.

На відміну від лінійно-поляризованого світла,  $z$ -компонента радіально-поляризованого випромінювання знаходиться на оптичній осі й є аксіально-симетричною. Це істотно полегшує процедуру налаштування оптичної антени для генерації ближнього поля. Відзначимо, що  $z$ -компонента магнітного поля у фокальній площині дорівнює нулю.

На рис. 7.12 продемонстровано, що поздовжня компонента зростає зі збільшенням числової апертури  $NA$ . При  $NA > 1$  поздовжня складова  $|\mathbf{E}_z|^2$  перевищує поперечну  $|\mathbf{E}_\rho|^2$ . Через це фокусування оптичного поля з  $NA > 1$  називають *сильним фокусуванням*. Розмір перетяжки лазерного пучка  $\Delta x_f$  зменшується при збільшенні  $NA$  як  $\Delta x_f \sim 1/NA$  (див. рівняння (7.30)). Як впливає з рисунка, при числовій апертурі  $NA = 1,49$  поздовжнє поле перевищує поперечне приблизно у п'ять разів. Сильне фокусування лазерних мод вищого порядку є потужним інструментом для вивчення симетрії молекул, їхньої орієнтації у просторі [259], та анізотропії орієнтованих тонких плівок [260, 261]. Крім того, сильно стиснуті оптичні поля у фокальній площині з радіальною та азимутальною поляризацією можуть бути використані для наноструктурування фоточутливих полімерних

ПЛІВОК.

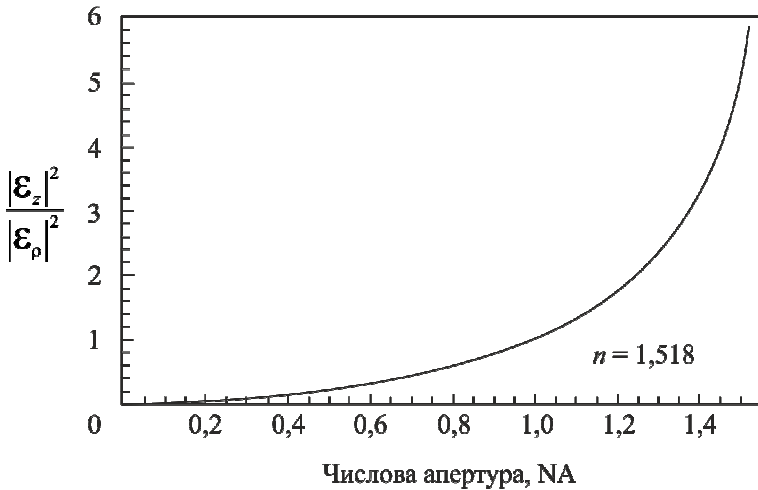


Рис. 7.12. Залежність відношення поздовжньої компоненти електромагнітного поля до його поперечної компоненти від числової апертури об'єктива

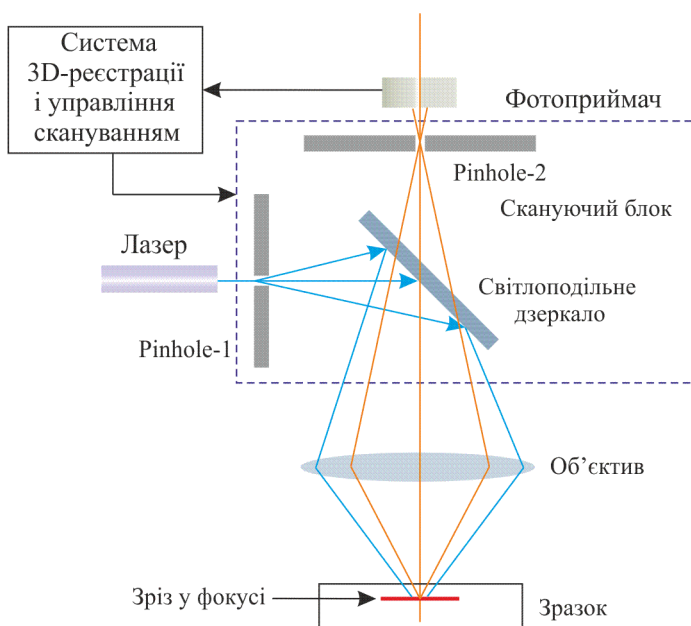
### § 7.6. Конфокальний флуоресцентний мікроскоп

Дифракційні обмеження оптичного розрізнення, які неможливо усунути для звичайного оптичного мікроскопа, успішно долаються методами ближнього поля.

Конфокальний мікроскоп (рис. 7.13) зазвичай створюється на базі оптичного флуоресцентного мікроскопа, тобто використовує ефект *флуоресценції* мікроскопічних об'єктів при збудженні фотонами високих енергій (зазвичай в діапазоні від синього до УФ світла). Конфокальний мікроскоп дозволяє підсилити контраст зображення за рахунок використання апертури, розміщеної у площині зображення, і спеціально підібраних люмінесцентних міток для зразків. Апаратура обмежує потік розсіяного фонового випромінювання, а використання різнокольорових маркерів-флуорофорів дозволяє вийти за дифракційну границю оптичного мікроскопа і досягти розрізнення близько 100 нм.

Принцип роботи конфокального мікроскопа в якійсь мірі на-

гадує роботу будь-якого *скануючого зондового мікроскопа*. Для формування зображення потрібне переміщення фокуса оптичної системи по товщині зразка. Назву мікроскопу дала діафрагма з малим отвором (*pinhole*), розміщена у «протилежній до фокусу» площині об'єктива. Як видно з рисунка, об'єкт дослідження виступає в якості «посередника», формуючи відгук на збудження у вигляді люмінесцентного сигналу. Фотоприймач реєструє лише інтенсивність випромінювання на вихідній апертурі, а не форму об'єкта досліджень. Для формування зображення в сучасних приладах використовують лазерний пучок, скануючий поверхню зразка (за координатами  $x$  та  $y$ ), і переміщення діафрагми, синхронно здійснює сканування за товщиною об'єкта (за координатою  $z$ ). Іноді переміщується не лазерний пучок, а сам об'єкт досліджень. В результаті будується кольорове тривимірне зображення об'єкта.



**Рис. 7.13.** Схема конфокального флуоресцентного мікроскопу з лазерним джерелом збудження. Терміном *pinhole* позначено вхідну (1) та вихідну (2) апертури (конфокальні діафрагми)



Лазерне джерело дає випромінювання, близьке до монохроматичного, що збуджує люмінесценцію об'єкта дослідження. Підсвічування здійснюється через об'єктив. Оскільки вхідна (pinhole-1) і вихідна (pinhole-2) апертури софокусні – так розташоване дихроїчне дзеркало, – то збуджуються і висвічуються лише ті ділянки матеріалу, які будуть «видимі» крізь вихідну апертуру. У вихідну апертуру через відгинаючий фільтр потрапляє лише вторинне випромінювання від об'єкта, як і в звичайному флуоресцентному мікроскопі з широким полем зору.

Використання конфокальної діафрагми дозволяє отримати інформацію лише з фокальної площини, де знаходиться зразок, а розмите зображення флуоресціюючих міток, які перебувають поза відповідною площиною, не реєструються. Тим самим підвищується контраст зображення у порівнянні зі звичайним мікроскопом. Оскільки висвічується лише малий елемент об'єму зразка (*воксель*), то для побудови плоского зображення відповідного зрізу необхідно просканувати зразок у відповідній площині.

Конструкції конфокальних мікроскопів бувають досить різноманітними. Висока швидкість сканування дає можливість працювати фактично в режимі реального часу (тобто не менше ніж 30 знімків за секунду), стежачи за змінами стану об'єкта дослідження.

Оскільки область застосування конфокальної мікроскопії обмежена люмінесціюючими об'єктами, основною сферою використання даної технології стали біологічні дослідження, пов'язані з вивченням клітин та їх органел, аж до генів. Відомо, що можна змусити люмінесціювати багато біологічних об'єктів, зв'язавши їх з певними білковими структурами.

Якщо використати критерій Релея для оцінки роздільної здатності конфокального мікроскопа (без урахування конфокальної діафрагми), то матимемо

$$\varphi_{\min} = 0,88 \frac{\lambda}{D}, \quad (7.35)$$

що трохи краще, ніж для звичайного оптичного мікроскопа. Однак в результаті використання pinhole (з розміром отвору не меншим за перший дифракційний максимум, тобто диск Ейрі) можна отрима-

ти високу контрастність тривимірного зображення, що фактично визначає набагато більшу роздільну здатність. При цьому PSF конфокального мікроскопа, на відміну від звичайного, і в аксіальному (уздовж оптичної осі), і в латеральному напрямку має більш слабкі обертони, що дозволяє говорити про збільшення контрастності зображення. Зменшення діаметра отвору діафрагми приводить до збільшення осьового розрізнення, але, в той же час, веде до зменшення світлового потоку, що потрапляє на фотоприймач. Збільшення розміру отвору передбачає проникнення паразитного сигналу від об'єктів, які не перебувають у фокусі, так що зазвичай потрібно знайти оптимальне поєднання параметрів.

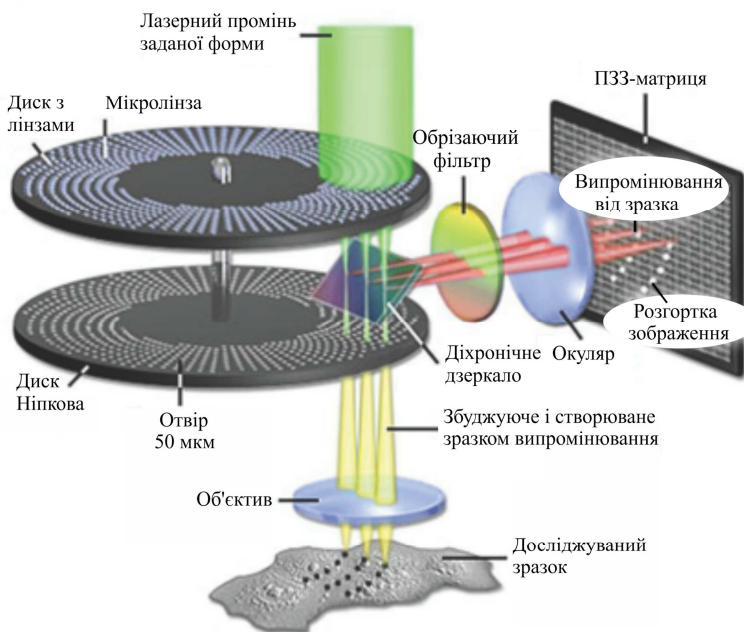
Сучасні конфокальні мікроскопи мають можливість обирати збуджуюче випромінювання з декількох лазерів із різними довжинами хвиль і в режимі реального часу досліджувати спектр одержуваного вхідного сигналу, використовуючи багатоканальний фотоприймач. За допомогою подібного спектроаналізатора можна отримувати зображення об'єкта у різних спектральних піддіапазонах.

На сьогодні розроблено досить багато моделей конфокальних мікроскопів. Як приклад можна навести мікроскоп з обертовим дірчастим диском (рис. 7.14) і 4 $\pi$ -конфокальний флуоресцентний мікроскоп. В основі конструкції першого зі згаданих мікроскопів лежить диск з отворами, запропонований Паулем Ніпковим у 1884 р. як елемент пристрою для передачі зображень на відстань (так зване «механічне телебачення»). У даному випадку диск містить декілька рядів мікроотворів однакового діаметра, розташованих зі зміщенням відносно центру обертання.

Кожний із отворів відіграє роль конфокальної діафрагми, так що при обертанні диска відбувається сканування зображення відповідного зрізу зразка. Диск із розташованими аналогічним чином мікролінзами обертається синхронно з диском Ніпкова і фокусує скануючий лазерний промінь на відповідних мікроотворах. Швидкість обертання диска в моделях, що випускаються, складає  $\sim 80$  обертів на секунду, що дозволяє отримувати зображення у реальному часі.

Другий із вищезазначених методів реалізований на основі двохоб'єктивної системи, яка дозволяє покращити розрізнення уздовж оптичної осі завдяки підсумовуванню у фокальній точці двох

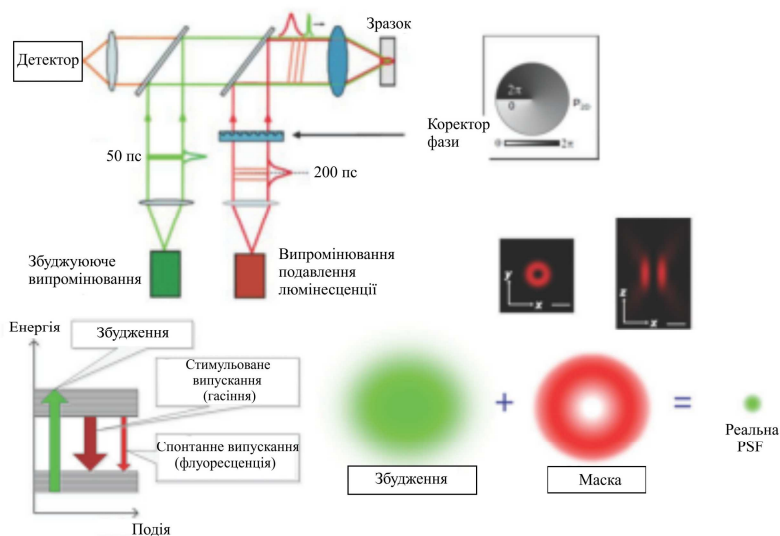
зустрічних сферичних фронтів світла. Оскільки апертурний кут у даному випадку визначається сумою за двома об'єктивами, метод отримав назву 4 $\pi$ -конфокальної мікроскопії. Тобто в ідеалі зображення будується за допомогою двох об'єктивів, направлених на зразок назустріч один одному. Освітлення зразка також здійснюється через обидва об'єктиви. Регулюванням геометрії оптичної системи домагаються того, щоб фази зустрічних світлових хвиль збігалися. У такому випадку утворюється стояча електромагнітна хвиля, для якої відбувається значне звуження функції PSF в аксіальному напрямку, що збільшує роздільну здатність мікроскопа (як приклад, від 500 до 100 нм). У цьому методі порівняно з класичною конфокальною мікроскопією збільшується складність комп'ютерної обробки для відновлення одержуваного зображення.



**Рис. 7.14.** Будова конфокального флуоресцентного мікроскопа з диском Ніпкова

Ідея примусового гасіння люмінесценції для підвищення роз-

дільної здатності використовується у деяких різновидах методів конфокальної мікроскопії, що називаються методом пригнічення спонтанного випромінювання (STED). Принцип методу проілюстровано на рис. 7.15.



**Рис. 7.15.** Метод STED підвищення роздільної здатності конфокального мікроскопа

Суть методу полягає у послідовному застосуванні до вокселю зразка двох лазерних збуджуючих імпульсів. Лазер із короткохвильовим випромінюванням переводить електрони молекули люмінофора у збуджений стан. Однак імпульс другого лазера з енергією, близькою до енергії квантів люмінесценції, стимулює вимушене випускання люмінесцентних квантів, тим самим повертаючи люмінофор у незбуджений стан. Пляма збудження другого лазера має кільцеву форму, так що всередині плями залишаються молекули зі збудженими електронами, випромінювальна рекомбінація яких і спостерігатиметься у мікроскопі. Звужуючи розміри внутрішньої частини кільця гасіння люмінесценції, можна у декілька разів «стиснути» реальну PSF для досліджуваного елемента об'єму і, тим самим, підвищити роздільну здатність мікроскопа.

## § 7.7. Сучасні напрямки субхвильової оптичної мікроскопії

Описані вище методики конфокальної мікроскопії зробили успішну спробу зайти за дифракційну границю, проте якісного стрибка, що дозволив би вивести роздільну здатність на рівень, типовий для електронного мікроскопа, за допомогою цих методик зробити не вдалося. Тому у теперішній час отримали інтенсивний розвиток альтернативні методи, що дозволяють «побачити» в оптичному діапазоні об'єкти, розміри яких менші за 100 нм.

Розглянемо принципи *мікроскопії фотоактиваційної локалізації*, добре відомої за аббревіатурою PALM (Photo Activation Localization Microscopy). За звичайних умов люмінесценцію об'єкта дослідження збуджують досить інтенсивним пучком для отримання сигналу. Однак при цьому відбувається висвітлення багатьох молекул, і отримане зображення є суперпозицією дифракційних картин від цих елементарних випромінювачів. Якщо ж застосувати збудження малої інтенсивності, при якому періодично висвітлюються окремі молекули, то можна зареєструвати окремі дифракційні картини від них. У більшості випадків одноразового висвітлювання однієї молекули недостатньо для виходу за рівень шумів вимірювальної системи, так що відбувається підсумовування картини «спалахів» впродовж тривалого часу. У результаті сумарні картини висвітлювання окремих молекул у більшості випадків матимуть форму неспотворених дисків Ейрі, і таким чином, провівши комп'ютерну обробку відповідного зображення, можна знайти центр кожної дифракційної плями, який вказуватиме на фактичне розташування молекули. Проводячи аналіз за численними вимірюваннями, можна відновити повну картину структури досліджуваного зразка.

Особливість даного методу полягає в тому, що багаторазові вимірювання при слабкій інтенсивності збудження займають тривалий час: побудова одного зображення може зайняти декілька годин. Очевидно, що ці умови не дозволяють використовувати метод у випадках, коли важливо отримати інформацію про динаміку об'єкта досліджень. Для збільшення швидкості вимірювань необхідно використовувати люмінофори, які можна деактивувати (згасити) за допомогою імпульсу лазерного випромінювання у певному діапазоні. Таким чином, основна задача полягає в підборі люмінофорів одного

або декількох кольорів, сумісних з об'єктом досліджень і здатних швидко деактивуватися. Тестовим об'єктом досліджень часто виступає вже згадуваний зелений фотоактивований протеїн (FA-GFP).

Проте додатковим плюсом вказаного методу є використання флуоресцентних мікроскопів широкого поля. На сьогодні при застосуванні вказаного методу отримано просторову роздільну здатність на рівні 60 нм при часі вимірювання  $\sim 25$  с на кадр.

Можливість використання ідеології методу PALM за умови одночасного застосування фотоактивованих люмінофорів із різними довжинами хвиль випроміненого світла знайшла розвиток ще в одному методі мікроскопії високого розрізнення – *мікроскопії стохастичної оптичної реконструкції* (STORM – Stochastic Optical Reconstruction Microscopy). Цей метод більш близький біології, ніж фізиці, оскільки часто використовує апіорну інформацію про способи з'єднання люмінесціюючих молекул із досліджуваною речовиною.

Періодичні імпульси активації у цьому випадку зсунуті в часі для кожного з лазерів, що збуджують відповідний люмінофор. Отримувані дифракційні зображення для кожного кольору проходять графічний аналіз і накладаються один на одний. Так само, як і в попередньому випадку, шукається центр ваги PSF для окремої молекули, що висвітлилася. Якщо люмінофори з різними енергіями висвічування мають свою молекулярну структуру, то вони стікуються до різних частин досліджуваного об'єкта, так що отримана «кольорова» картина містить набагато більше інформації з нанорозмірним розрізненням, ніж у випадку монохромного PALM.

Перераховані способи відновлення зображень нанофрагментів добре працюють у латеральному напрямку. Існують і способи вертикальної ідентифікації люмінесціюючих молекул – з порівняння форми PSS, або дефокусування, або астигматизму. В останньому випадку на шляху світлового потоку встановлюється циліндрична лінза, так щоб дифракційні картини люмінесціюючих молекул являли собою еліпси. При цьому форма і положення еліпса залежать від вертикальної позиції просторової локалізації цієї молекули. Це дозволяє з високою точністю визначити аксіальну координату і завершити процедуру обробки зображень створенням тривимірних моделей люмінесціюючих нанофрагментів. У відомих випадках метод 3D STORM дозволяє досягти розрізнення близько 20 нм у латеральному напрямку і близько 50 нм в аксіальному.

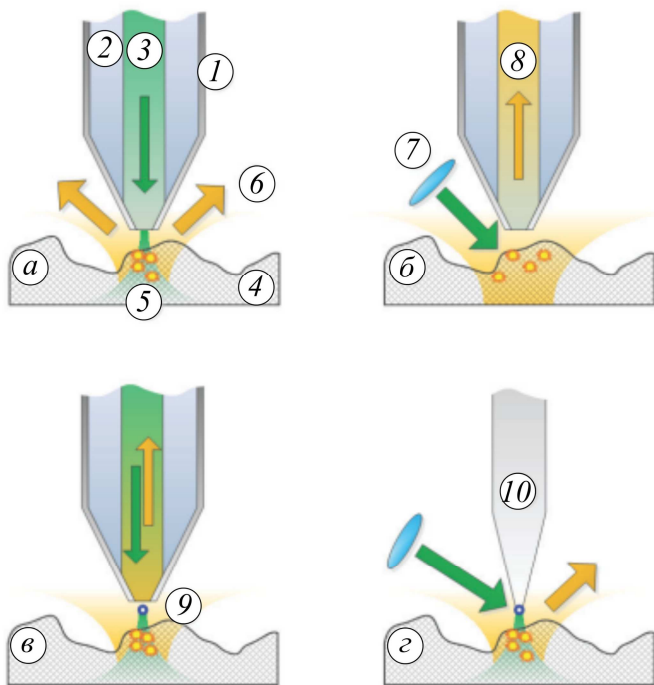
Найбільш цікавим варіантом подолання дифракційної границі є використання методик *ближньопольової мікроскопії* (SNOM – Scanning Near-field Optical Microscopy). Тут ще більш доречно згадати принцип дії скануючих зондових мікроскопів: зображення будується при переміщенні тонкого (в одиниці нанометрів) зонда вздовж поверхні зразка. Тільки, на відміну, наприклад, від скануючої тунельної мікроскопії, тут в якості зонда виступає отвір розміром в одиниці нанометрів, через який світло, за законами геометричної оптики, пройти не може. Однак на відстані, порівняній з розмірами отвору, змінне електромагнітне поле існуватиме по зворотний бік діафрагми у вигляді еванесцентних (загасаючих) мод.

У випадку електромагнітних хвиль, що поширюються з постійною амплітудою, відповідно до співвідношення невизначеностей Гейзенберга неможливо локалізувати фотон на відстанях менших дифракційної границі. Однак у випадку електромагнітних коливань, що не поширюються (не переносять енергію у просторі), величина електричного поля, що проникає крізь отвір діафрагми, велика лише на відстанях, порівнянних з діаметром самого отвору. Амплітуда такої хвилі зменшується експоненціально в бік досліджуваного об'єму речовини за законом  $\mathcal{E}(z) = \mathcal{E}_0 e^{-g \frac{z}{a}}$ , де  $a$  – діаметр отвору діафрагми,  $z$  – відстань до розсіюючого об'єкта,  $g$  –

фактор, що визначає властивості середовища. Незважаючи на те, що світло може бути ідентифіковано за апертурою лише в області простору на відстані не менше довжини хвилі світла, ефективна взаємодія атомів з випромінюванням визначатиметься лише областю поширення еванесцентного електричного поля. Це означає, що з'являється можливість ідентифікувати об'єкти з лінійними розмірами меншими за довжину хвилі, але реєструвати це світло вже на відстані більшій, ніж довжина хвилі.

Якщо освітлювати зразок сфокусованим світлом безпосередньо поблизу від діафрагми з наноотвором, а за діафрагмою поставити об'єкти, виявимо зміну інтенсивності світла, що пройшло крізь діафрагму, при латеральному переміщенні зразка. Зразок у цьому випадку зміщувати зручніше, ніж реєструючи оптичну систему. П'єзоманіпулятори, що зсувають зразок у взаємно перпендикулярних напрямках, у даний час добре себе зарекомендували на атомно-силових і тунельних скануючих мікроскопах і дозволяють

отримувати крок зсуву порядку ангстрема. Таким чином, механічно цілком можливо сканувати зразок із кроком, що відповідає діаметру отвору в діафрагмі. На рис. 7.16 наведено різні варіанти схем реалізації ближньопольових мікроскопів.



**Рис. 7.16.** Принципи мікроскопії SNOM. Оптоволоконний зонд, що складається з металеві оболонки 1, оболонки 2 із меншим показником заломлення, ніж для серцевини 3, що використовується для: а – підведення збуджуючого випромінювання; б – реєстрації флуоресцентного сигналу  $\delta$ ; в – для переносу обох видів випромінювання; г – безапертурна схема. У випадках а і г зразок 4 люмінесцює у ближньому полі 5; люмінесцентний сигнал б реєструється системою підрахунку фотонів. У випадках б і г збуджуючий лазерний промінь фокусується зовнішнім об'єктивом 7, як варіант, з тильного боку зразка. У випадку в для підсилення ближнього поля можлива присутність перед апертурою металеві (золоті) наночастинки 9, у випадку г вона закріплена на металевому зонді 10



В одному із варіантів роль діафрагми з отвором відіграє оптоволокну з конусним звуженням – апертурним зондом. Зовнішня поверхня оптоволокну металізована, вільний від металізації лише кінець загостреного оптоволокну з діаметром, істотно меншим від довжини хвилі випромінювання. Залежно від варіанту реалізації зонд може бути або джерелом світла, або приймачем, або поєднувати обидві ці функції.

У випадку, коли через світловод передається лазерне випромінювання, люмінесценція зразка виникає лише в області ближнього поля, оскільки молекули флуорофора, що знаходяться в ближньому полі, отримують набагато більше енергії збудження, ніж молекули в зоні дальнього поля. Реєстрація отриманого сигналу може проводитися за будь-якою схемою, наприклад подібною до розглянутого раніше в методі STED.

Яскравість точки на одержуваних зображеннях визначається як результат взаємодії електромагнітного поля з досить обмеженою кількістю атомів «освітлюваного» об'єму, однак при потенційно великому числі можливих ефектів такої взаємодії (наприклад, може відбуватися генерація поверхневих поляритонів). Разом із ближньопольовим сигналом може реєструватися і велика кількість паразитних сигналів, наприклад інтерференційний сигнал від незагасяючих електромагнітних хвиль.

Однією з головних проблем ближньопольної мікроскопії є дуже сильні втрати інтенсивності електромагнітного випромінювання, що проходить через отвір у діафрагмі. Величина втрат інтенсивності пропорційна  $a^6$  для діаметра  $a < \lambda$ , у зв'язку з чим зменшення апертури веде до різкого падіння корисного сигналу на фотореєстраторі. Крім того, з оптичних вимірювань досить складно оцінити, чи підійшов зонд до досліджуваного об'єкта на відстань, порівняну з діаметром апертури, при якому ближньопольні методи починають працювати. Тому оптичний зонд поєднують, наприклад, з зондом атомно-силового мікроскопа для чіткої фіксації відстані над поверхнею зразка.

Наступний з варіантів методу ближнього поля – який називається *безапертурним* – може бути реалізований, зокрема, у вигляді зонда, ковзаючого над поверхнею зразка. Однак у даному випадку зонд не є оптоволокну, а є металевим вістряем, на кінці якого знахо-

диться наночастинка золота з діаметром порядку 100 нм . Для використаної наночастинки важливо, щоб в ній виникав плазмонний резонанс у видимій області спектра. Світло лазерного джерела фокусується на цій частинці; довжина хвилі випромінювача обирається такою, щоб виникаючі при цьому на поверхні частинки плазмові коливання підсилювали б поблизу неї флуктуації електромагнітного поля. Інтенсивність такої локалізованої хвилі поводить ся аналогічно випадку еванесцентної хвилі поблизу малого отвору. Локальне електричне поле, в свою чергу, збуджує люмінесценцію в нанообластях досліджуваного об'єкта, яка може бути зареєстрована певним приймачем випромінювання. У цій схемі наночастинка виступає в якості наноантени, тобто перетворює електромагнітну хвилю, що поширюється, у флуктуації ближнього поля, які передають енергію молекулам флуорофора. Оскільки збуджується воксель зразка з відомими координатами, сканування зондом вздовж поверхні зразка приводить до формування зображення з роздільною здатністю, що відповідає діаметру використовуваної наночастинки.

## **Глава 8. Методи створення та застосування фотонних пристроїв**

### **§ 8.1. Стан використання оптичних носіїв у сучасних інформаційних системах**

Оптичні накопичувачі протягом багатьох років були одним з найбільш популярних способів зберігання даних. Розповсюдженість цієї технології була обумовлена здатністю великою інформаційною ємністю оптичних дисків та стабільністю і довговічністю такого носія [262,263] у порівнянні з іншими носіями магнітного і магнітооптичного запису. У сучасних інформаційних технологіях місце і значення оптичних носіїв у значній мірі змінилися. У найближчому майбутньому оптичні приводи будуть повністю видалені з більшості стаціонарних та мобільних комп'ютерів, а оптичні диски будуть все менше використовуватися для зберігання великих об'ємів даних, перенесення інсталяційних пакетів програмного забезпечення та ліцензійної мультимедійної продукції (фільми, музичні твори, ігри тощо). Це пов'язано з тим, що у порівнянні з можливостями сучасного магнітного запису та твердотільними носіями, оптичні диски характеризуються низькою щільністю запису інформації та швидкістю її передачі [264]. Звичайні оптичні системи в кінцевому рахунку обмежуються дифракційним характером світла. Для досягнення необхідного рівня щільності запису і реалізації завдання зберігання великих об'ємів даних необхідно подолати дифракційну межу [265]. Крім того, на сьогоднішній день значні об'єми даних передаються по широким мережевим каналам і зберігаються центрами обробки даних та хмарними сервісами, що є більш зручним та забезпечує ефективний захист від зловмисних дій. Але, слід зауважити, що оптичний запис інформації через особливості реєстрації даних у вигляді мікрорельєфу зберігає своє значення для архівного зберігання даних і у даній області може вважатися найбільш перспективним підходом. Головним фактором, який обмежує широке використання оптичних носіїв є їх недостатня ємність. Кращі зразки оптичних носіїв довготермінового зберігання Archival Disc (Archival Disc компаній Sony and Philips) мають

ємність 300 ГБ зі строком зберігання 100 років. В цих дисках для забезпечення надійного зберігання даних використовується одно-разовий запис. Прискорене тестування Archival Disc на старіння дозволяє виробникам стверджувати, що середній термін служби архівного диска становить не менше 100 років при температурі 30° С і відносній вологості 70%. Забезпечити таку ємність носія вдалось за рахунок використання тришарового запису та здійснення запису даних як у направляючих доріжках, так і в зонах між доріжками. Розробники планують збільшення ємності Archival Disc до 300 ГБ [264]. Крім компанії Sony, з 2018 року тайванська компанія Ritek буде випускати оптичні диски AD [266]. Крім традиційних методів протягом останніх років було зроблено багато спроб комерціалізації голографічних систем зберігання даних. Технологія голографічного зберігання даних була запропонована декілька десятиліть тому. Головна перевага голографічного зберігання даних полягає у тому, що воно забезпечує об'ємний запис інформації. Однак, реалізовано тільки декілька голографічних запам'ятовуючих пристроїв. У 2005 р. було розроблено технологію голографічних універсальних дисків (HVD), а в 2009 р. компанія *General Electric* представила подібну технологію власної розробки. Запропонована технологія не була доведена до рівня широкого практичного застосування. Очікується, що в майбутньому голографічне зберігання отримає новий імпульс і буде розвиватися для задоволення всіх вимог щодо зберігання даних та зменшення фінансових витрат цифрових бібліотек [267, 268]. У період з 2001 по 2009 роки компанія InPhase Technology створила декілька типів носіїв ємністю 300 Гб на диск та тривалістю життя 50 років [265, 269]. Інтенсивні дослідження були спрямовані на подолання дифракційної межі та досягнення значного збільшення ємності оптичних носіїв. Пропонувалось використовувати ближньопольові сканувальні оптичні мікроскопічні зонди, твердотільні імерсійні лінзи та плазмонні лінзи. Принцип роботи цих методів базується на збудженні та збиранні відбитих хвиль на малих відстанях між об'єктивом та носієм запису. Основним недоліком цих методів є те, що оптична головка запису може працювати тільки у безпосередній близькості до поверхні носія на відстанях в десятки нанометрів

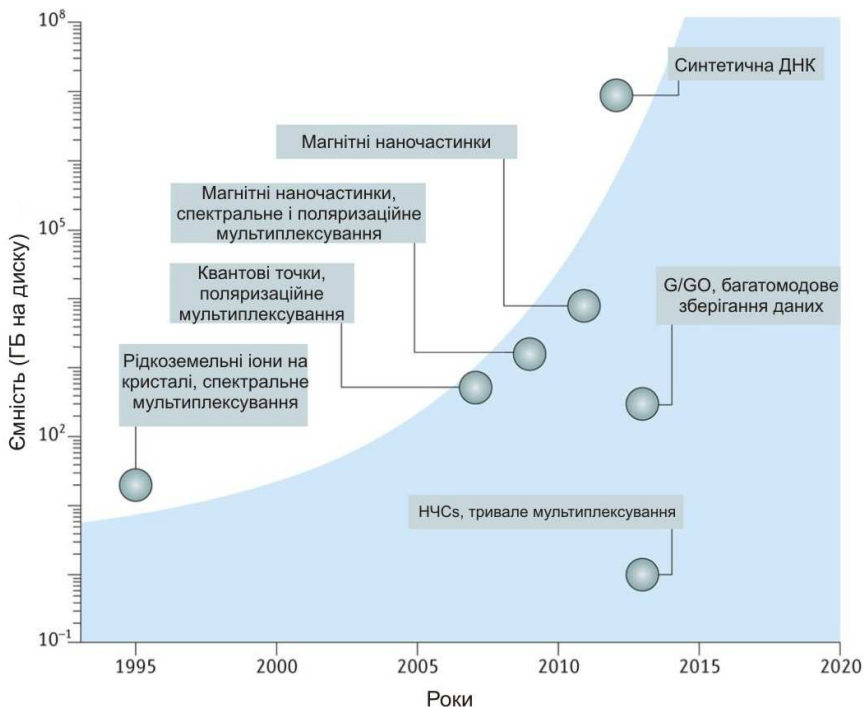
[265].

Найбільш перспективним шляхом досягнення високої ємності є технологія 3D оптичного запису з використанням методу запису даних STED (stimulated emission depletion). У цьому методі в процесі запису використовуються два лазерних промені: один – для селективної активації, а інший – для дезактивації флюорофорів. У цьому випадку, розташовані в центрі пучка молекули, можуть флюоресціювати. Ця технологія дає можливість записувати елементи з розмірами, значно меншими дифракційної межі. Показана можливість запису елементів з розмірами 9 нм, а, відповідно, і створення оптичних носіїв ємністю 1ПБ [265].

### **§ 8.2. Використання наноструктурованих матеріалів для надщільного оптичного запису**

Підвищення щільності запису на оптичні та магнітні носії пов'язують з використанням наноструктурованих реєструвальних матеріалів з характерними розмірами структур у десятки нанометрів [270]. Наноматеріали мають унікальні механічні, електронні та оптичні властивості завдяки сильному утриманню електронів, фотонів і фононів на наномасштабному рівні. Це дозволяє розробити проривні методи оптичного зберігання даних з надвисокою щільністю запису, надзвичайно тривалим терміном зберігання даних та ультранизьким споживанням енергії [265]. Увага до використання наноструктурованих реєструвальних матеріалів пов'язана, у першу чергу, з можливістю резонансного підсилення оптичного та магнітооптичного відбитого сигналу за допомогою субмікронних включень і наноструктурування реєструвальних матеріалів. Дослідження в галузі нанотехнологій призвели до розробки багатьох нових наноматеріалів, які можуть бути використані в пристроях зберігання даних (рис. 8.1).

Нанорозмірні матеріали дозволяють використовувати одиничні або групи наночастинок для представлення інформаційних одиниць. Неорганічні наноматеріали особливо підходять для технологій зберігання даних завдяки високому одно- та двофотонному поглинанню, широкій смузі поглинання, високій квантовій ефективності, тривалості флуоресценції, високій фотостабільності [265].



**Рис. 8.1.** Можливості технологій зберігання даних на наноматеріалах. Хронологія показує еволюцію можливостей різних баз зберігання даних, які використовують різноманітні наноматеріали: металеві НЧ, графен та оксид графену (G і GO), напівпровідникові квантові точки, нанокристали з рідкоземельними елементами (НЧ Cs), магнітні НЧ та синтетичну ДНК. Синє затінення ілюструє тенденцію збільшення ємності носіїв з часом [265]

Продовжується розробка світлочутливих матеріалів, які використовуються для запису інформації на багатошарових оптичних дисках з флуоресцентним зчитуванням. Для підвищення щільності запису на оптичних носіях пропонується використовувати спектральне і поляризаційне ущільнення.

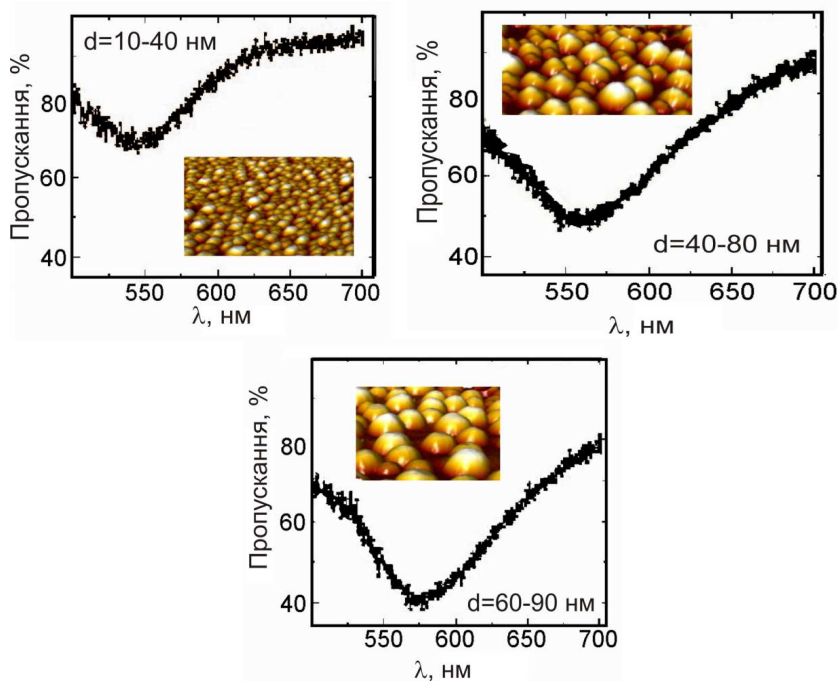
Вирішити проблему такого запису можливо з використанням наноструктурованих матеріалів. Запропоновано і реалізовано декілька наноструктурованих фоточутливих матеріалів на базі металевих наночастинок (НЧ). Характеристики таких матеріалів в основ-

ному залежать від локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ППР), який пов'язаний зі збудженням колективних коливань вільних електронів в НЧ при їх опроміненні світлом з певною довжиною хвилі. Поверхневі плазмони дуже чутливі до геометрії та розміру наночастинок. При збільшенні середнього розміру наночастинок максимум смуги ППР  $\lambda_m$  зсувається в довгохвильову ділянку спектру. Для прикладу, на рис. 8.2 наведені спектри оптичного пропускання та АСМ-зображення неупорядкованих масивів НЧ Au різної морфології, одержаних шляхом відпалу в атмосфері аргону при температурах 673-773 К тонких (10-20 нм) плівок золота [271, 272]. Видно, що з ростом діаметру напівсфер  $\lambda_m$  зсувається в червону ділянку спектру. Така ж картина виявлена і для неупорядкованих масивів НЧ Ag, одержаних відпалом тонких плівок срібла [273, 274]. Одна плазмонна смуга характерна і для коротких нанодротів (з низькими значеннями співвідношення довжини ( $l$ ) нанодротів до їх діаметру ( $d$ )) (рис. 8.3) [275]. При цьому, як і у випадку масивів напівсферичних наночастинок, збільшення діаметру нанодротів супроводжується зсувом максимуму смуги ППР у довгохвильову ділянку спектру. Крім того, перехід від сферичної форми металевих наночастинок до анізотропної (нанотрубки, нанодроти, нанострижні) призводить до зміни оптичних спектрів поглинання. Такі анізотропні масиви наночастинок демонструють дві смуги поглинання. На рис. 8.4 показане схематичне представлення коливань електронної хмари навколо металевих наночастинок різної форми та відповідні їм спектри поглинання, а на рис. 8.5 спектри поглинання масиву нанодротів Ag з високим значенням  $l/d$ . Перша смуга виникає внаслідок поперечного плазмонного резонансу, а другу приписують поздовжньому плазмонному резонансу [275].

Протягом багатьох років були розроблені надійні та доступні методи формування металевих НЧ різної форми розмірами від 1 до 100 нм. Деякі з них розглянуті в розділі 9.1.

Ідеальним матеріалом для створення оптичних носіїв виявилися наночастинки золота у вигляді нанодротів різних розмірів, розташованих під різними кутами. Коли поляризоване світло лазера попадає на золоті наночастинки, воно переорієнтовує лише ті з них, чие розташування відповідає певному напрямку поляризації.

Поляризоване лазерне випромінювання здійснює запис лише на певній підмножині нанодротів. Для запису нових даних достатньо змінити поляризацію світла. До того ж золоті нанодропи чутливі до довжини хвилі лазерного випромінювання. Світлові хвилі різної довжини орієнтують з певним співвідношенням довжини і ширини.

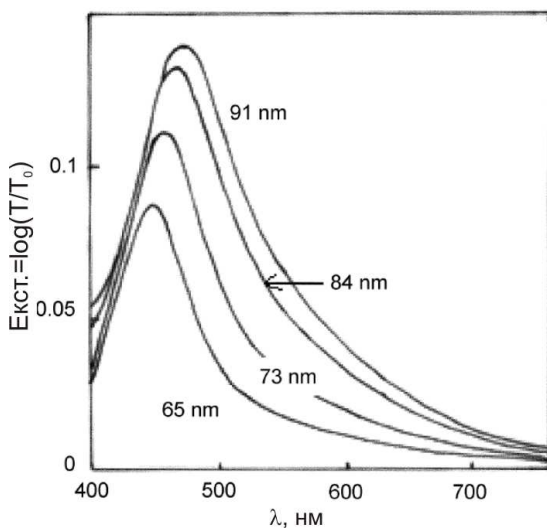


**Рис. 8.2.** Спектри оптичного пропускання неупорядкованих масивів НЧ Au різної морфології та їх АСМ-зображення [272]

Застосовуючи різні поляризації та різні довжини хвиль лазерних променів, можна отримати абсолютно різні канали для запису інформації на диск. При використанні технології запису, яка використовує дві поляризації ( $0$  і  $90^\circ$ ) і три довжини хвиль лазерного випромінювання, дифракційно обмеженою оптичною системою можна записати 1,6 ТБ даних на диск розміру DVD. Використання інших типів поляризації дозволить збільшити ємність диску до 7,2



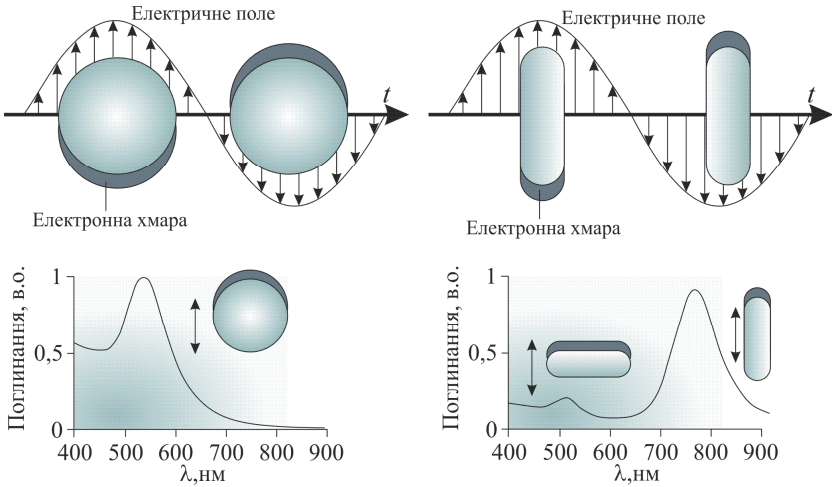
ТБ. Введення додаткових параметрів у технологію запису інформації на оптичний диск також несе нові можливості для шифрування даних. У цьому способі можна зберігати 10 різних патернів на диску, і при цьому тільки ті, хто знає правильну довжину хвилі і поляризацію, зможуть вибрати правильний патерн для зчитування. Відтворення даних здійснюється малопотужним лазером, яким, при скануванні поверхні диска, і визначаються області з переорієнтованими та звичайними наночастинками. Перевага малопотужного лазера полягає в тому, що він не зачіпає поверхневі шари при читанні більш глибоких [277].



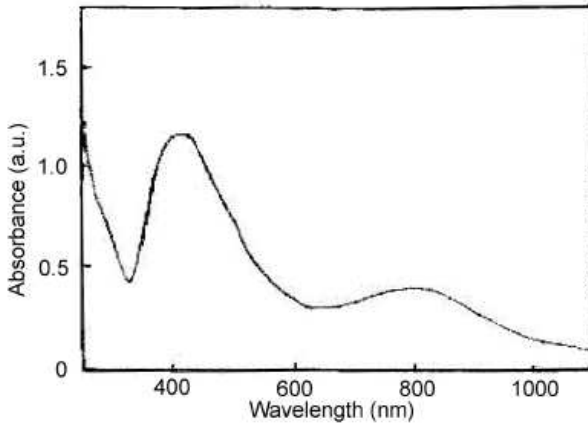
**Рис. 8.3.** Спектри екстинкції нанодотів срібла різного діаметру і фіксованої довжини (50 нм). Електричне поле збуджуючого світла перпендикулярне до осей нанодотів [275]

Методи нанотехнологій дозволяють не тільки збільшити ємність оптичних носіїв, але і забезпечити довготермінове зберігання даних. Зокрема, створення оптичної пам'яті для довготермінового зберігання даних планується з використанням наноплазмонного запису на гібридних скляних нанокомпозитах. Інформація записується на золотих нанорозмірних стрижнях, включених до скляної

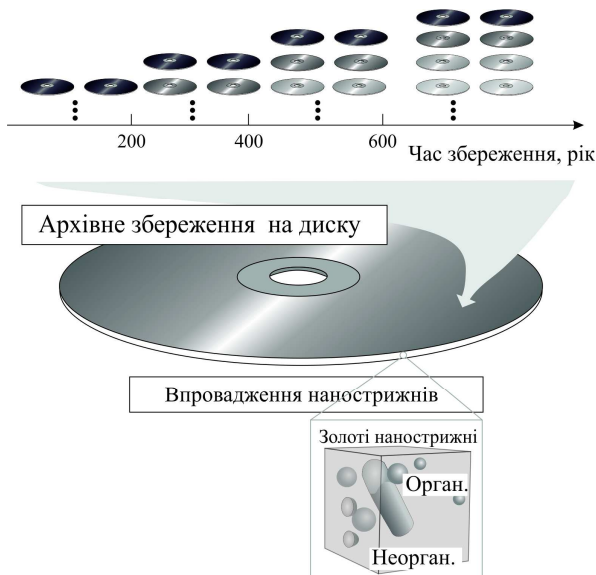
матриці (рис.8.6). Висока щільність запису на таких носіях забезпечується багаторівневим методом запису, а ємність таких носіїв може становити понад 10 ТБ [278]. Такі носії можуть забезпечити зберігання даних протягом 600 років, що відкриває нові можливості для створення довготермінової пам'яті даних.



**Рис. 8.4.** Металеві наночастинки різної форми та відповідні їм спектри поглинання [276]



**Рис. 8.5.** Спектр поглинання масиву нанодротів Ag [275]



**Рис. 8.6.** Оптична пам'ять на золотих наночастинках [279]

Для перевірки надійності та функціональності даного класу оптичної пам'яті на розроблених композитах була використана спеціальна технологія запису та зчитування інформаційних блоків, що включала використання імпульсів фемтосекундного лазеру. Формування нанострижнів у матриці реєструвального середовища, що характеризувалося більшим модулем Юнга, було вивчено через аналіз спектрів розсіювання окремого нанострижня [279]. Крім збільшення терміну збереження інформації, збільшення модуля Юнга для композитів дозволяє здійснити точний контроль форми нанострижнів, що необхідно для формування багаторівневої оптичної пам'яті високої інформаційної ємності.

Використання оптичних носіїв для архівного зберігання даних пов'язують також з голографічними запам'ятовуючими пристроями, в яких будуть використовуватися нові нанокompозитні матеріали. Вважається, що використання нових наноструктурованих фоточутливих матеріалів дозволить вирішити декілька головних проблем, які раніше перешкоджали практичному застосуванню пристроїв голографічного запису та зберігання інформації. Роз-

роблено декілька типів композитних наноструктурованих матеріалів. Основою одного з таких матеріалів є тонкий напівпровідниковий шар, що складається з діоксиду титану і срібних наночастинок [280]. Лазер записує інформацію саме на срібні наночастинки, змінюючи їх заряд. Дані можна зберігати у вигляді тривимірних голограм, оскільки різні довжини хвиль лазерного світла впливають на наночастинки по різному. Розрахунки показують, що на плівку розміром  $10 \times 10$  см і товщиною 620 нм можна записати інформацію обсягом  $\sim 8,5$  ТБ.

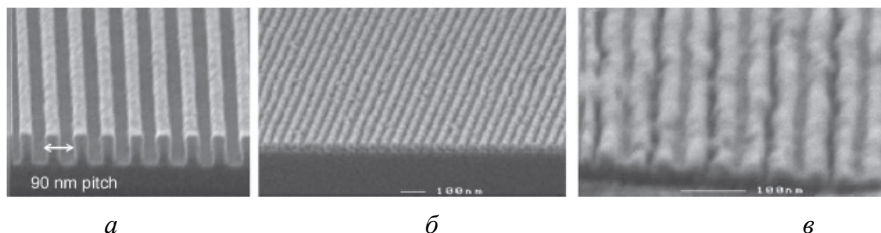
Для запобігання випадковому видаленню інформації ультрафіолетовим світлом на fotocутливий матеріал наносять додатковий шар завтовшки до 2 нм, що захоплює електрони, вибиті з матеріалу фотонами ультрафіолетового діапазону [281]. В [280] запропонований fotocутливий матеріал, в якому прозорі кварцові наночастинки в кількості 25% від загального об'єму, рівномірно розподілені у полімерному матеріалі, що складається з суміші мономерів декількох типів.

### **§ 8.3. Фотонні структури, одержані методом інтерференційної літографії**

Під час виготовлення періодичних структур різної мірності, штампів для наноімпринтної літографії, формування ґраток на поверхні металевих, напівпровідникових і діелектричних матеріалів, голографічних захисних елементів, фотонних і плазмонних структур, гранульованих структур різних типів, шаблонних структур нанометрового масштабу і порівняно великої площі широко використовують інтерференційну літографію. Сучасні методи багатопроменевої інтерферометрії, які використовуються для формування топології експонуючого світлового поля і в сучасній ультрафіолетовій фотолітографії, спроможні забезпечити розділення порядку десятків нанометрів. За рахунок фазового зсуву між інтерференційними зображеннями і повторного опромінення фоторезисту можуть бути нанесені нові структурні вставки на вже створені структури, а також отримані структури з подвійною щільністю ліній [282].

При використанні лазерів з довжиною хвилі УФ-діапазону та імерсійного методу за допомогою інтерференційної літографії мо-

жна отримувати періодичні структури розміром до 50 нм (рис. 8.7). За деякими параметрами (наприклад, можливістю та якістю обробки великих площ, швидкістю виготовлення періодичних структур, низькою вартістю) даний метод можна зіставити з сучасною оптичною літографією, за допомогою якої створюються інтегральні схеми із ще меншими розмірами, наноімпринтною та наносферною літографіями [270, 283-285].

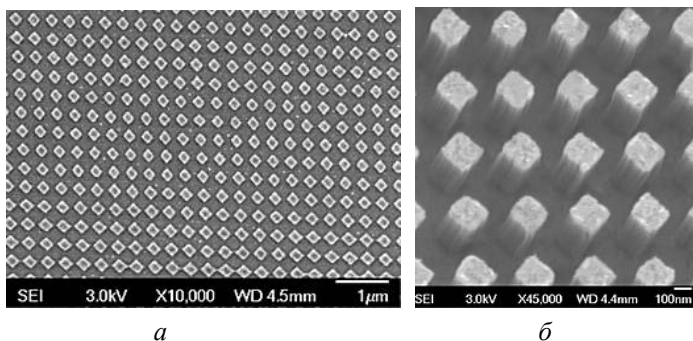


**Рис. 8.7.** Нанорельєфні структури, отримані методом інтерференційної літографії: *а* – ґратка на фоторезисті з кроком 50 нм, записана лазером з довжиною хвилі 193 нм (використана водна імерсія); *б, в* – ґратка з подвійним кроком (при різних збільшеннях), отримана методом подвійного експонування [282].

Процес створення інтерференційних структур різної розмірності досить простий. Пучок когерентного лазерного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$  ділиться на два пучки, які падають на покриття фоторезистом підкладку під кутами  $+\theta$  і  $-\theta$ . Результуюча інтерференційна структура має період  $\lambda/2\sin\theta$  [285]. Для цієї мети можна використати будь-який лазер, однак, більшість досліджень виконані з використанням Ar- ( $\lambda=364$  нм), KrF- ( $\lambda=248$  нм), ArF- ( $\lambda=193$  нм) - лазерів. Граничні значення напівширини інтерференційних структур для кожного з цих лазерів рівні 91, 61 і 48 нм, відповідно. Подальше зменшення розмірів елементів інтерференційних структур можливо за рахунок використання імерсійних методів. Наприклад, застосовуючи воду як імерсійну рідину ( $n=1,44$ ), при експонуванні фоторезистів лазером з довжиною хвилі 193 нм можна зменшити напівширину інтерференційної структури до 33 нм [270]. Відмітимо, що контрастність структур, отриманих методом інтерференційної літографії, залежить від поляризації оптичних променів, особливо при великих кутах падіння.

За допомогою інтерференційної літографії можливо отримувати одно-, дво- та тривимірні періодичні структури за рахунок інтерференції в об'ємі фоторезисту лазерних променів, що знаходяться в різних площинах. Ще складніші структури можна створювати чергуванням інтерференційної літографії з традиційними мікролітографічними методами – осадження металів, у тому числі електрохімічне, і травлення, включаючи іонне травлення. Завдяки періодичній природі інтерференційної картини за допомогою ІЛ можна створювати періодичні структури різної форми, а саме, наностовпчики і наногратки з розмірами 50–60 нм (рис. 8.8).

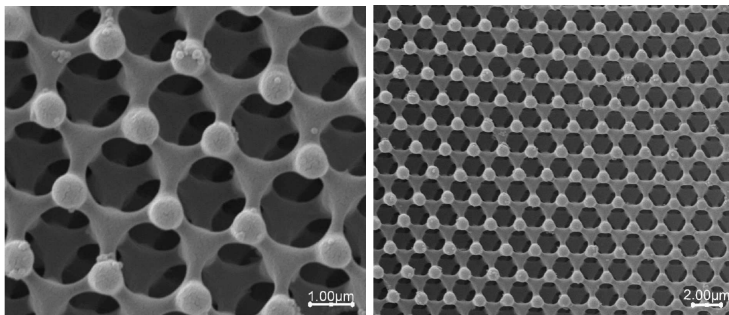
Останнім часом все більша увага приділяється фотонним кристалам – матеріалам нового типу, в яких діелектрична проникність періодично змінюється у просторі (в одному, двох або трьох вимірах) з періодом на порядки більшим за період основної ґратки, що забезпечує брегівську дифракцію світла [270, 287-289]. Як уже відзначалося в підрозділі 1.7, для синтезу фотонних кристалів використовуються різні методи, наприклад, після інфільтрації кремнію в структуру опалу. Більш детально методи формування 1D-, 2D- та 3D-фотонних кристалів розглянуті в [287, 289].



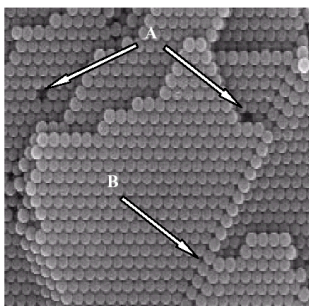
**Рис. 8.8.** *a* – зображення мікроструктури на фоторезисті, виготовленої методом інтерференційної літографії (розмір елементів 200 нм, крок 350 нм); *б* – кремнієві нанодропи, отримані за допомогою шаблону представленого на позиції *a* [286].

Перспективним для створення фотонних кристалів є метод тривимірної інтерференційної літографії. При експонуванні фоторезисту тривимірною інтерференційною картиною можна забезпе-

чити майже ідеальну періодичність структури. На рис. 8.9 приведено зображення фотонного кристалу, отриманого методом інтерференційної літографії з використанням триразового експонування плівки полімерного фоторезисту.



**Рис. 8.9.** SEM зображення фотонного кристалу, отриманого методом інтерференційної літографії з використанням триразового експонування плівки фоторезисту [288].

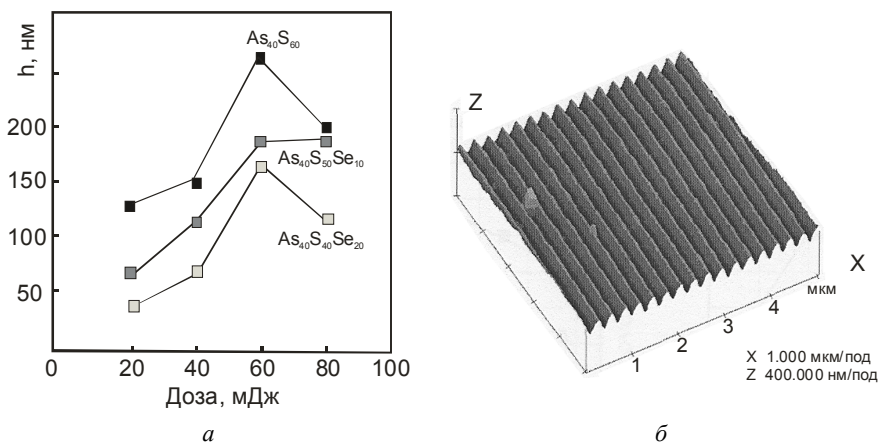


**Рис. 8.10.** SEM зображення фотонного кристалу на основі латексних сфер: *A, B* – структурні дефекти ґратки [290]

В [290] наведені результати досліджень фотонних кристалів на базі латексних наносфер. Тривимірні структури із таких наносфер (рис. 8.10) зібрані у щільно упаковані ґратки за допомогою капілярних сил та зварені між собою при термічному відпалі у вакуумі.

Реалізації методу інтерференційної літографії сприяє використання неорганічних резистів на базі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) [270, 274-279]. Фотоструктурні перетво-

рення в плівках ХСН призводять до зміни не тільки оптичних і механічних властивостей, але і хімічних [291-298]. Завдяки фотоіндукованим змінам хімічних властивостей такі світлочутливі шари (неорганічні резисти) мають різні швидкості травлення опромінених і неопромінених ділянок, що важливо з точки зору їх широкого практичного використання. Такі резисти перспективні для запису інформації, інтерференційних картин, формування дифракційних ґраток та рельєфно-фазових голограм, що є основою виробництва оригіналів оптичних дисків, голографічних захисних елементів та елементів сенсорної техніки.



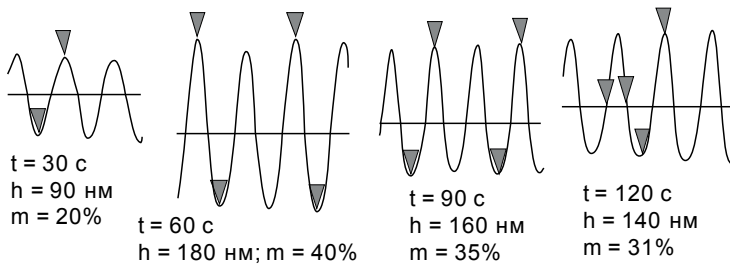
**Рис. 8.11.** Залежність глибини штриха ГДР, записаних на  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  товщиною 1 мкм з періодами  $1200 \text{ мм}^{-1}$  від дози експонування (а) та поверхня ГДГ на шарі  $As_{40}S_{60}$  з періодом  $3600 \text{ мм}^{-1}$  після травлення протягом 90 с (б) [299]

В [299] на резистивних шарах  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  за допомогою He-Cd лазера ( $\lambda=440 \text{ нм}$ ) голографічним методом були записані високоефективні голографічні дифракційні ґратки (ГДГ) із просторовими частотами від  $900$  до  $3600 \text{ мм}^{-1}$ . Післяекспозиційна хімічна обробка шарів ХСН проводилася за допомогою органічного протравлювача на основі амінів [300]. Дослідження рельєфу ГДГ, проведені за допомогою АСМ, показали, що вказані резисти дозволяють записувати оригінали ґраток у залежності від складу та експозиції (рис. 8.11, а). Слід відмітити, що раніше [301-303] були записані

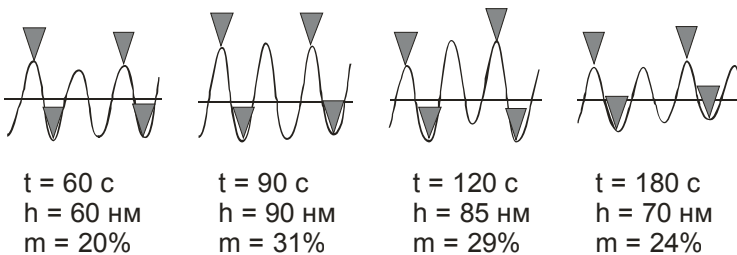


ГДГ на більших довжинах хвиль He-Ne- і Ag-лазерів. Однак, такий запис, у порівнянні з записом на He-Cd-лазері, відбувається за умови меншої фоточутливості резисту, а, отже, вимагає використання більших потужностей.

Характерною рисою ГДГ, записаних на шарах  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  з допомогою He-Cd-лазера, є відносно висока якість профілю штриха (рис. 8.11, б). Зокрема, в залежності від умов експонування, післяекспозиційної обробки (часу травлення) та хімічного складу плівок даної системи в [299] одержані ґратки з високою глибиною модуляції  $20 \leq m \leq 40\%$  ( $m=h/d$ , де  $h$  – висота штриха,  $d$  – період ґратки) (рис.8.12) й водночас близькою до синусоїдальної форми профілю, що забезпечує їх високу дифракційну ефективність (60-90 %). При цьому встановлено, що оптимальна тривалість травлення лежить в межах 30-90 с.



a



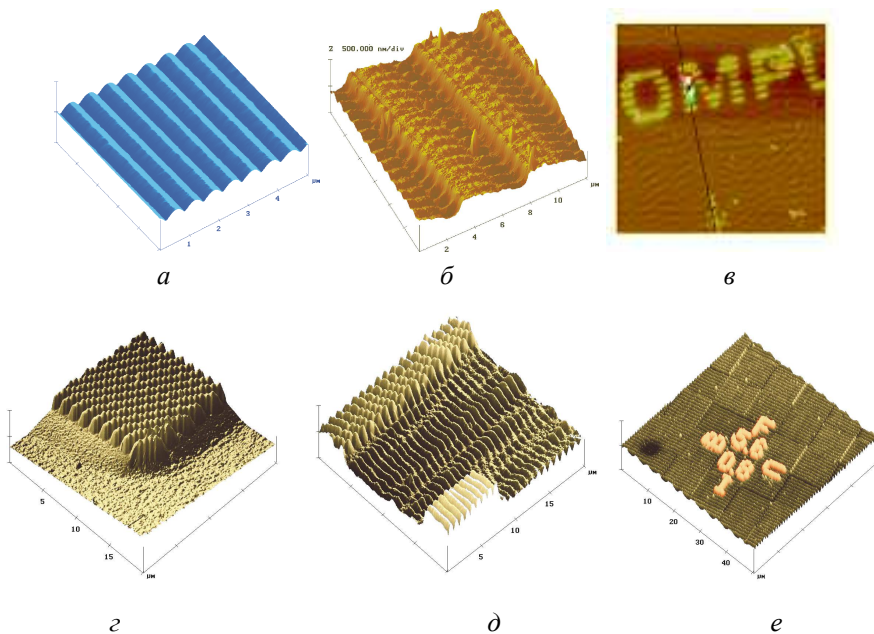
б

**Рис. 8.12.** Рельєф ГДГ, записаних на шарі  $As_{40}S_{60}$ , з періодами  $2200 \text{ мм}^{-1}$  ( $d = 454,5 \text{ нм}$ ) (a) та  $3400 \text{ мм}^{-1}$  ( $d = 294 \text{ нм}$ ) (б) і різними часами травлення [299]

В [291] наведені дані про можливість запису на неорганічних фоторезистах за технологією Dot-matrix дифракційних структур з висотою елементів до 600 нм і періодом до 950 нм.

Застосовуючи технологію імерсійної інтерференційної літографії на неорганічних резистах можна формувати періодичні структури з просторовою частотою  $6000\text{--}8000\text{ мм}^{-1}$  [293]. Неорганічні резисти на основі халькогенідів миш'яку можуть використовуватися для створення комбінованих оптико-цифрових захисних елементів, до складу яких входять фрагменти синтезованих голограм, мікротексти, мікролінії, складні фонові шаблони, засновані на випадкових процесах і фрактальній геометрії, приховані машинозчитувані образи. Запис складних ідентифікаційних позначок з високим рівнем захищеності здійснюється з використанням різних джерел експонувального випромінювання: лазерів з різними довжинами хвиль та електронного променя [304-307]. Фрагменти мікрорельєфу поверхонь деяких захисних елементів наведені на рис. 8.13.

Аморфні плівки ХСН з високими значеннями показника заломлення  $\bar{n}$  (2.3–3.5) використовуються для виготовлення мікропризмових ґраток, які використовуються для вводу ІЧ випромінювання до оптоволокна з високим  $\bar{n}$  [308]. Використання неорганічних фоторезистів дозволяє значно спростити процес виготовлення мікропризмових ґраток, лінз Френеля та мікролінз. При використанні органічних фоторезистів після виготовлення методом проекційної фотолітографії рельєфних зображень необхідно здійснювати анізотропне іоннопроменеве травлення матеріалу підкладки або спеціального шару (наприклад,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GaAs}$ ) [291]. В [308] при виготовленні мікропризмових ґраток був використаний фоторезист на основі халькогенідних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3\cdot\text{As}_2\text{Se}_3$  товщиною 4 мкм з квазілінійною експозиційною характеристикою та негативний протравлювач на основі етилендіаміну, який забезпечував відношення швидкостей травлення неопромінених і опромінених ділянок  $\sim 40$  (при експонуванні лазером з  $\lambda=532\text{ нм}$  і  $E=30\text{ мВт/см}^2$ ). Це дозволило одержати високоефективні мікропризмові ґратки з характеристиками, наведеними в табл. 8.1.



**Рис.8.13.** Фрагменти мікрорельєфу поверхонь оригіналів ГДГ (а), оптичних захисних елементів (б, в), цифрової голограми (г), оптичної і цифрової голограми (д) та комбінації оптичної і цифрової голограм з субмікронним текстом (е) [305-307]

**Таблиця 8.1.** Параметри мікропризмових ґраток, сформованих в плівці халькогенідного напівпровідника  $As_2S_3 \cdot As_2Se_3$  [308].

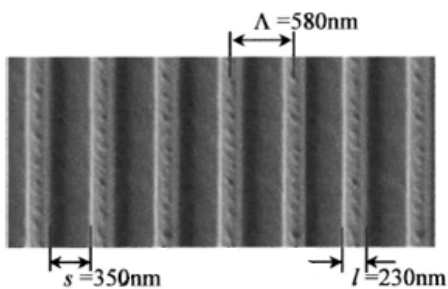
Показник	Значення параметрів мікропризм			
Висота мікропризм, мкм	3,31	3,49	3,50	3,47
Ширина бази мікропризм, мкм	5,0	49,2	70,0	203
Довжина бази мікропризм, мкм	1000	2000	2000	1000
Шорсткість, нм	0,5	0,5	0,5	0,5
Кількість мікропризм у ґратці	128×8	64×4	64×4	32×1
Коефіцієнт заповнення, %	100	100	100	100

Завдяки високим значенням показника заломлення ХСН є перспективними матеріалами і для виготовлення фотонних кристалів (ФК) різної розмірності та локального налаштування оптичних фо-

тонних кристалів, виготовлених з напівпровідникових матеріалів IV та III-V груп [309-315].

Одним із можливих кандидатів на роль одномірного фотонного кристалу є дифракційна плоска ґратка гофрованого типу, виготовлена голографічним методом. Однак, профіль ґраток, сформованих на поверхні халькогенідних плівок типу  $As_2S_3$ ,  $As_2S_3-As_2Se_3$  (рис. 8.11, б), має округлу, а не ступінчасту форму, оскільки для інтенсивностей інтерференційних смуг, перенесених на резисти, характерний просторовий розподіл гаусівського типу. У зв'язку з цим голографічні дифракційні ґратки, розглянуті вище, не зовсім придатні для використання в якості 1D фотонних кристалів.

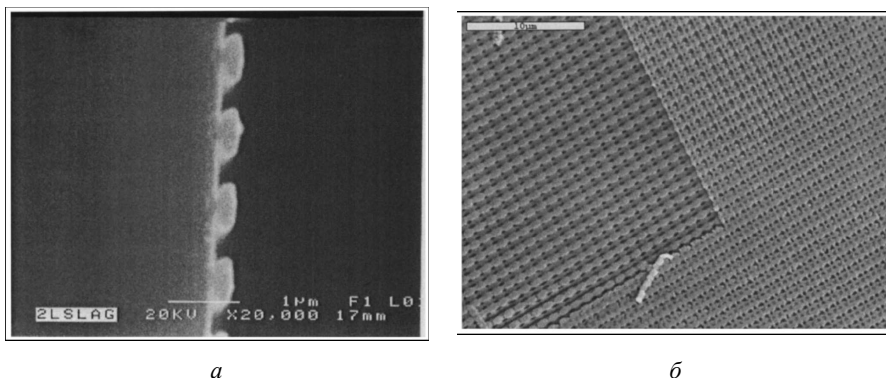
Одержання якісного плоского 1D ФК можливе при умові правильного вибору матеріалу фоторезисту, режимів фотолегуння та запису, процесу травлення. В [309] наведено приклад виготовлення планарного гофрованого 1D ФК на основі фотолегованих сріблом плівок  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$  голографічним методом, заснованим на ефекті заточування країв областей фото легуння, який робить форму ґраток більш ступінчастою. В якості джерела світла використовувався He-Cd-лазер (325 нм). СЕМ-зображення планарного 1D ФК, одержаного даним голографічним методом, та його параметри наведені на рис. 8.14. В [309] також анонсується можливість використання даного методу і для виготовлення 2D фотонних кристалів.



**Рис. 8.14.** СЕМ-зображення планарного 1D фотонного кристалу, одержаного голографічним методом [309]

В [309, 311] *LbL* (layer-by-layer), методом в якому двопробнева голографічна літографія поєднана із селективним травленням,

виготовлені 3D ФК на основі халькогенідних плівок  $As_{45}Se_{45}Te_{10}$  та  $As_{40}S_{60}$ . Оскільки в цих експериментах використовувалось однофотонне поглинання, літографічний етап можна було здійснювати тільки для виготовлення одного шару за один прохід. У подальшому ці шари (4) накладались один на інший. СЕМ- і АСМ-зображення одного шару (ґратки) і чотиришарової структури (3D ФК) наведені на рис. 8.15 і 8.16. Оптичні параметри таких структур (наприклад, робоча довжина хвилі) легко змінювати варіацією кутів між записуючими променями.

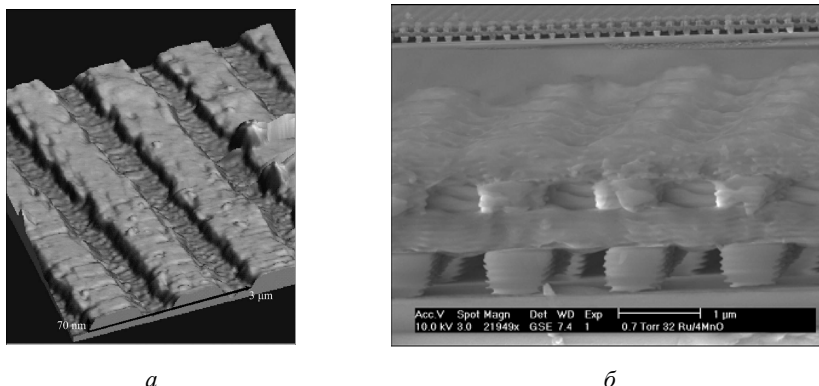


**Рис. 8.15.** СЕМ-зображення одного шару (а) і чотиришарової структури (б), сформованих на основі халькогенідної плівки  $As_{40}Se_{45}Te_{10}$  [310]

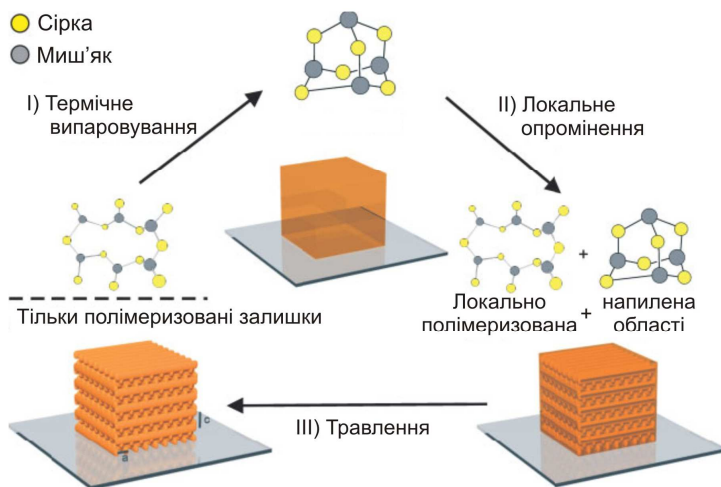
Як показано в [270], одним із найбільш ефективних методів створення тривимірних субмікронних структур, у т.ч. і фотонних кристалів, є двофотонна літографія. Експонування здійснюється інтерферуючими променями. Важливе значення для створення 3D ФК з визначеними показниками має процес селективного травлення.

На рис. 8.17 наведена схема процесу виготовлення 3D ФК шляхом прямого лазерного запису з використанням двофотонного поглинання на халькогенідній плівці  $As_{40}S_{60}$  товщиною 11 мкм [312], яка включає три етапи: 1 – термічне напилення плівки; 2 – лазерне опромінення; 3 – мокре травлення. СЕМ-зображення фотонних кристалів, одержаних даним методом, наведені на рис. 8.18. Відмітимо, що час запису восьмишарової структури площею  $22 \times 22$

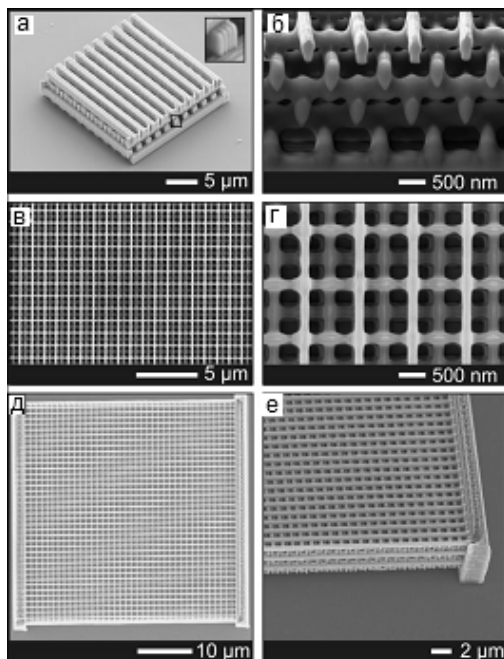
мкм склав  $\sim 10$  хв. Слід відмітити, що наведена в [312] технологія виготовлення 3D ФК на основі плівки ХСН, дозволила суттєво зменшити деформацію кристалу, яка в фотонних кристалах на основі органічних фоторезистів складає 2 % (рис.8.19) і спрямована перпендикулярно до підкладки [316].



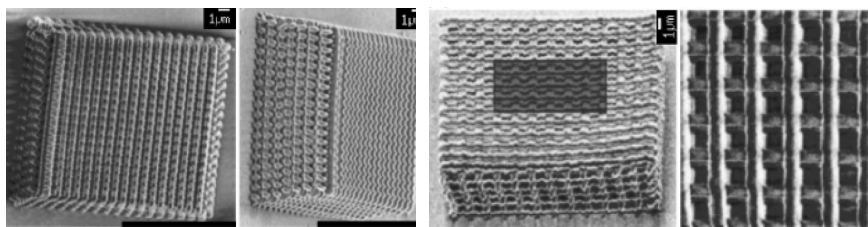
**Рис. 8.16.** АСМ (а)- та СЕМ (б)-зображення одного шару (а) і чотиришарової структури (б), сформованих на основі халькогенідної плівки  $As_{40}S_{60}$  [311]



**Рис. 8.17.** Етапи виготовлення тривимірного фотонного кристалу методом прямого лазерного запису на плівці  $As_2S_3$  [312]



**Рис. 8.18.** Зображення 3D ФК на основі  $As_{40}S_{60}$ , одержаних прямим лазерним записом [312]



**Рис. 8.19.** Зображення фотонних кристалів 20x20 мкм отриманих методом двофотонної літографії[317]: *a* і *б* – без компенсації деформацій у процесі селективного травлення; *в* і *г* – з компенсацією деформацій [316].

## § 8.4. Формування поверхневих рельєфних структур прямим(оптичним) методом

Тривалий час вважалося, що модифікація поверхні плівок ХСН за рахунок їх опромінення світлом можлива тільки при додатковій обробці хімічними травниками. Однак, виявлення гігантською фотопластичного ефекту [317-319] у халькогенідних плівках при їх опроміненні світлом з області краю власного поглинання і відповідно, фотоіндукованого латерального масопереносу(мас-транспорту) матеріалу плівки в більш або менш засвічену ділянку(залежно від складу плівки та умов опромінення) [320-322], дозволило одержувати поверхні, рельєфні ґратки (ПРГ) субмікронного розміру суто оптичним прямим методом [323-325]. Цей метод, як правило, використовує проекцію інтерференційної картини, яка сформована при взаємодії двох або більше плоских когерентних хвиль, на поверхню плівки ХСН з боку підкладки. Перевага такої технології – формування рельєфних мікро- та нанорозмірних структур безпосередньо у процесі запису без додаткової хімічної обробки.

Формування поверхневих ґраток прямим методом можливе з використанням різних схем запису щодо орієнтації вектора поляризації світла записуючих лазерних променів (рис. 8.20.) приблизно однакової інтенсивності. В *p-p*- схемі вектор електричного поля записуючих променів орієнтований паралельно площині падіння, в *s-s*- схемі цей же вектор орієнтований ортогонально до площини падіння. В ряді експериментів по формуванню ПРГ використовувалася підсвітка додатковим лазером такої ж довжини хвилі і потужності, поляризованого ортогонально до поляризації записуючого лазера. Варіанти реалізації прямого методу формування ПРГ наведені в [270, 325].

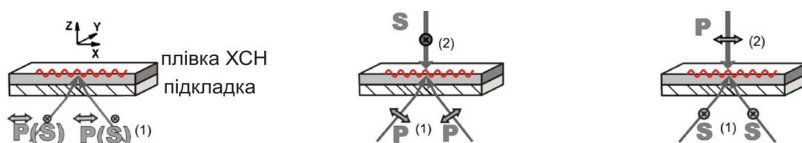


Рис. 8.20. Схеми запису поверхневих рельєфних ґраток [322].

Зважаючи на особливості *in-situ* вимірювань деформації по-



верхні методом зондової мікроскопії [323, 324], особливості оптичного запису рельєфу поверхні в плівках ХСН вивчалися в режимі реального часу за допомогою АСМ з використанням пристрою, який дозволяє одночасно проводити як експонування зразків у різних оптичних схемах опромінення, так і досліджувати кінетику відповідних змін їх рельєфу [325]. Криві дифракцій при рості ПРГ (інтенсивність світла в першому дифракційному максимумі) реєструвалися за допомогою волоконного спектрофотометра Ocean Optics.

Приклад ПРГ, одержаних в *p-p*- і *s-s*-схемах запису на плівці Se з використанням твердотільного лазера з довжиною хвилі 660 нм та інтенсивністю 100 мВ/см<sup>2</sup>, наведені на рис. 8.21.

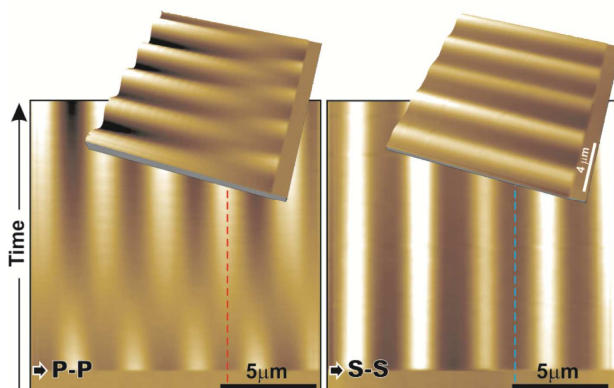
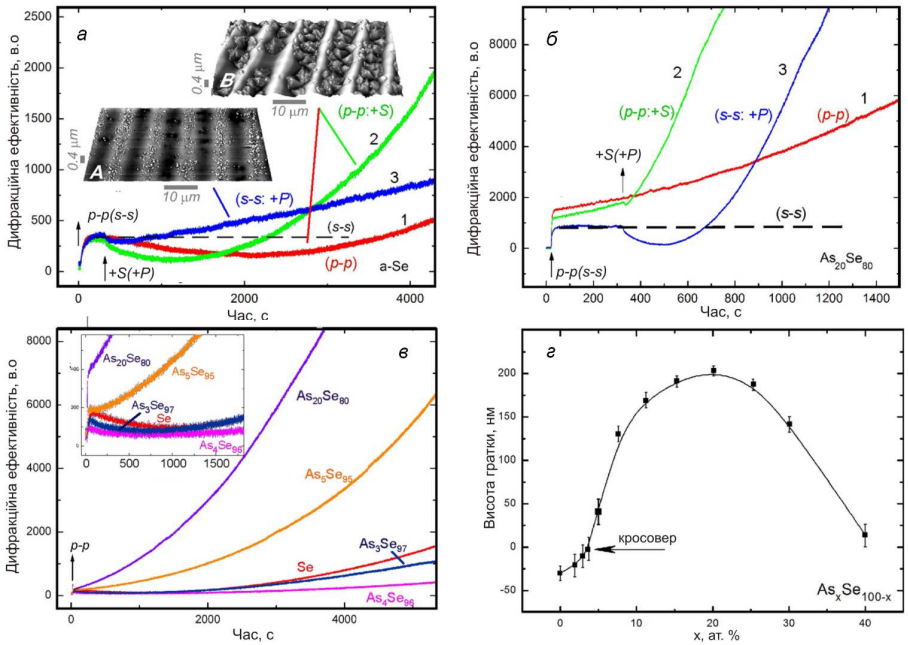


Рис. 8.21. АСМ-зображення поверхневих рельєфних ґраток (ПРГ), сформованих в плівках Se для *p-p*- і *s-s*-схем запису [326]

Для обох варіантів опромінення (*p-p* і *s-s*) плівки аморфного селену при включенні лазера спостерігалось швидке зростання дифракційної ефективності (рис. 8.22 *a* і *в*), викликане миттєвим формуванням ПРГ (об'ємна ґратка), за рахунок фотоіндукованого переносу матеріалу плівки в світлих областях інтерференційної картини. Включення світла не впливає на стабільність ПРГ, записаних в обох схемах. Амплітуда ґратки, записаної в *s-s*-схемі, практично не змінюється при подальшому опроміненні в *s-s*-схемі запису (рис. 8.21, рис. 8.22 *a* (пунктирна лінія)).



**Рис. 8.22.** Кінетика росту, АСМ-зображення та концентраційна залежність висоти ПРГ в плівках  $As_xSe_{100-x}$  (детальні пояснення в тексті) [322]

Продовження опромінення в  $p-p$ -схемі запису практично повністю стирало об'ємну ґратку (преґратку) і викликало ріст нової ґратки ( без будь-якого насичення вже за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту), яка зсунута на половину періоду і знаходиться у фазі до інтерференційної картини (рис. 8.22 *a*, крива 1). З урахуванням результатів, одержаних при опроміненні плівок селену як при голографічному записі [326], так і при точковій засвітці [271], впливає, що в  $p-p$ -схемі запису матеріал рухається до мінімумів світла в інтерференційній картині («від світла»).

Одержані результати дозволили авторам досліджень [271, 322, 326, 327] зробити висновок, що у залежності від схеми запису формування ПРГ в аморфному селені проходить за двома різними механізмами: 1 – фотоіндуковане розширення, завдяки якому формується швидка ґратка сталої незначної амплітуди; 2 – фотоіндуко-

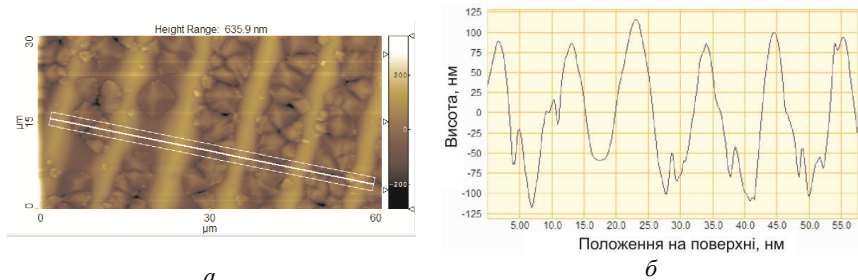
ваний латеральний мас-транспорт, який має місце тільки в  $p$ - $p$ -схемі запису і формує повільні ПРГ, амплітуда яких обмежена тільки товщиною вихідної плівки.

На рис. 8.22 б (крива 1) наведена кінетика росту зміни дифракційної ефективності ґратки, сформованої в  $p$ - $p$ -схемі запису на плівці  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ . Видно, що на відміну від аморфної плівки Se, плівка  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  веде себе інакше. Матеріал даної плівки рухається до максимумів інтерференційної картини («до світла»). Відмітимо, що об'ємна ґратка (преґратка) в  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ , як і в  $a$ -Se, формується за рахунок фотоіндукованого розширення матеріалу плівки в світлих ділянках інтерференційної картини [271].

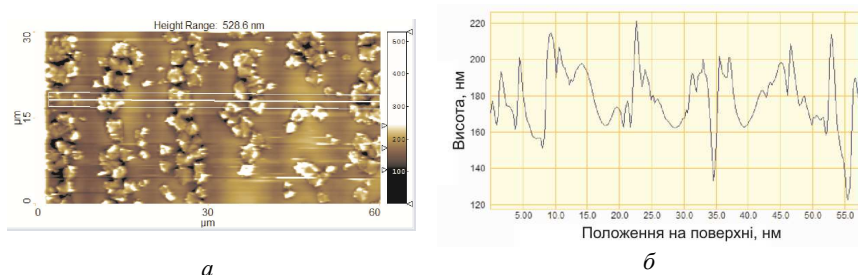
Керувати напрямком руху матеріалу халькогенідних плівок при формуванні ПРГ, а, відповідно, і формою рельєфу можна зміною комбінацій поляризацій записуючих променів та променю підсвітки. Схеми експериментів наведені на рис. 8.20 б, в. Включення додаткової підсвітки призводить до різної поведінки сформованого поверхневого рельєфу. Так, підсвітка S-поляризованим світлом при запису в  $p$ - $p$ :+S-схемі суттєво прискорювала як стирання об'ємної ґратки в  $a$ -Se, так і формування ґратки за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту (рис. 8.22 а, крива 2). Протилежна картина спостерігалась при запису в  $s$ - $s$ :+P-схемі (рис. 8.22, а, крива 3). Формування ПРГ за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту прискорювалось, але проходило без стирання об'ємної ґратки, тобто в фазі з максимумами інтерференційної картини. Це дозволило зробити висновок, що в  $p$ - $p$ :+S-схемі запису (як і в  $p$ - $p$ -схемі) матеріал плівки селену рухається «від світла», а для  $s$ - $s$ :+P-схеми – «до світла».

Пряме підтвердження подібної поведінки матеріалу під час голографічного запису було одержано при дослідженні мас-транспорту в плівках аморфного селену, який був зістарений протягом 1 року [322, 328]. Відомо [329], що під час фізичного старіння аморфного селену спостерігається його спонтанна кристалізація, яка може бути суттєво прискорена додатковою дією поглинаючого світла [330]. На зістарених плівках аморфного селену голографічний запис ініціює мас-транспорт, який супроводжується випадінням кристалів селену з їх локалізацією або у впадинах або на горбах відповідних рельєфів у залежності від схеми запису (рис. 8.43

*a*, вставки А і В, рис. 8.23-8.25 ) (більш детально дані дослідження описані в [328]). Оскільки фотоіндукована кристалізація плівок селену можлива тільки у світлих смугах інтерференційної картини, то напрям мас-транспорту при різних схемах запису можна вважати повністю доведеним.



**Рис.8.23.** АСМ-зображення (*a*) і переріз (*б*) ПРГ, сформованої в зістареній плівці Se в *p-p*:+*S*-схемі запису [328]

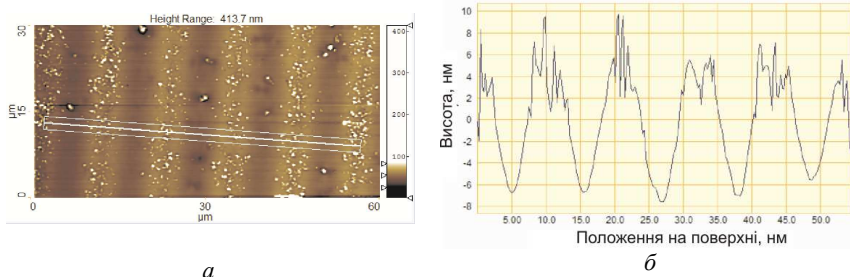


**Рис. 8.24.** АСМ-зображення (*a*) і переріз (*б*) ПРГ, сформованої в зістареній плівці Se в *s-s*:+*P*-схемі запису [328]

На відміну від плівок Se, для плівки  $As_{20}Se_{80}$  в *p-p*:+*S*-схемі запису матеріал рухається до максимумів інтерференційної картини (рис. 8.22 б, крива 2), а для *s-s*:+*P*-схеми – до зон мінімального освітлення (рис. 8.22б, крива 3). Так, підсвітка S-поляризованим променем при запису в *p-p*-схемі (*p-p*:+*S*-схема) суттєво прискорювала формування ПРГ за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту матеріалу плівки [331]. Рис. 8.26 ілюструє підсилення росту ПРГ для плівки  $As_{20}Se_{80}$  додатковим променем підсвітки.

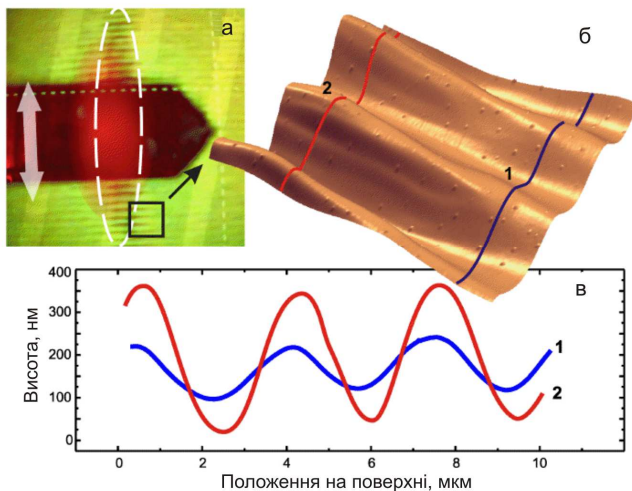
Слід відмітити, що фотоіндуковані зміни об'єму є загальним явищем для всіх складів плівок системи As-Se [322, 323] і мають

місце для дуже короткого часу засвітки ( $\sim 200$  с). В результаті, різна густина плівки в засвічених та темних зонах картини веде до періодичної модуляції густини матеріалу плівки. Цей градієнт викликає періодичні зміни об'єму і, як результат, призводить до виникнення невеликих поверхневих рельєфів, які не чутливі до стану поляризації записуючих променів (скалярний ефект). Латеральний фотоіндукований мас-транспорт проявляє себе під час довготривалої засвітки і має векторний характер, а саме, коли поляризація записуючих променів та додаткового променя має компонент вздовж градієнту інтенсивності світла (рис. 8.22 *a* і *б*, лінійні частини кривих 1-3). Дуже важливим є те, що термічні ефекти, які виникають за рахунок поглинання світла не впливають на мас-транспорт речовини плівки [320]. Мас-транспорт є наслідком дії лазерного випромінювання.



**Рис. 8.25.** АСМ-зображення (*a*) і переріз (*б*) ПРГ, сформованої протягом 30с в зістареній плівці Se в *s-s*+*P*-схемі запису [328]

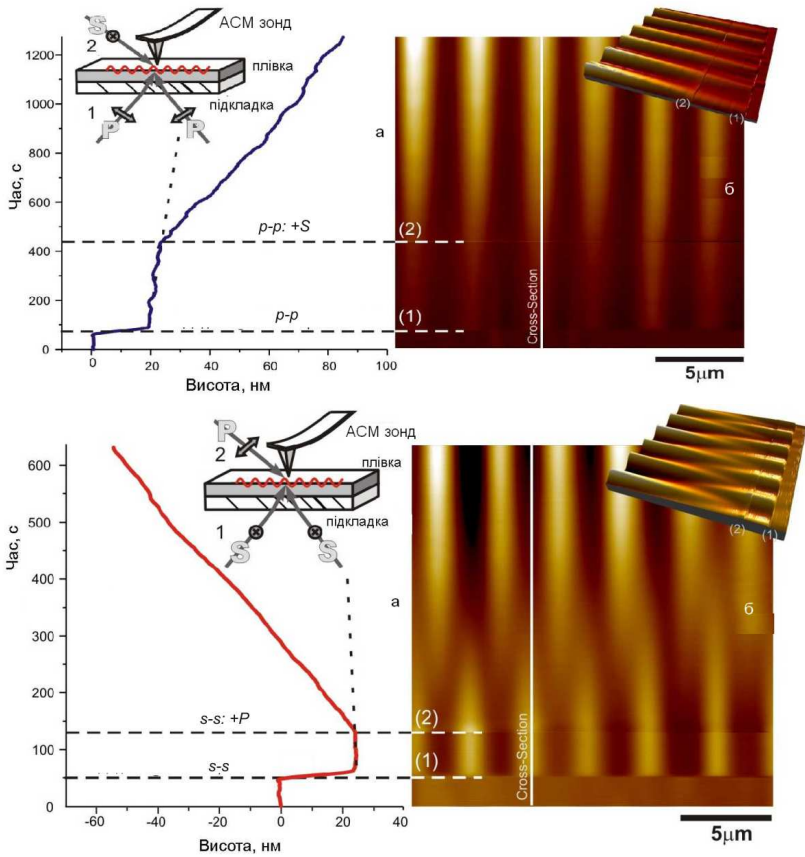
Не торкаючись деталей доволі складного механізму різних фотоіндукованих трансформацій у плівках ХСН, можна зробити висновок, що як напрямок, так і величина масопереносу в них суттєвим чином залежать від хімічного складу та схеми запису. Як уже відмічалось, керувати напрямком руху матеріалу халькогенідних плівок при формуванні ПРГ, а, відповідно, і формою рельєфу можна за рахунок додаткової підсвітки лазером з довжиною хвилі з області поглинання матеріалу плівки, а також зміною комбінацій поляризацій записуючих променів та променя підсвітки [331-333].



**Рис. 8.26.** Ілюстрація підсилення росту ПРГ для плівки  $As_{20}Se_{80}$  при запису в  $p-p:+S$ -схемі [331]

Результати досліджень процесів формування поверхневих рельєфів в плівках  $As_{20}Se_{80}$  при включенні додаткової підсвітки ( $S$  або  $P$ ) при запису в  $p-p$ - або  $s-s$ -схемі та зміні поляризації променів запису та підсвітки ( $p-p:+S \leftrightarrow s-s:+P$ ) наведені на рис. 8.27 та 8.28. Видно, що при включенні  $S$ -променю підсвіткі при  $p-p$ -схемі відбувається підсилення росту ПРГ (рис. 8.27, верхня частина). Включення  $P$ -променю підсвіткі при запису в  $s-s$ -схемі призводить до стирання записаної ґратки і формування нової ґратки, зміщеної по фазі на половину періоду (рис. 8.27, нижня частина).

Подібні результати одержані і при дослідженні процесів формування ПРГ в аморфних плівках  $As_2S_3$  [333, 334]. Для запису ґраток використовувався твердотільний лазер з  $\lambda=530$  нм.

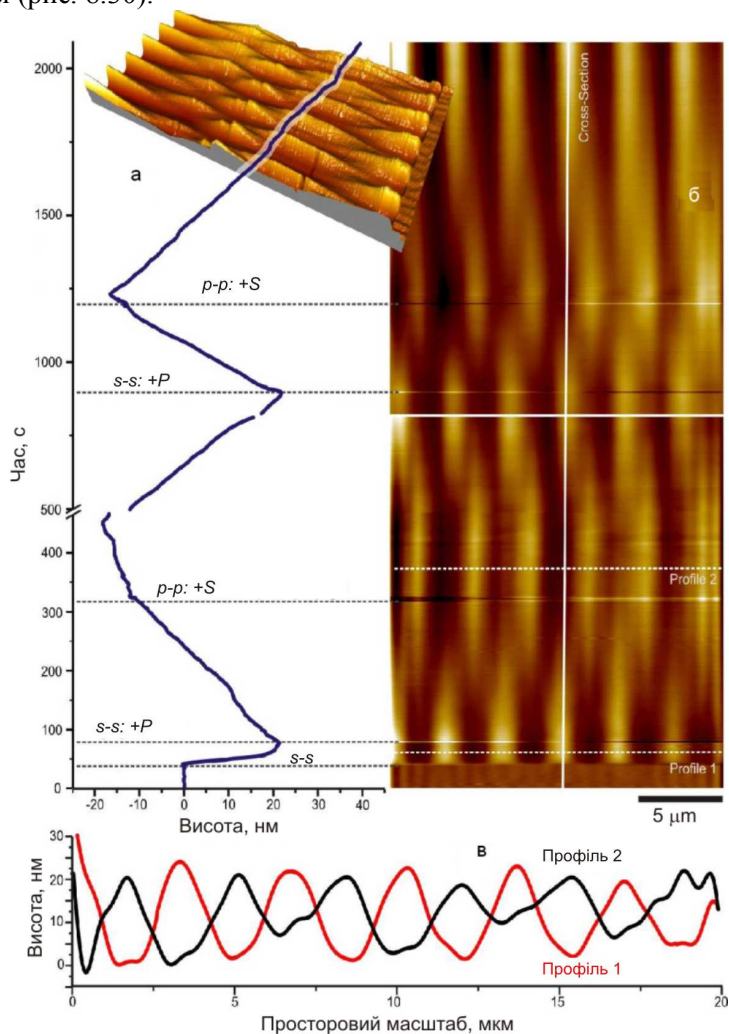


**Рис. 8.27.** Динаміка росту ґратки на плівці  $As_{20}Se_{80}$  для  $p-p+S$  і  $s-s+P$ - схем запису: а) висота ґратки як функція часу; б) АСМ-зображення ґратки [331]

На рис. 8.29 наведені АСМ-зображення та два відповідні перерізи поверхневої рельєфної ґратки (вздовж горизонтальних ліній 1 і 2 (рис. 8.29 в)), сформованої в плівках  $As_2S_3$  для  $p-p$ -схеми запису. Видно, що поверхня плівки до запису є гладкою (над лінією 1 (рис. 8.29 а)). Лазерне опромінення призводить до миттєвого формування ґратки (рис. 8.29 б та рис. 8.30). Продовження опромінення в указаній схемі запису супроводжується зникненням цієї ґратки і

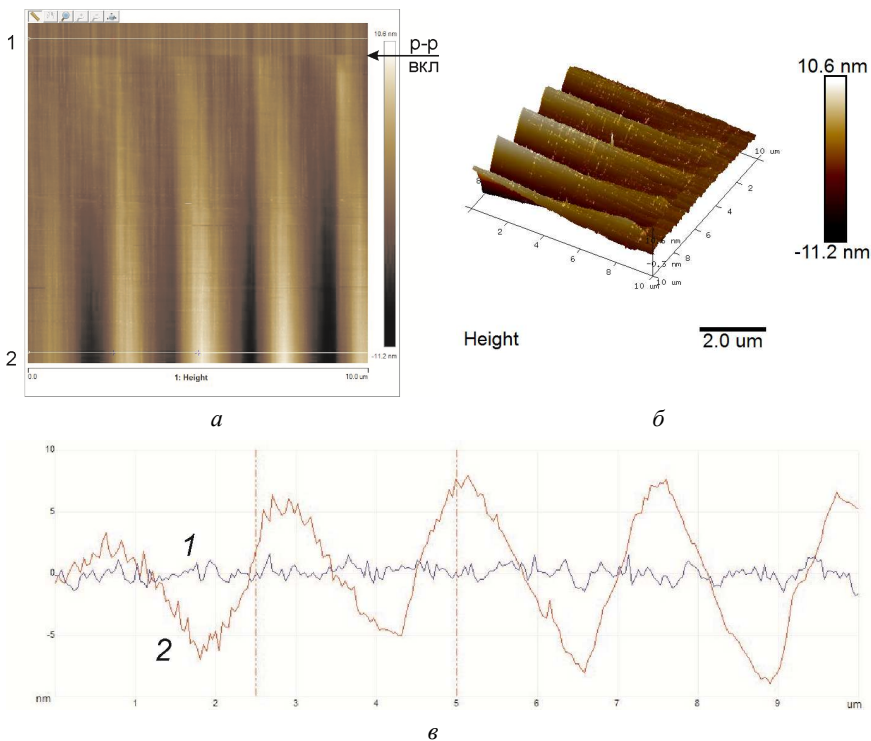


заміщенням її новою. Кінетика формування ПРГ в  $p$ - $p$ -схемі запису показує на перехід амплітуди через нуль і подальше її лінійне зростання (рис. 8.30).



**Рис. 8.28.** Осциляції поверхневої рельєфної ґратки на плівці  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  при зміні променів запису та додаткової підсвітки ( $s$ - $s$ :  $+P \leftrightarrow p$ - $p$ :  $+S$ ) [332]

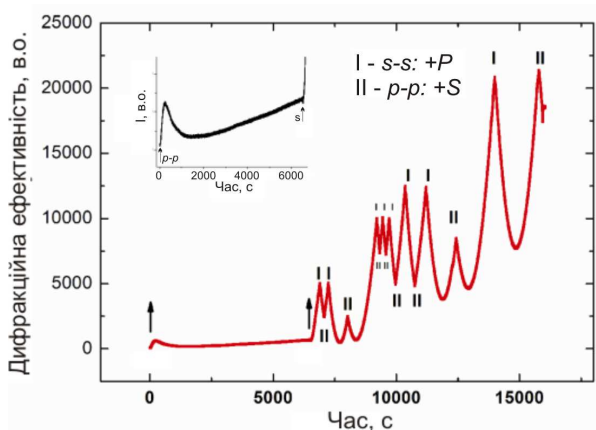




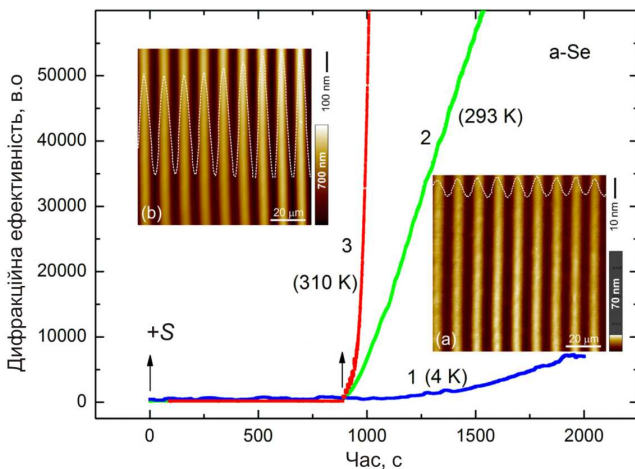
**Рис. 8.29.** АСМ-зображення (*a*, *б*) та відповідні перерізи (*в*) ПРГ, сформованої в плівці  $\text{As}_2\text{S}_3$  при *p-p*-схемі запису [334]

Як і для плівок системи As-Se, напрямком руху матеріалу плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  при формуванні поверхневої ґратки, і, відповідно, формою рельєфу можна змінювати комбінації поляризації записувальних променів і променя додаткової підсвітки (*p-p*:+*S* і *s-s*:+*P*).

На рис. 8.30 наведена кінетика дифракційної ефективності динамічної ґратки, сформованої на плівці  $\text{As}_2\text{S}_3$  в *p-p*:+*S*-схемі запису. Включення променя підсвіткі призводить до значного збільшення дифракційної ефективності ПРГ і зростання її амплітуди. Зміна схеми запису (*p-p*:+*S*→*s-s*:+*P*) призводить до стирання ґратки. Подальша зміна схеми запису (*s-s*:+*P*→*p-p*:+*S*) супроводжується ростом ґратки. При певних умовах можна повністю стерти сформовану ПРГ і почати формування нової.



**Рис. 8.30.** Кінетика дифракційної ефективності динамічної ґратки, яка формується в аморфній плівці  $\text{As}_2\text{S}_3$  при зміні комбінацій поляризації променів та підсвітки [334]



**Рис. 8.31.** Зміна дифракційної ефективності під час формування ПРГ в a-Se при різних температурах та АСМ-зображення ПРГ, сформованих за час експерименту (Температури і поляризації лазерів показані безпосередньо на рисунку) [322]

Цікавим і практично значимим результатом є виявлення в аморфних плівках халькогенідів миш'яку, сурми та германію висо-

котемпературного мас-транспорту [322, 333, 335]. Про можливість формування ПРГ на поверхні плівок ХСН при низьких температурах повідомлялось в [336].

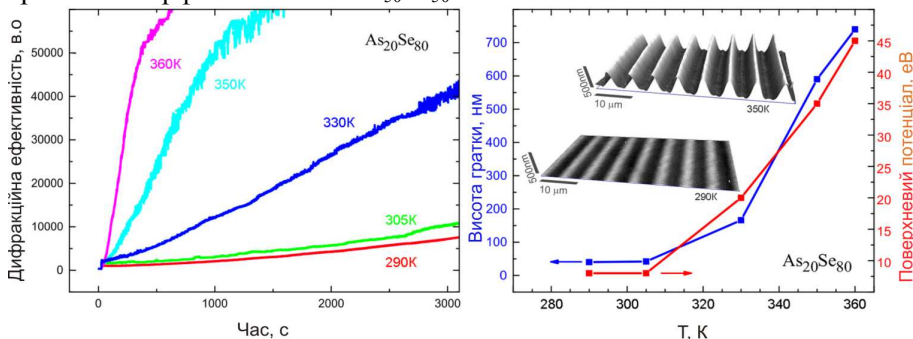
В [322] показано, що підвищення температури запису до кімнатної призводить до суттєвого прискорення формування поверхневого рельєфу у порівнянні з ПРГ, записаної при 4 К (рис. 8.31, крива 2). Запис же при температурах, близьких до температур розм'якшення плівок  $T_g$  (310 К), дозволив одержати поверхневу рельєфну ґратку з амплітудою, яка співрозмірна з товщиною плівки, за декілька хвилин (рис. 8.31, крива 3 і вставка б). Після запису поверхневий рельєф залишався стабільним тривалий час після виключення записуючого лазера і починав стиратися тільки при температурах, вищих  $T_g$ . Суттєвим є те, що високотемпературний ФМТ залишався поляризаційно залежним, тобто поверхневий рельєф в схемі запису s-поляризованим лазером був відсутнім.

Подібні результати були одержані і при дослідженні високотемпературного фотоіндукованого мас-транспорту в аморфних плівках системи As-Se інших складів [322, 333]. Дослідження процесів формування ПРГ в плівках проводилися з використанням *p-p*-схеми запису. Інтенсивність лазерного випромінювання складала 150 мВт/см<sup>2</sup>.

З рис. 8.32 *a* видно, що запис ПРГ на плівці As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> при температурах, значно вищих за кімнатну (але менших  $T_g$  даної плівки), суттєво прискорював формування поверхневого рельєфу у порівнянні з відповідним рельєфом при 290 К. Значно зростає при підвищенні температури запису і амплітуда сформованої ґратки (рис. 8.32 *б*). Більше того, було виявлено, що збільшення амплітуди поверхневого рельєфу супроводжується зростанням поверхневого потенціалу (рис. 8.32 *б*).

Необхідно відмітити, що факт температурного прискорення фотоіндукованого мас-транспорту є неочікуваним з огляду на наступні причини: 1 – фотопластичний ефект (фототекучість), який є однією із важливих умов виникнення мас-транспорту речовини плівок ХСН, стає меншим при високих температурах [272] і 2 – загальноприйнятим є те, що добре відомі фотоіндуковані зміни багатьох характеристик, включаючи фотомеханічний відгук [337], амо-

рфних халькогенідів, зменшуються при високих температурах. Тим не менше, як виключення, можна відмітити, що раніше при  $T \sim T_g$  в [338] була виявлена незвичайна гігантська фотоіндукована анізотропія в аморфних плівках  $As_{50}Se_{50}$ .



**Рис. 8.32.** Зміна дифракційної ефективності під час формування ПРГ в плівці  $As_{20}Se_{80}$  при різних температурах (а), температурні залежності висоти ґратки і поверхневого потенціалу (б) та АСМ-зображення ПРГ, сформованих при різних температурах протягом 15 хв. (б, вставка) [322]

Одержані результати важливі не тільки з наукової точки зору, а і з технічної, оскільки демонструють новий можливий шлях для прискорення формування поверхневих рельєфів прямим (оптичним) методом.

Підсумовуючи вищесказане можна стверджувати, що фотоіндукований мас-транспорт матеріалу плівки ХСН є дуже привабливим для використання в різних практичних цілях, включаючи формування гібридних хвилеводів в інтегральній оптиці [339, 340], прямого оптичного запису поверхневих рельєфних ґраток (ПРГ) для голографії [323, 341, 342], для контролю оптичного відгуку матеріалів завдяки змінам в поверхневій морфології для оптоелектроніки [343], створення сенсорів поляризації, розподілу інтенсивності світла та його хвильового фронту [327], а також в плазмонній нанолітографії. В останньому випадку, локалізовані плаزمони діють як джерело ближньопольового світла, що продукує поверхневий рельєф нанорозмірного масштабу. Більше того, якщо поверхневий рельєф є відомим, стає можливим картографування розподілу електричного поля поверхневих плазмонів [327, 344, 345].

## **Глава 9. Формування, оптичні властивості і використання плазмонних структур**

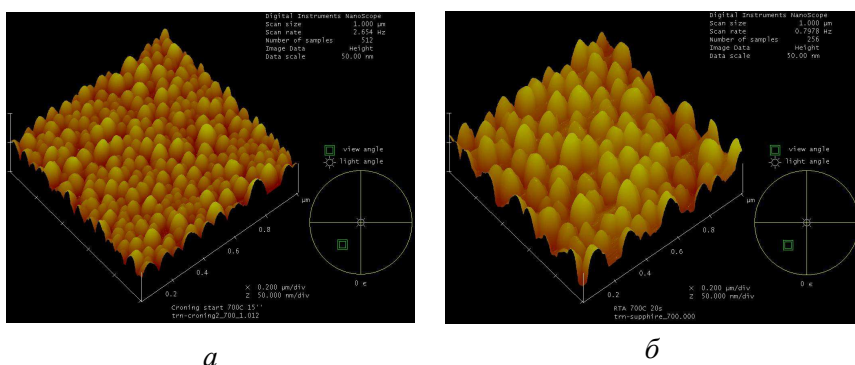
### **§ 9.1. Формування плазмонних структур різної морфології та їх оптичні характеристики**

Найбільш розповсюдженим способом збудження локалізованих поверхневих плазмонів є використання нанотекстурованих поверхонь плівок благородних металів (золото, срібло) певної морфології (нанокільця, нанотрубки, наностержні, нанодиски, нанодроти, наносліти). Резонансне збудження локалізованих плазмонів може бути здійснено електромагнітним опроміненням видимого діапазону [346]. Одними із найбільш ефективних плазмон-активних структур є острівцеві плівки. Головним недоліком є низька відтворюваність їх характеристик та неоднорідність на мікро- та нанорівнях. Однак, завдяки технологічності процесу виготовлення, острівцеві плівки золота і на даний час широко використовуються в плазмоніці.

Найбільш значимими технологічними факторами, які дозволяють керувати властивостями плазмон-активних структур з точки зору їх використання у фотоніці та плазмоніці, є вихідна товщина плівки і температурні режими її обробки. В [271, 272] було показано, що неупорядковані масиви наночастинок золота можна формувати шляхом відпалу в атмосфері аргону при температурах 673-973 К тонких нанорозмірних плівок золота, нанесених методом термічного осадження на скляні підкладки фірми «Corning» з провідним шаром ІТО.

Середній розмір наночастинок залежить як від номінальної товщини плівки золота, так і від температури відпалу. Наприклад, середній розмір наночастинок золота, одержаних після відпалу плівки при температурі 723 К товщиною 8 нм складає ~ 20-60 нм (рис. 9.1, *а*). Якщо номінальна товщина плівки Au 12 нм, то середній розмір наночастинок при тій же температурі відпалу складає ~70-80 нм. При товщині плівок Au 25 нм середній розмір сформованих НЧ – ~ 120-150 нм (рис. 9.1, *б*). З одержаних результатів досліджень морфології масивів наночастинок золота видно, що зі зрос-

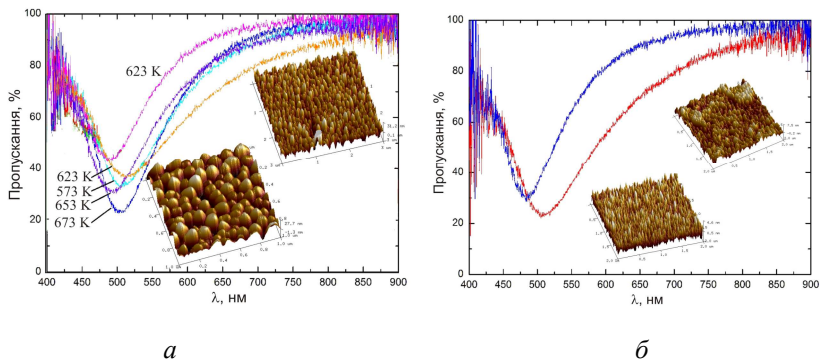
танням номінальної товщини осадженого Au зменшується поверхнева щільність острівців та зростають їх середні розміри. Такі морфологічні зміни призводять і до суттєвих змін в спектрах плазмонного поглинання. На рис. 8.2 наведені спектри поглинання масивів наночастинок Au, одержаних при варіюванні номінальної товщини вихідної плівки та режимів відпалу. На вставках рис. 8.2 наведені АСМ-зображення відповідних масивів. Видно, що із збільшенням розмірів НЧ Au положення максимуму смуги поверхневого плазмонного резонансу  $\lambda_m$  зсувається в ділянку більших довжин хвиль. Дослідження показали, що  $\lambda_m$  наночастинок Au у залежності від технологічних режимів виготовлення може змінюватись у межах від 520 до 580 нм [271, 272].



**Рис. 9.1.** АСМ-зображення масивів НЧ золота, сформованих шляхом відпалу при 723 К плівок Au товщиною 8 нм (а) і 25 нм (б)

В [273, 274] приведені результати експериментів по формуванню неупорядкованих масивів НЧ срібла методом швидкого (20-25 К/с) радіаційного нагрівання тонких (4-20 нм) плівок Ag, одержаних методом резистивного випаровування на скляні підкладки, до температур 573-723 К на повітрі та осадженням срібла на підігрівані (до 700 К) скляні підкладки у вакуумі. При напиленні плівок та формуванні масивів НЧ Ag проводився контроль динамічних змін їх спектрів пропускання за допомогою спектрофотометра Ocean Optics. Використання спектрофотометра у процесі термообробки плівок срібла на повітрі та їх осадження у вакуумі дозволило контролювати зміни максимуму смуги ППР при формуванні маси-

вів НЧ і припиняти процес при досягненні ними заданих розмірів. В результаті, сформовані масиви НЧ Ag з розміром наночастинок 20-100 нм, положення максимуму смуги ППР яких знаходяться в ділянці спектру 480-510 нм (рис.9.2).



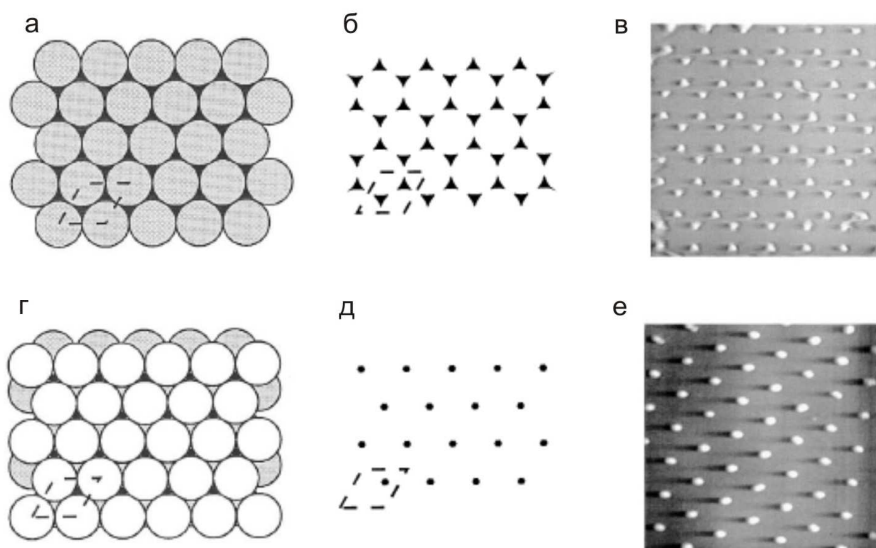
**Рис.9.2.** Спектри оптичного пропускання та АСМ-зображення (вставки) масивів НЧ Ag, сформованих у процесі радіаційного нагрівання плівок срібла різної товщини до  $T=573-673$  К (а) протягом 30-60 с (а) та у процесі осадження срібла на підігріту (673 К) скляну підкладку (б) [274]

Як впливає з наведених даних, неупорядковані масиви НЧ золота і срібла (у вигляді напівсфероїдів різної морфології), які одержуються шляхом відпалу плівок благородних металів, є досить ефективними плазмон-активними структурами. Однак, така наноструктурована поверхня характеризується рядом виступів широкого набору розмірів та форм. Точний теоретичний аналіз такої поверхні провести досить складно. Крім того, одержання таких масивів на відносно великих площах є складним технологічним завданням.

В ряді робіт [347-351] було показано, що оптимальною системою для збудження локалізованих поверхневих плазмонів є шорстка металева поверхня з регулярними неоднорідностями однакової розмірів (у нанометровому масштабі), на яких виникають поверхневі електромагнітні хвилі.

Одним із методів одержання плазмонних упорядкованих структур відносно великих розмірів є метод наносферної літографії (інша назва колоїдна нанолітографія) [270, 335, 344, 351, 352]. Він

дозволяє забезпечувати однакові форму, розмір та взаємне розташування текстур і здійснювати моделювання розподілу електромагнітної хвилі. Для реалізації даного методу необхідним є виготовлення темплату маски певної конфігурації із каліброваних полістиренових кульок, яка наноситься на підкладку. Наприклад, в [351] в якості підкладки використовувалися діелектричні (слюда, скло), напівпровідникові (Si(100) і Si(111)) та металічні (Cu(100) і Au(полір.)) матеріали. В [344, 352] використовувалися скляні підкладки з нанесеними на їх поверхні тонкими (3-10 нм) шарами хрому або титану (для покращення адгезії металу до скла).

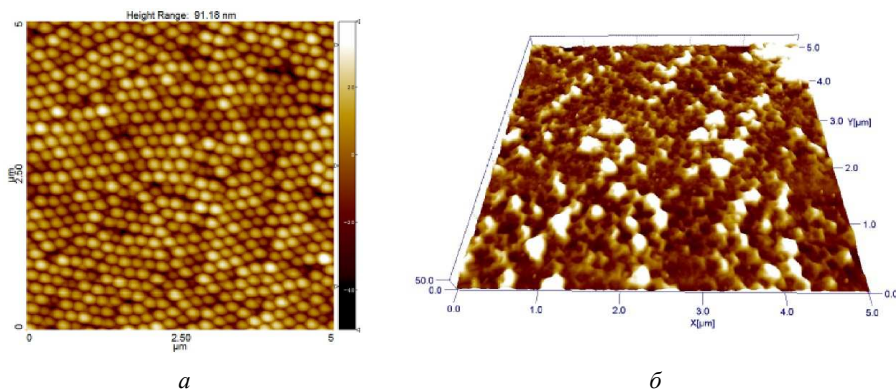


**Рис.9.3.** Етапи наносферної літографії (а,б,з,д) та АСМ-зображення масивів НЧAg на слюдяних підкладках, одержаних при використанні в якості темплату моношару (а-в) та подвійного шару (з-е) полістиренових кульок діаметром 264 нм [351]

Рис. 9.3 схематично ілюструє процес наносферної літографії для формування упорядкованих масивів НЧ металів з використанням масок з моно- та подвійного шарів полістиренових кульок (а, б, з, д) та АСМ-зображення масивів НЧ Ag на підкладці із слюди (в, е). Маска з моношару самоупорядкованих полістиренових кульок



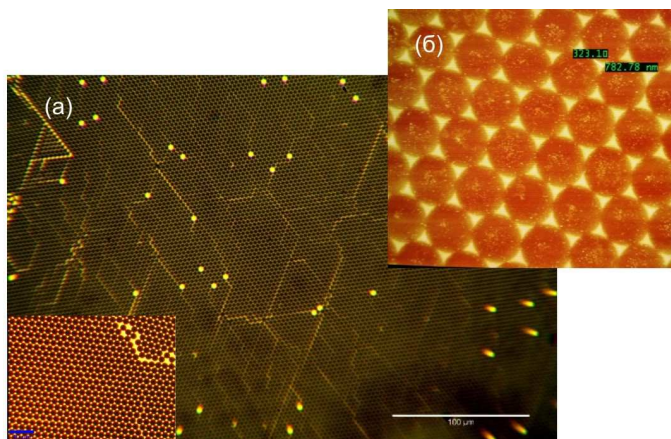
різного діаметру (200 нм – 3 мкм) на поверхню підкладки наносилася методом центрифугування або занурення (dip-coating) [335, 344, 351, 352]. В якості вихідної речовини використовувалась водна суспензія сферичних кульок. При нанесенні двошарової маски (рис. 9.3, з) використовувалась більш концентрована суспензія. У подальшому на моношар (або подвійний шар) сферичних кульок методом термічного випаровування наносилася металева плівка наномасштабного розміру. На заключному етапі плівка металу із шаром кульок знімалася (lift-off) за допомогою скотча або обробкою в ультразвуковій ванні з бідистильованою водою [335, 344, 352] або  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [351]. Метал, який був нанесений на підкладку (через трикутні канали, що утворилися при формуванні маски), за рахунок адгезії залишався на ній у вигляді упорядкованих масивів тригранних призм, розміщених гексагонально (рис.9.4-9.7).



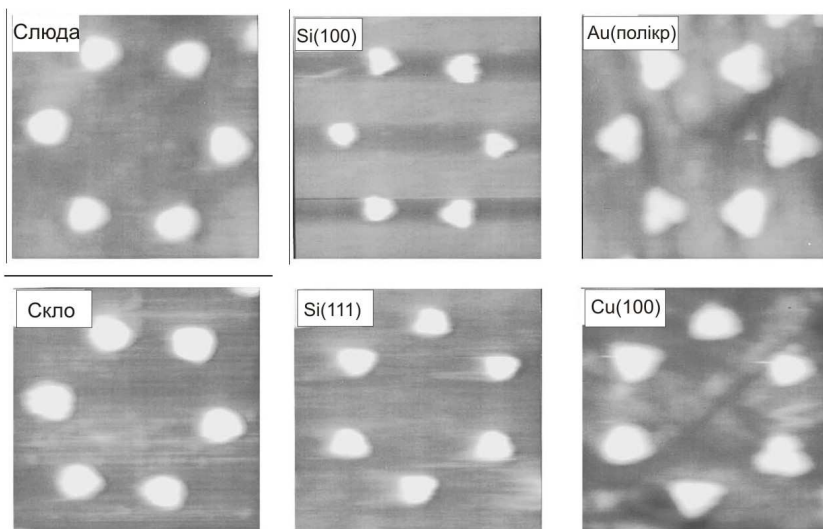
**Рис. 9.4.** АСМ-зображення моношару полістиренових кульок діаметром 200 нм (а) та масиву НЧ Au, одержаного після процедури lift-off (б) за допомогою скотча [352]

Слід відмітити, що при використанні процедури відриву плівки металу з моно шаром полістиренових кульок можна досягнути тільки певного ступеню упорядкування наночастинок, оскільки відрив скотчу не видаляє всі кульки [351, 352]. Цей висновок добре підтверджує рис. 9.4 б, на якому наведено АСМ-зображення масиву НЧ Au, одержанного після процедури lift-off за допомогою скотча шару полістиренових кульок діаметром 200 нм з нанесеною на

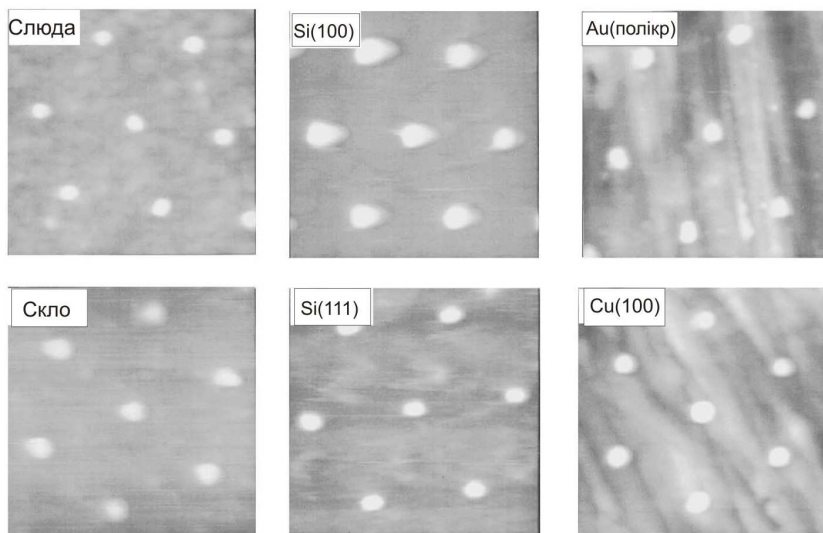
них плівкою золота товщиною 50 нм.



**Рис. 9.5.** Оптичне (а) та АСМ (б) зображення масиву НЧ Au, одержаного при використанні темплату з моношару полістиренових кульок діаметром 3 мкм [344]



**Рис. 9.6.** АСМ-зображення масивів НЧ Ag, одержаних при використанні темплату з моношару полістиренових кульок діаметром 264 нм на різних підкладках [351]



**Рис. 9.7.** АСМ-зображення масивів НЧ Ag, одержаних при використанні темплату з подвійним шаром полістиренових кульок діаметром 264 нм на різних підкладках [351]

Високий ступінь упорядкування металевих наночастинок досягається при обробці темплатів з нанесеними на них плівками металів ультразвуком. На рис. 9.5 наведено оптичне (а) та АСМ (б)-зображення масиву НЧ Au, одержанного після видалення моношару самоупорядкованих полістиренових кульок діаметром 3 мкм з нанесенною на них плівкою золота товщиною 50 нм, в ультразвуковій ванні з бідистилятом. На підкладці сформувався масив НЧ Au у вигляді тригранних призм з розміром  $\sim 780$  нм в основі і висотою 35-40 нм, гексагонально розміщених на відстанях  $\sim 325$  нм. Максимум смуги ППР таких масивів НЧ Au знаходиться в тій же ділянці спектру, що і для неупорядкованих масивів [344]. Дослідження показали, що геометричні параметри упорядкованих масивів металевих наночастинок залежать від діаметру полістиренових кульок, природи металу та матеріалу підкладки [351]. Для прикладу в табл. 9.1 і 9.2 наведені експериментальні геометричні характеристики ( $d^M$ ,  $d^H$  – відстань між НЧ,  $a^M$ ,  $a^H$  – середній розмір НЧ в основі,  $h^M$ ,  $h^H$  – висота НЧ) упорядкованих масивів наночастинок де-

яких металів (Ag, Au, Cr), одержаних методом наносферної літографії з використанням темплатів моно- (М) і подвійних (П) шарів полістиренових кульок діаметром 264 нм на різних підкладках. Товщина нанесеного шару металу у більшості випадків складала 22 нм, а обробка проводилася в ультразвуковій ванні.

**Таблиця 9.1.** Параметри упорядкованих масивів НЧ Ag на різних підкладках [351]

Підкладка	темплат – моношар кульок			темплат – подвійний шар кульок		
	$d^M$ , нм	$a^M$ , нм	$h^M$ , нм	$d^{II}$ , нм	$a^{II}$ , нм	$h^{II}$ , нм
Слюда	152±5	50±3	23±1	267±7	45±4	23±1
Si (100)	152±5	36±2	23±1	267±7	32±2	18±1
Au (полікр.)	152±5	37±4	22±2	267±7	45±3	20±1
Скло	152±5	46±3	20±1	267±7	35±2	21±1
Si (111)	152±5	43±4	17±1	267±7	64±3	16±1
Cu (100)	152±5	66±2	20±2	267±7	44±2	18±1

**Таблиця 9.2.** Параметри упорядкованих масивів різних металевих НЧ на підкладці Si (100) [351]

Метал	темплат – моношар кульок			темплат – подвійний шар кульок		
	$d^M$ , нм	$a^M$ , нм	$h^M$ , нм	$d^{II}$ , нм	$a^{II}$ , нм	$h^{II}$ , нм
Ag	152±5	36±2	22	267±7	32±2	18±1
Au	152±5	19±1	20	267±7	51±3	16±1
Cr	152±5	8±1	10	267±7	48±3	17±1

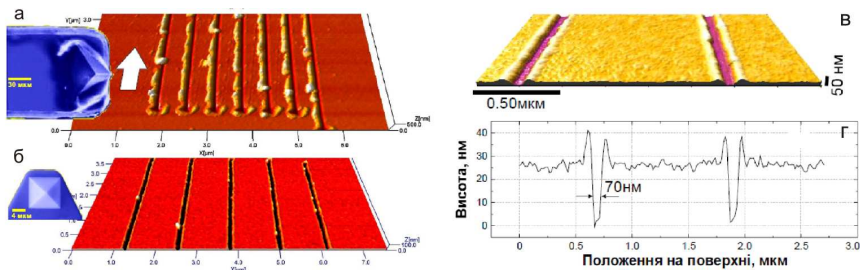
У випадку використання в якості темплату подвійного шару полістиренових кульок (після ультразвукової обробки) на поверхні підкладок залишався метал у вигляді упорядкованого масиву наностержнів (рис. 9.3 д, е; 9.7). Аналіз АСМ-зображень одержаних масивів показав, що відстань між металевими наночастинками  $d^{II}$  суттєво збільшилася у порівнянні з  $d^M$  (табл. 9.1 і 9.2), оскільки другий шар блокує половину трикутних отворів [351]. Однак, як видно з табл. 9.1 і 9.2, ця величина не залежить від матеріалу підкладки.

Значно більше впливає цей фактор на середній розмір в основі і висоту наностержня.

Відмітимо, що в [351] показана можливість формування даним методом не тільки періодичних металевих наноструктур на різних підкладках, але і упорядкованих масивів НЧ діелектриків і напівпровідників на напівпровідниковій підкладці, тобто можливість формування масивів квантових точок та одноелектронних транзисторів.

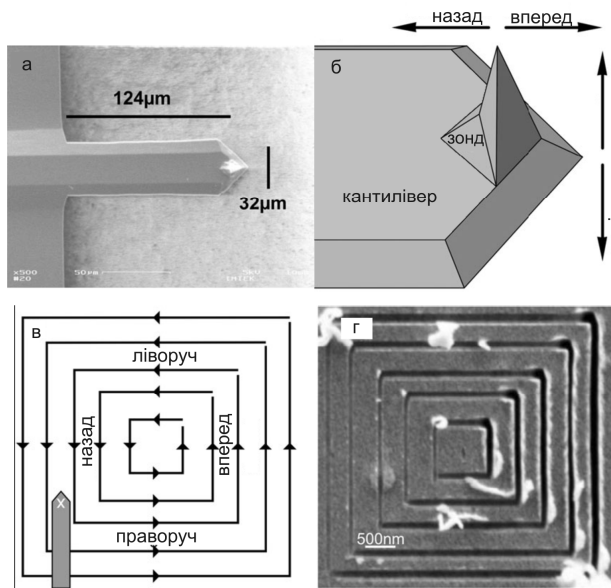
Відомо [270, 344, 353-357], що поверхневий плазмонний резонанс може бути збуджений в плівках металів, перфорованих масивом наноотворів або наноподряпин-нанослітів. Останні можуть бути одержані методами зондової нанолітографії (безпосередньо зондом атомно-силового мікроскопу), сканувальної ближньопольової мікроскопії (СБОМ) та за допомогою сфокусованого іонного променя на скануючому електронному мікроскопі. На даний час, починаючи з піонерської роботи [358], існує велика кількість публікацій, присвячених використанню АСМ для одержання наноструктур за допомогою зондів. У більшості випадків зонд мікроскопу виконує роль наноіндентора, що, в залежності від його форми та напрямку руху, дозволяє отримати масив нанослітів чи наноотворів шляхом скрайбування або прямим наноіндентуванням [335, 359].

На рис. 9.8 наведені АСМ-зображення масивів нанослітів, одержаних при скрайбуванні плівок золота товщиною 40-70 нм з використанням алмазних (у вигляді тригранної піраміди) і кремнієвих (у вигляді чотиригранної піраміди) зондів.



**Рис. 9.8.** АСМ-зображення (а-б) та профіль (г) нанослітів, одержаних методом скрайбування [335]

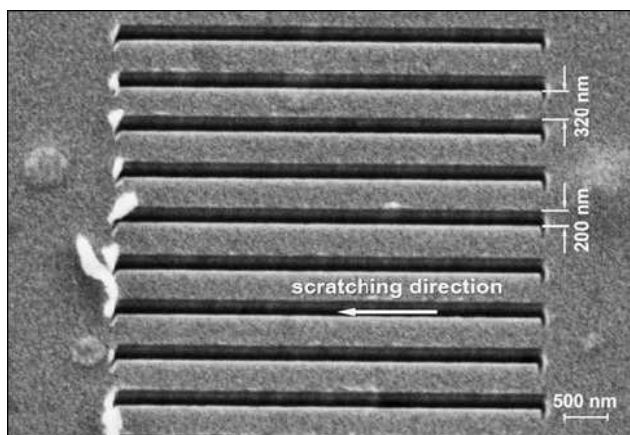
Навантаження на зонд АСМ підбиралося таким чином, щоб за рахунок скрайбування золото з канавки видалялося повністю (принаймні на початку одержаної канавки), залишаючи чисту поверхню скла підкладки шириною 70-200 нм. Видалений матеріал формував спіралеподібні луски на краях канавок. При значних розмірах лусок їх видаляли за допомогою ультразвукової ванни. Одержані масиви нанослігів довжиною 10-12 мкм з періодом 500-900 нм [345]. «Найчистіші» подряпини V-профілю були сформовані за допомогою кремнієвого зонда у вигляді чотиригранної піраміди при напрямку скрайбування, ортогональному до довгої осі кантилівера (рис. 9.8 б). Для обох типів зондів, незалежно від напрямку скрайбування, вигляд країв канавки був подібним з такими ж характерними напливами (рис. 9.8 в, г).



**Рис. 9.9.** СЕМ-зображення кантилівера з зондом (а) і конструкція зонда (б), схема скрайбування (в) та СЕМ-зображення п'яти нанослігів різного розміру (г) в плівці золота [359]

В [359] проведені детальні дослідження процесів формування масивів нанослігів в плівках золота методом зондової нанолітогра-

фії. Експерименти проводились з використанням зондів у вигляді тригранних призм з нітриду кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). СЕМ-зображення кантилівера з зондом і конструкція зонда наведені на рис. 9.9 *а*. Товщина плівок золота складала 75 нм. Встановлено, що ширина і глибина нанослітів залежить від напрямку руху зонда та прикладеної сили (рис. 9.9-9.11, табл. 9.3). Найбільш якісні масиви нанослітів одержані у випадку, коли скрайбування проводили у напрямках «ліворуч» і «праворуч» (рис. 9.10 і рис. 9.11 *б*).



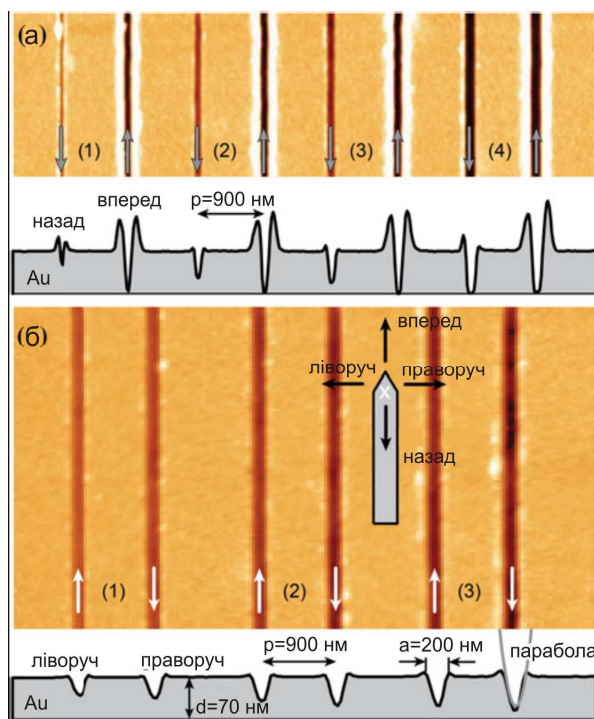
**Рис. 9.10.** СЕМ-зображення масиву нанослітів з періодом 500 нм, одержаних в плівці Au, скрайбуванням в напрямку «ліворуч» і прикладеній силі 31 мкН [359]

**Таблиця. 9.3.** Глибина і ширина нанослітів для різних напрямків руху зонда та прикладених сил [359]

	Назад	Вперед	Ліворуч	Праворуч	$F$ , мкН
Глибина, нм	$7 \pm 1$	$65 \pm 5$	$31 \pm 2$	$33 \pm 2$	$15 \pm 4$
Ширина, нм	$55 \pm 2$	$75 \pm 5$	$128 \pm 10$	$130 \pm 10$	
Глибина, нм	$10 \pm 1$	$75 \pm 5$	$35 \pm 3$	$35 \pm 3$	$21 \pm 4$
Ширина, нм	$60 \pm 2$	$85 \pm 5$	$150 \pm 10$	$147 \pm 10$	

Формування плазмонних структур у вигляді упорядкованих масивів нанослітів може бути здійснене за допомогою сфокусова-

ного іонного променя на скануючому електронному мікроскопі. На рис. 9.12 наведені АСМ-зображення декількох періодичних наноструктур сформованих в плівках золота товщиною 100 нм, нанесених попередньо методом вакуумного термічного осадження на скляні підкладки з провідним шаром ІТО (оксиду індію олова) та ультратонким (2-10 нм) шаром титану [335, 344].

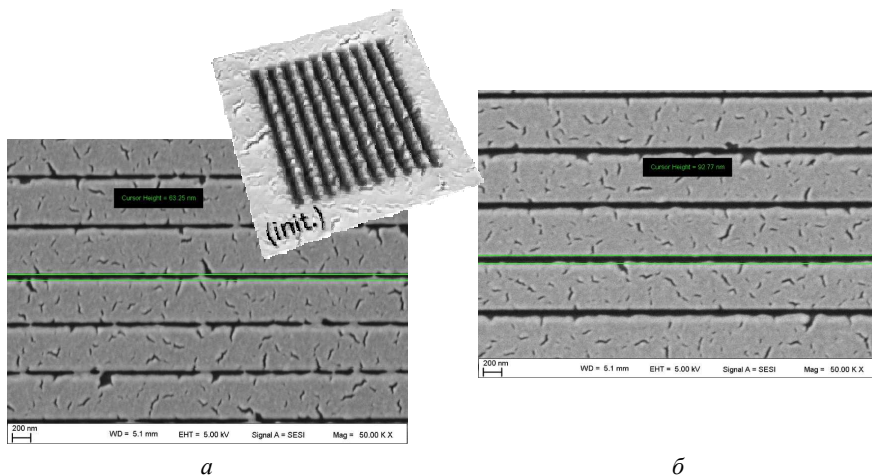


**Рис. 9.11.** АСМ-зображення масивів нанослітів, одержаних скрайбуванням плівки золота в різних напрямках і при різних навантаженнях: а) (1) – 24 мкН, (2) – 26 мкН, (3) – 29 мкН, (4) – 31 мкН; б) (1) – 17 мкН, (2) – 20 мкН, (3) – 24 мкН [359]

Масиви нанослітів з різними періодами та шириною слітів одержані за допомогою травлення сфокусованим променем іонів галію на скануючому електронному мікроскопі (прискорююча напруга – 30-50 кеВ, номінальний діаметр променя – 5 нм, роздільна



здатність  $\sim 10$  нм) (рис. 9.12). Положення максимуму смуги ППР виявлено в ділянці спектру 600-650 нм.

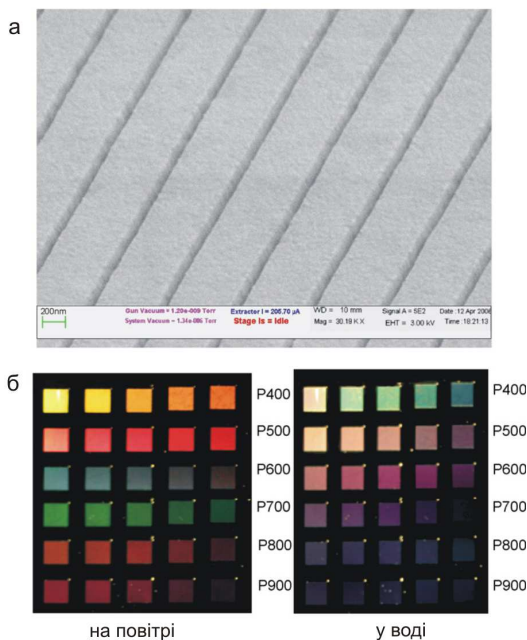


**Рис. 9.12.** АСМ-зображення масивів нанослітів з різними шириною та періодом: 63 нм і 527 нм (а); 93 нм і 611 нм (б); 250 нм і 630 нм (вставка) [335, 344]

В [356] наведені результати експериментів по формуванню масивів нанослітів методом електронно-променевої літографії в тонких плівках Au товщиною 130 нм, нанесених на скляні підкладки з підшаром Ti товщиною 5 нм, дослідженню їх оптичних характеристик та можливості використання в якості кольорових фільтрів та біосенсорів. СЕМ-зображення одного з масивів нанослітів з періодом 600 нм та шириною сліта 80 нм наведено на рис. 9.13, а, а спектри пропускання на повітрі та у воді при різних поляризаціях – на рис. 9.14. Більш детально про властивості даних структур та можливості їх практичного використання наведено нижче. Оптичні зображення масивів нанослітів з різними періодом (400-900 нм) та шириною (20-100 нм) слітів наведені на рис. 9.13, б. Відмітимо, що колір досліджуваних комірок (масивів нанослітів) змінюється не тільки при зміні періоду, але і при варіації ширини слітів.

Подібні результати одержані при дослідженні масивів нанослітів Ag [360]. На рис. 9.15 наведені АСМ-зображення масивів нанослітів різної періодичності в ультратонких ( $\sim 30$  нм) плівках сріб-

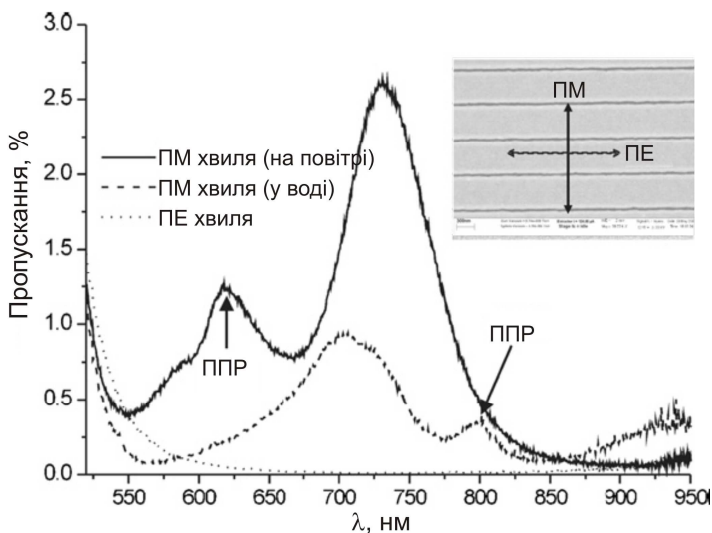
ла. Такі структури можуть використовуватися в якості плазмонних кольорових фільтрів. В таких фільтрах певні кольори (блакитний, пурпуровий, жовтий) генеруються шляхом видалення додаткових компонентів (червоного, зеленого, синього) з видимого спектру за допомогою зміни періоду нанограток (рис. 9.15) в ультратонкому шарі срібла. Створені конструкції (масиви нанослітів) привабливі для використання в мініатюрній спектроскопії, мульти спектральних пристроях, прозорих дисплеях [360].



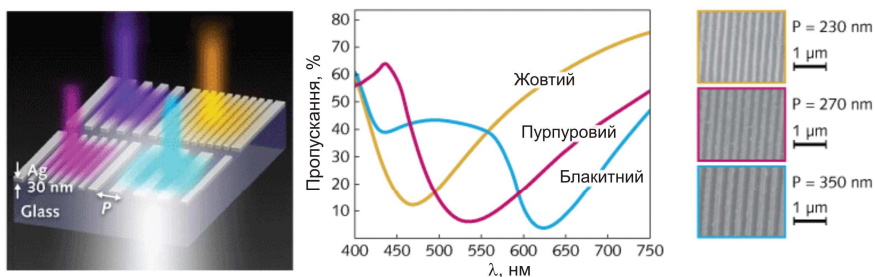
**Рис. 9.13.** СЕМ-зображення масиву нанослітів з періодом 600 нм і шириною 80 нм (а) та оптичні зображення масивів з різними періодами та шириною на повітрі і у воді (б) [356]

Суттєвим недоліком плазмонних структур, одержаних методами зондової нанолітографії, сканувальної ближньопольової мікроскопії та електронно-променевої літографії є їх малий розмір, оскільки ці методи можуть бути використані тільки на відносно невеликих площах (не більше 100 мкм×100 мкм –

200 мкм×200 мкм). Це створює значні труднощі як при дослідженні оптичних характеристик таких плазмон-активних структур, так і при безпосередньому використанні їх за призначенням.



**Рис. 9.14.** Спектри пропускання масиву нанослітків шириною 80 нм та відстанню між ними 520 нм при різних поляризаціях збуджуючого світла [356]

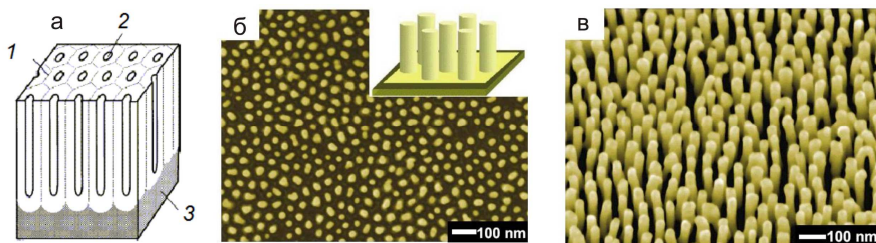


**Рис. 9.15.** АСМ-зображення масивів нанослітків різної періодичності, сформованих у плівці Ag сфокусованим іонним променем, та їх спектри пропускання [360]

У цьому плані надзвичайно привабливими є електрохімічні

методи одержання плазмон-активних структур нанометрового масштабу у вигляді нанодротів та наностержнів [270, 275, 361-364], які мають унікальні властивості і можуть бути використані в якості провідних з'єднань в наноелектроніці, в магнітних пристроях, хімічних і біологічних датчиках.

У даному методі для виготовлення нанодротів (наностержнів) використовуються матриці (темплати) з анодованого нанопористого оксиду алюмінію (ААО). Плівки ААО на поверхні алюмінію високої чистоти при електрохімічному травленні у певних розчинах здатні утворювати квазіперіодичні структури пор [275, 362, 364, 365]. На поверхні алюмінію формується тонкий шар густого оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Молярна частка оксиду алюмінію удвічі більша, ніж чистого алюмінію. Це спричинює появу в оксиді механічних стискувальних напружень. Незважаючи на густину оксиду, у зовнішньому електричному полі можливий зустрічний дрейф іонів алюмінію та кисню, зумовлений наявністю кристалграфічних дефектів. Вихід іона алюмінію на межу з електролітом супроводжується утворенням поруватого оксиду (рис. 9.16, а і 9.17, в). Вважають, що квазірегулярна система наноканалів є наслідком впливу двох чинників – механічних напружень та локальних електричних полів.



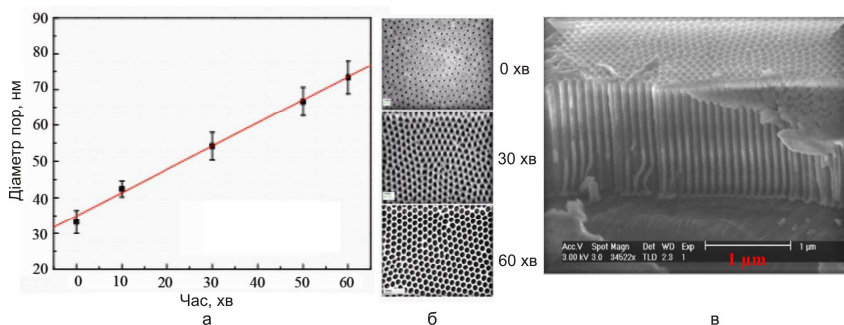
**Рис. 9.16.** Темплат на базі ААО (а) (1 – комірка, 2 – пора, 3 – алюмінієва підкладка) та СЕМ-зображення системи квазірегулярних Au-наностержнів, сформованих в порах ААО (б, в) (б – в матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в – після видалення  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [362-364]

Товщина плівки поруватого ААО і щільність пор залежать від режимів попередньо хімічного та електрохімічного травлення алюмінієвих підкладок [275, 364, 365]. Щільність пор становить

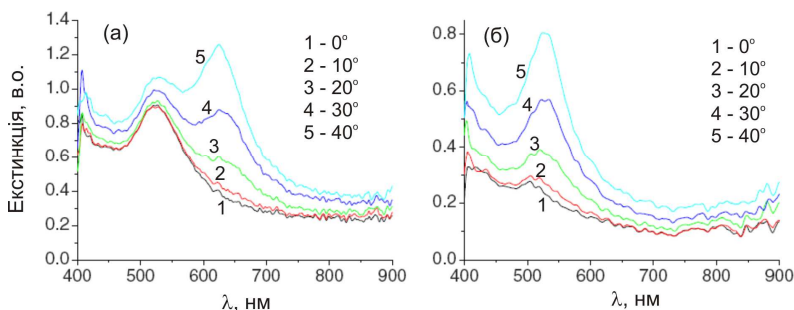
$10^{10}$ - $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Відмітимо, що в [365] для виготовлення темплату, що представляє собою високоупорядкований масив нанопор, було використано алюмінієву фольгу високого класу чистоти (99,99 %) товщиною 250 мкм. Виготовлені шаблони з товщиною плівок ААО 5-100 мкм, розміром пор 30-80 нм та відстанню між ними  $\sim 95$  нм. Діаметр пор залежить від часу анодизації (рис. 9.17 а і б). В подальшому одержані темплати можна використовувати як маски для формування масивів нанодротів або наностержнів з високим ступенем упорядкування. Діаметр нанодротів (наностержнів) визначається розміром пор, а їх довжина – часом електроосадження [363]. Максимальна довжина визначається товщиною шару ААО. На рис. 7.22 б, в наведено зображення масиву наностержнів золота в матриці ААО (б) та після її видалення у водному розчині гідроксиду натрію [363]. Були сформовані масиви значної площі, які складаються з окремих наностержнів Au діаметром 20-40 нм і довжиною 200-400 нм та відстанню між ними 40-100 нм. Спектри екстинкції вбудованих в матрицю ААО масивів наностержнів (наноантен), досліджені при різних поляризаціях (*s*- і *p*-) і кутах падаючого світла, містять два максимуми (рис. 9.18 а), які відображають як анізотропію матриці, так і взаємозв'язок між стержнями. Короткохвильовий максимум ( $\sim 525$  нм) пов'язаний з поверхневим плазмонним збудженням, перпендикулярним поздовжній осі наностержня (*T*-резонанс), і який можна збудити поляризованим світлом. Довгохвильовий максимум, який виникає тільки при похилому падінні *p*-поляризованого збуджуючого світла, пов'язаний з переміщенням електронної плазми вздовж наностержня (*L*-резонанс). Положення цих резонансів легко змінювати зміною діаметру і довжини наностержнів та відстанню між ними [363]. Після видалення матриці ААО, за рахунок зміни показника заломлення з 1.6 до 1, має місце зсув *L*-резонансу в бік *T*-резонансу і навіть їх перекриття (рис. 9.18, б).

Резонансні оптичні властивості описаних вище плазмонних матриць можна ефективно змінювати шляхом введення між наностержні діелектричного матеріалу з відмінним від 1 показником заломлення (рис. 9.19). Відмітимо, що положення поздовжнього плазмонного резонансу залежить не тільки від показника заломлення

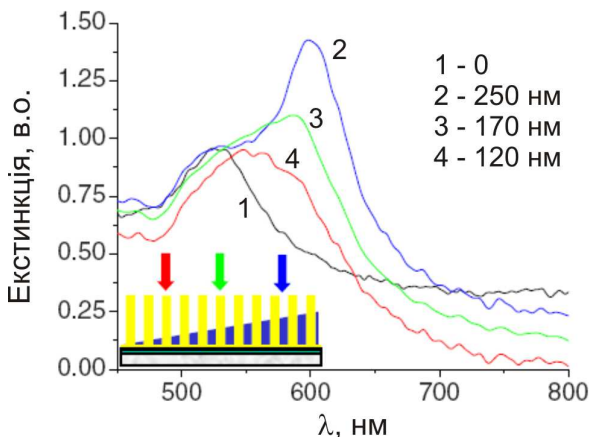
діелектричного шару, а і від його товщини. Як видно з рис. 9.18 в при збільшенні товщини шару полімеру 3BСMU (poly-3-butoxycarbonyl-methyl-urethane polydiacetylene) максимум смуги  $L$ -резонансу зсувається в червону ділянку спектру майже по лінійному закону, а амплітуда екстинкції зростає [363]. Це дозволяє точно налаштувати спектральне положення ППР масивів наностержнів у всьому видимому діапазоні з чутливістю 3 Å на 1 нм товщини діелектричного навантаження. Такі анізотропні металодіелектричні метаматеріали з повністю керованими оптичними властивостями представляють особливий інтерес, оскільки здатні підтримувати оптичні резонанси на певних частотах. Це призводить, подібно радіочастотним антенам, до підсилення їх взаємодії із світлом.



**Рис. 9.17.** Залежність розміру пор від часу обробки (а), СЕМ-зображення зразків, анодованих протягом 0, 30 і 60 хв. (б) та СЕМ-зображення перерізу плівки ААО (в) [365]



**Рис. 9.18.** Спектри екстинкції масивів наностержнів золота в матриці ААО (а) та після видалення матриці (б) (діаметр і довжина наностержнів та віддалі між ними рівні 25, 300 і 40 нм, відповідно) [363]

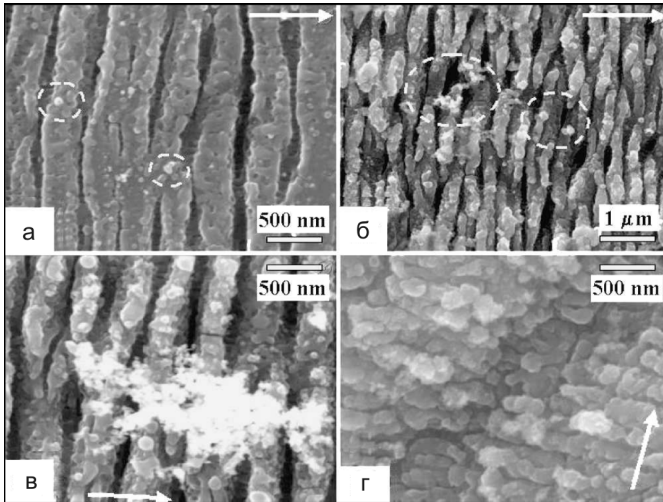


**Рис. 9.19.** Спектри екстинкції масивів наностержнів золота, покритих плівками ЗВСМУ різної товщини (120, 170, 250 нм) (діаметр і довжина наностержнів та віддал між ними рівні 25, 300 і 40 нм, відповідно) [363]

Оптичні плазмонні антени можуть бути використані в якості сенсорів, заснованих на поверхнево-підсиленому комбінаційному розсіюванні (SERS) (surface-enhanced Raman scattering), ефектах підсилення поля для нелінійно-оптичних застосувань, оптичних міток, в скануючій ближньопольовій оптичній мікроскопії.

В [361] темплати з ААО використовували для одержання упорядкованих масивів нанодотів Fe, Co, Ni, які володіють специфічними магнітними властивостями. В [366] при виготовленні масивів польових транзисторів з щільністю  $10^{11}$  см<sup>-2</sup> темплат з поруватого оксиду алюмінію використовували для вирощування вуглецевих нанотрубок (в якості електропровідних каналів) довжиною 18 нм і діаметром 0.7-1.1 нм. В [367] було аносовано використання темплату з поруватого оксиду алюмінію для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії в гетероструктурах Al/CdS/CdTe/Cu. Подібні тонкоплівкові гетероструктури давно конкурують з кремнієвими у виробництві сонячних батарей. Розташуванням нанокристалів CdS у каналах поруватого оксиду алюмінію одночасно можна вирішити низку проблем: збільшити ефективний обсяг фотогенерації за рахунок транспорту світла по каналах прозорого оксиду

алюмінію та сформувати низькоомний омичний контакт Al/CdS.



**Рис. 9.20.** SEM-зображення наноструктур, записаних на сухій поверхні Ті для різних значень густини енергії  $I_{fc}$ , мДж/см<sup>2</sup>: а – 17, б – 25, в – 33, г – 250 [368]

Перспективним для створення наноструктур з певним упорядкуванням на поверхні металів є метод, який базується на використанні дії фемтосекундного лазерного випромінювання видимого і ближнього інфрачервоного діапазону. В [368] на полірованій поверхні титану при багатоімпульсній дії лінійно поляризованого фемтосекундного лазерного випромінювання ( $\lambda=744$  нм) з різною поверхневою густиною енергії  $I_{fc}$

Сформовані одномірні квазіперіодичні наномасштабні структури (наногратки) з періодом (100-400 нм), набагато меншими довжини хвилі збуджуючого випромінювання (рис. 9.20 і 9.21). З ростом густини енергії випромінювання спостерігається еволюція одномірного поверхневого нанорельєфу, орієнтованого перпендикулярно поляризації випромінювання, від квазіперіодичних нанорозмірних канавок абляційної природи до регулярних ґраток з періодом 100-400 нм, причому з ростом  $I_{fc}$  період ґратки зменшується. Формування таких поверхневих наноструктур авторами [368] по-



яснюється інтерференцією електричних полів падаючого лазерного випромінювання і збуджуваною ним поверхневою електромагнітною хвилею, оскільки довжина цієї хвилі для Ті, який характеризується суттєвим міжзонним поглинанням, зменшується по мірі зростання рівня електронного збудження. Відмітимо, що при фемтосекундному лазерному запису на сухій поверхні титану зростання  $I_{fc}$  призводить до поступової деградації якості горбів (рис. 9.20 б-г). Запис субхвильових одномірних квазіперіодичних наноструктур на поверхні вологого Ті при високих  $I_{fc}$  (0.3-0.4 Дж/см<sup>2</sup>) призводить до формування якісних нанограток (рис. 9.21) зі значно меншим (~100 нм) періодом [368].

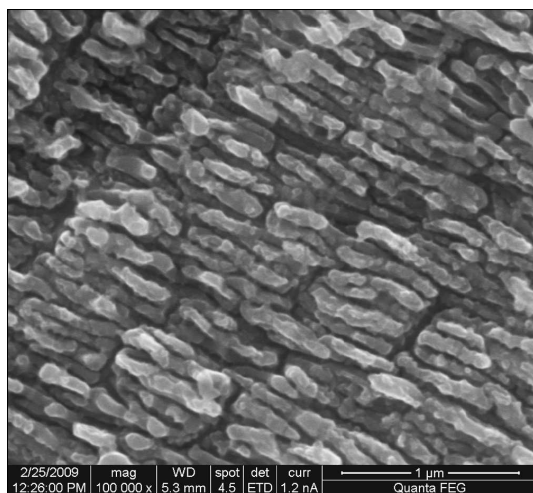


Рис. 9.21. СЕМ-зображення наногратки з періодом ~ 100 нм, записаній на вологій поверхні Ті при  $I_{fc} \approx 300$  мДж/см<sup>2</sup> [368]

## § 9.2. Особливості рельєфоутворення в плазмонних структурах «наночастинки благородних металів/плівка ХСН»

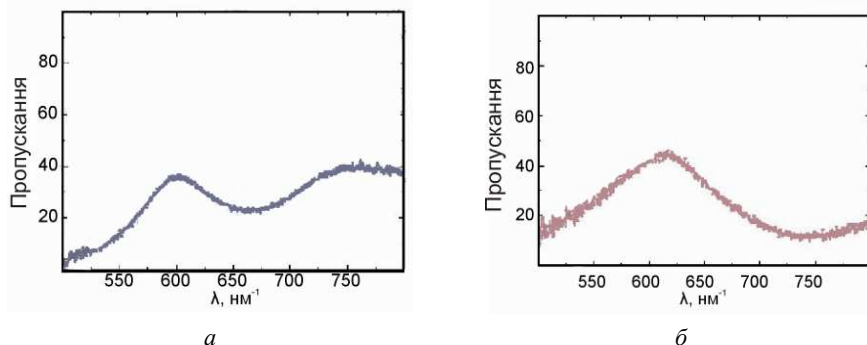
Як уже відмічалось, для прямого формування поверхневих рельєфів використовуються лазерні джерела з довжиною хвилі з області власного поглинання матеріалу плівки ХСН (400-700 нм). Це означає, що розмір рельєфів, як і розмір інформаційних елемен-

тів, отримуваних іншими методами (наприклад, оптичний запис на дискові носії), обмежений явищем дифракції світла. Це обмеження не дозволяє формувати інформаційні елементи нанометрового масштабу. Одним із шляхів подолання дифракційної границі може бути використання в якості реєструвального середовища нанокompatитних структур “наночастинки благородних металів / плівка ХСН”. При опроміненні таких структур світлом з активною (відповідно до природи наночастинок) довжиною хвилі за рахунок збудження плазмонного резонансу генеруються затухаючі поверхневі плаزمони в області ближнього світлового поля. Підсилення локального електричного поля призводить до значного підвищення ефективності мас-транспорту речовини плівки ХСН на нанорівні. Просторовий розподіл локального електричного поля може бути змінено контрольованим чином за рахунок відповідних змін морфології наночастинок. В свою чергу, за рахунок інтерференції (взаємодії) світлового поля таких плазмонів та зміни довжини хвилі або поляризації опромінюючого світла, можна здійснювати наноструктурування поверхні плівки ХСН, формувати більш складні поверхневі рельєфи та підвищити ефективність процесу запису.

Як було показано в розділі 8.2 положення максимуму смуги ППР неупорядкованих масивів НЧ Ас, одержаних методом відпалу тонких плівок золота (рис. 8.2), знаходяться в межах 520-580 нм. При осадженні на масиви НЧ Ас аморфних халькогенідних плівок, спектри пропускання таких структур суттєво змінюються (рис. 9.22). В цих структурах використовувались масиви НЧ Ас з параметрами, наведеними на рис. 8.2 б, та плівки ХСН товщиною 100 нм. Наночастинки золота, які використані для збудження ближньопольової засвітки через локалізовані поверхневі плаزمони, задовольняють умовам для збудження поверхневого плазмонного резонансу у видимій області спектру. Саме такі лазерні джерела випромінювання з довжиною хвилі з області власного поглинання матеріалу халькогенідних плівок використовуються для формування поверхневих рельєфів прямим (оптичним) методом.

Аналіз спектрів поглинання масивів наночастинок золота до і після напилення плівок Se і  $As_{20}Se_{80}$  показує, що положення смуги поверхневого плазмонного резонансу після напилення халькогені-

дної плівки зміщується у довгохвильову область спектру і складає 630-750 нм (рис. 9.22). Величина  $\lambda_m$  залежить від хімічного складу і товщини халькогенідної плівки та середнього розміру наночастинок золота. Зважаючи на одержані значення  $\lambda_m$  для композитів «НЧ Au/плівка ХСН» можна стверджувати, що необхідна умова рельефоутворення (співпадіння положення ПР композитної структури зі смугою поглинання плівки ХСН) ефективно виконується для таких плівок, які характеризуються шириною псевдозабороненої зони  $E_g \approx 1.9-2.8$  eV та рівнем поглинання  $10^3$  см<sup>-1</sup>. Таким умовам у повній мірі відповідають аморфні плівки системи As-S, As-Se і Sb-Se [292, 297, 322, 333, 369, 370]. Найбільш цікавими в цих системах є As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> в системі As-S та селен-збагачені (Se і As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>) склади в системі As-Se.



**Рис. 9.22.** Спектри оптичного пропускання композитів «НЧ Au/плівка Se» (а) і «НЧ Au/плівка As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>» (б) [272]

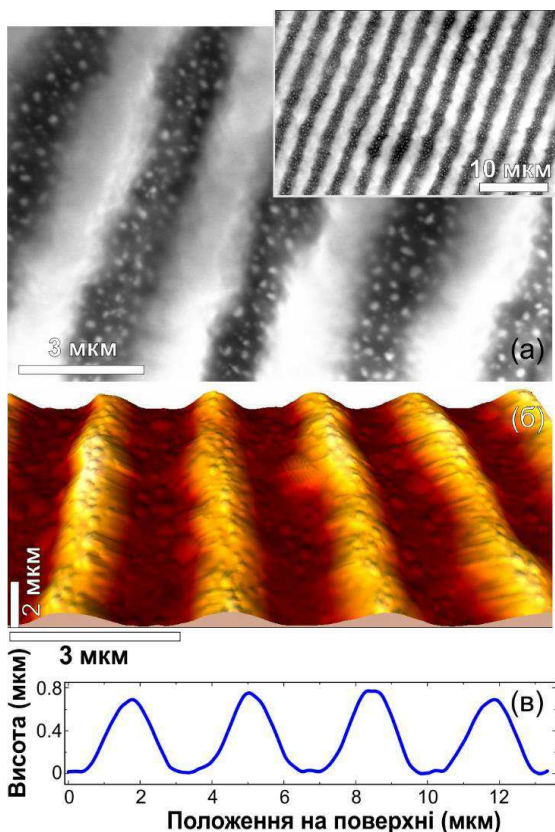
В [271, 272, 345] було показано, що процеси фотоіндукованого мас-транспорту в халькогенідних плівках можуть бути інтенсифіковані в присутності локалізованих плазмонних полів, які генеруються світлом в умовах ППР в композитних структурах «НЧ Au/плівка ХСН». Цей висновок підтверджують результати експериментів по формуванню ПРГ прямим методом як на поверхні плівки As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> товщиною 300 нм, осадженої на скляну підкладку, так і на поверхні плівки такого ж складу, але осадженої на неупорядкований масив НЧ Au з середнім розміром наночастинок  $\sim 40-80$  нм. СЕМ(а)- і АСМ (б)-зображення ПРГ з періодом 3.6 мкм, отриманої

на поверхні плазмонної структури «НЧ Au/плівка  $As_{20}Se_{80}$ » з використанням *p-p*-схеми запису і червоного лазера (650 нм, 100 мВт/см<sup>2</sup>) протягом 4 год., наведені на рис. 9.23. Амплітуда одержаної ґратки складає ~ 700 нм, що більше ніж у 2 рази перевищує товщину вихідної плівки  $As_{20}Se_{80}$ . ПРГ такої ж амплітуди в плівці  $As_{20}Se_{80}$ , нанесеній на підкладку без масиву НЧ золота, була сформована при однакових умовах протягом десяти годин. Цей факт дозволив авторам роботи [272] зробити висновок, що вища швидкість формування ПРГ в структурах «НЧ Au/плівка ХСН» обумовлена збудженням плазмонних мод в наночастинках золота. Відмітимо, що за час експерименту (4 год.) практично весь матеріал плівки  $As_{20}Se_{80}$  за рахунок ФМТ перемістився в гребні ПРГ («до світла» (розділ 1.1)), оголивши у впадинах підкладки з нанесеними на неї НЧ Au. Дані локального мікрозондового енергодисперсійного аналізу зразків після утворення ПРГ відмінностей у компонентному складі халькогенідної плівки не виявили [272]. На гребнях ПРГ було виявлено тільки  $As_{20}Se_{80}$ , а у впадинах – Au. Дані результати свідчать про відсутність фотодифузії Au у структурну сітку халькогенідної плівки.

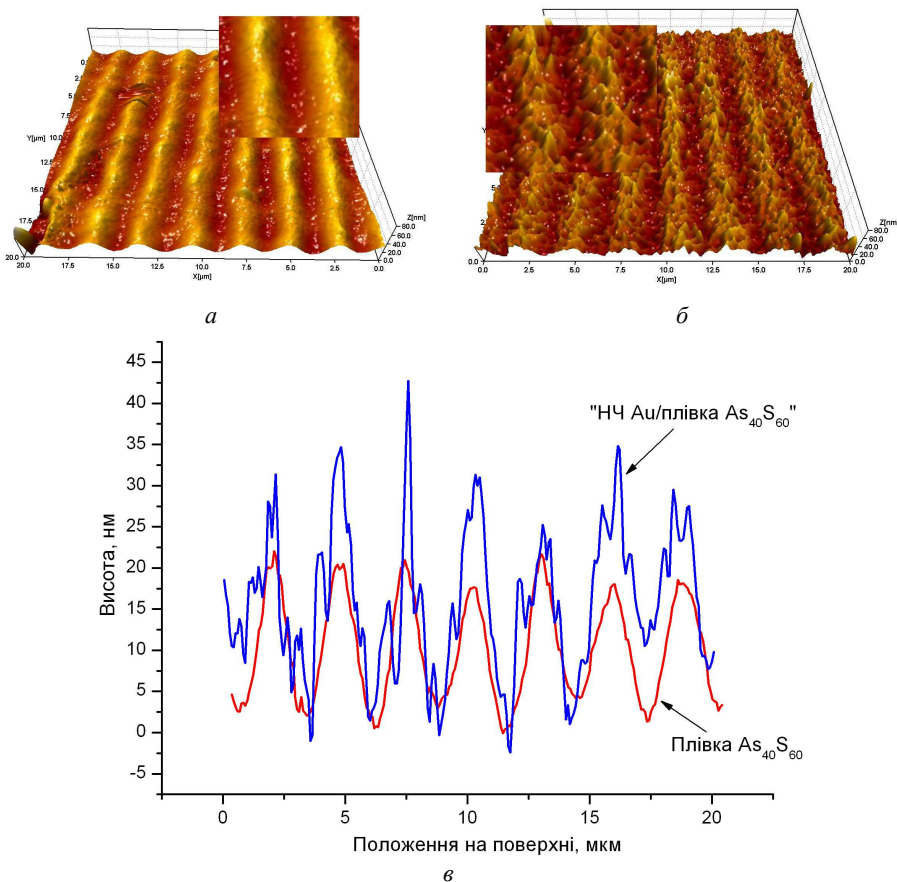
Подібні результати були одержані і для композитних структур «НЧ Au/плівка  $As_{40}S_{60}$ » [371]. Товщина плівок  $As_{40}S_{60}$  (як номінально чистих, так і у складі композитної структури) складала 300 нм, а середній розмір НЧ Au – ~ 100 нм. Опромінення плівок і композитних структур проводилося за голографічною схемою лазером з довжиною хвилі 532 нм та інтенсивністю 300 мВт/см<sup>2</sup>. Час опромінення в обох випадках був однаковий і складав 5 хв.

На рис. 9.24, *a* наведено АСМ-зображення поверхневої рельєфної ґратки, сформованої на плівці  $As_{40}S_{60}$ , а на рис. 9.24, *б* – АСМ-зображення ПРГ, сформованої на композитній структурі «НЧ Au/плівка  $As_{40}S_{60}$ ». Відповідні перерізи АСМ зображень ґраток наведені на рис. 9.24 *в*. Видно, що за час запису на плівці  $As_{40}S_{60}$  сформувалася ПРГ з періодом 2.9 мкм і висотою 18-20 нм. У випадку композитної структури «НЧ Au/плівка  $As_{40}S_{60}$ » лазерне опромінення спричинило не тільки формування ґратки з таким же періодом, але майже з у два рази більшою висотою, а й наноструктуризацію як горбів, так і впадин ПРГ (рис. 9.24 *б* і *в*). Рельєф цієї нанострук-

туризації не має чіткої текстури, що обумовлено неоднорідним поверхневим розподілом наночастинок Au різних розмірів. При запису ПРГ в плазмонних структурах «НЧ Au/плівка  $As_{20}Se_{80}$ » при набагато нижчій ( $100 \text{ мВт/см}^2$ ) інтенсивності лазерного випромінювання ( $650 \text{ нм}$ ), наноструктуризації ґратки не виявлено навіть при тривалих часах опромінювання [272]. Зазначимо, що при формуванні поверхневих рельєфів голографічним методом використовується, як правило, рівень інтенсивності  $100\text{-}200 \text{ мВт/см}^2$ .



**Рис. 9.23.** СЕМ (а)-, АСМ (б)-зображення та відповідний переріз рельєфу (в) ПРГ, сформованої на плазмонній структурі «НЧ Au/плівка  $As_{20}Se_{80}$ » [272]

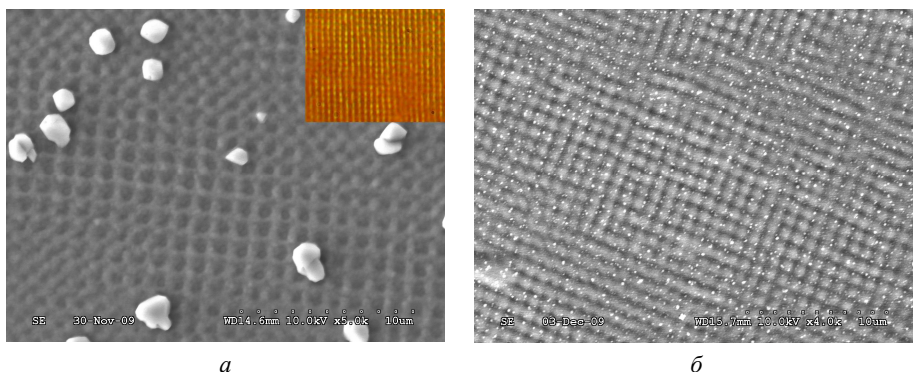


**Рис. 9.24.** АСМ-зображення (*a*, *б*) та відповідні перерізи (*в*) поверхневих рельєфних ґраток, сформованих на плівці  $As_{40}S_{60}$  (*a*) та плазмонній структурі «НЧ Au/плівка  $As_{40}S_{60}$ » (*б*) протягом 5 хв. [371]

Крім того, як видно з наведених на рис. 9.24 АСМ-зображень ґраток, сформованих при інтенсивності лазерного випромінювання  $300 \text{ мВт/см}^2$ , на їх поверхні проявляються специфічні вкраплення (як на гребнях, так і на впадинах), різного розміру. В [333, 345, 371] було зроблено припущення, що це є нанокристали арсеноліту, які формуються на поверхнях плівок  $As_{40}S_{60}$  внаслідок протікання хі-

мічних реакцій під дією інтенсивного лазерного випромінювання.

На користь даного припущення свідчать як результати досліджень раманівських спектрів опромінених ( $\lambda=325$  нм,  $P=150$  кВт/см<sup>2</sup>) плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  [372], так і результати попередніх досліджень процесів формування поверхневих рельєфів прямим методом в плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}(\text{SbSI})_{53}$  [373], представлені на рис. 9.25. Дослідження одержаних поверхневих рельєфів проводилися як в оптичному мікроскопі, так і за допомогою скануючого електронного мікроскопу Hitachi S-4300. Симетрична геометрія досягалася за рахунок використання світлоподільного елемента у вигляді чотирикутної призми із лейкосапфіру, оптична вісь якого орієнтована паралельно до основи призми. Експозиція матеріалу проводилася через основу призми, що дозволило одержати над вершиною призми чотири промені, і, відповідно, поле їх інтерференції, в якому розміщено зразок. За рахунок того, що лейкосапфір є одновісним оптично активним кристалом, при проходженні та поділу лінійно поляризованого променя, в полі інтерференції одержуються по два промені з  $s$  та  $p$  поляризацією, відповідно. Таким чином, поле інтерференції променів промодульовано як по амплітуді, так і по поляризації. В якості джерела опромінення використовувалися твердотільні лазери потужністю не більше 45 мВт із довжиною хвилі 532 та 408 нм.



**Рис. 9.25.** Характерні СЕМ- та оптичне (вставка) зображення ділянок ПРГ, сформованих на плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а) та  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}(\text{SbSI})_{53}$  (б) [373]

На рис. 9.25, *a* (вставка) наведене оптичне зображення ґратки, одержаної на плівці  $\text{As}_2\text{S}_3$  товщиною 200 нм при експозиції 12 годин 532 нм лазером (масштаб між поділками – 30 мкм). Відповідне СЕМ зображення (рис. 9.25 *a*) дозволяє стверджувати, що ґратка має певну неоднорідність і, в цілому, складається із суперпозицій двох взаємно ортогональних ґраток з періодом клітинки 1,2 на 1,2 мкм та з упорядкованих мікрокульок розміром  $\sim 1$  мкм, розташованих на такій же відстані. Дані, що одержані згідно EDAX аналізу свідчать про те, що матеріал кульок, в цілому, збігається з матеріалом вихідної плівки [273]. Між кульками відмічені тільки залишки вихідної плівки, а за даними аналізу переважають лінії кремнію та кисню, що відповідає підкладці, на яку нанесена плівка (скло К-8). Подібна структура одержана і на плівці  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}(\text{SbSI})_{53}$  (рис. 9.25 *б*) при її засвітці лазером з  $\lambda=408$  нм протягом 3 годин. Параметри сформованої ґратки на плівці  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}(\text{SbSI})_{53}$  такі ж, як і для плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$ , оскільки при запису ґраток використовувалася одна і та ж чотиригранна призма.

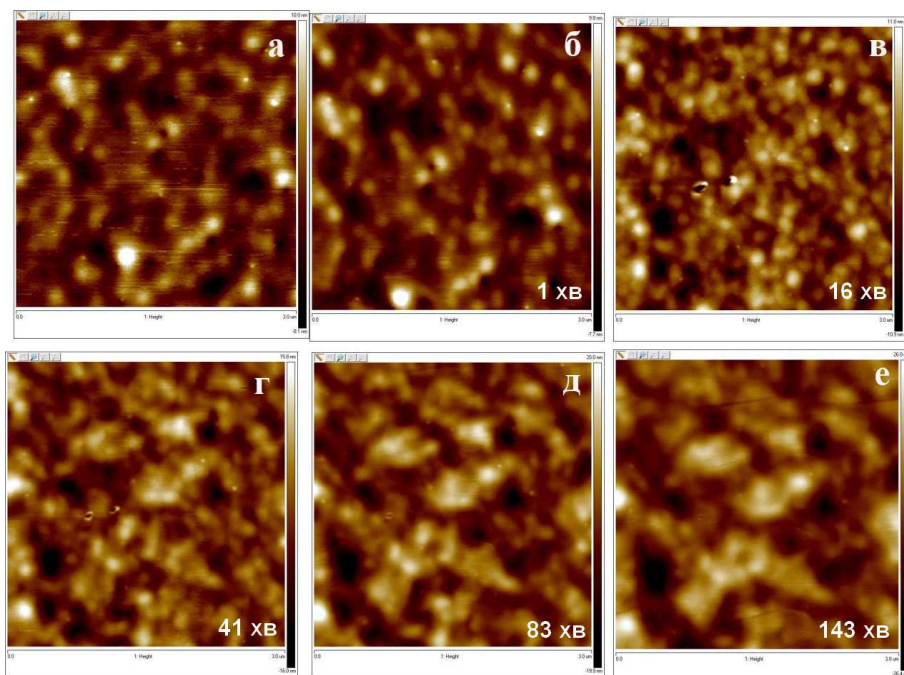
Проведені дослідження показали, що при тривалій лазерній засвітці на повітрі аморфних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}(\text{SbSI})_{53}$  в них проходять фотохімічні реакції, в результаті яких на їх поверхні формуються кристали арсеноліту (рис. 9.25). Дані EDAX аналізу підтверджують це. Розміри та розподіл цих утворень залежать від хімічного складу плівок та часу опромінення.

Цікаві результати були одержані при дослідженні впливу локальних електричних полів на фотоіндукований мас-транспорт в композитних структурах «НЧ Au (Ag)/плівка ХСН» при використанні однопроменевої схеми запису [270], в якій ці структури опромінювалися знизу через прозору підкладку розфокусованим лазерним променем довільної поляризації.

Дослідження вихідної поверхні плазмонних структур «НЧ Au/плівка ХСН» атомно-силовим мікроскопом показали [271, 272], що характерний рельєф масивів НЧ золота різної морфології надійно картографується АСМ, незважаючи на присутність тонкого (50-150 нм) шару халькогенідної плівки (рис. 9.26 *a*, 9.27 *a*, 9.28 *a* і *z* (криві 1), рис. 9.29 *a*). З рисунків видно, що поверхневий розподіл НЧ Au для використаних масивів наночастинок з різним середнім



розміром сильно неоднорідний. При лазерному опроміненні структур «НЧ Au/плівка ХСН» це призводить до збудження локалізованих плазмонів із досить складною картиною розподілу електромагнітного поля. У цьому випадку поляризаційно залежні ефекти відсутні. Відповідно, використання точкової однопроменевої схеми запису для дослідження процесів ФМТ в плазмонних структурах «НЧ Au/плівка ХСН», є цілком виправданим [271, 272, 344, 374, 375]. В цих експериментах в якості джерела випромінювання використовувалися твердотільні лазери з  $\lambda=650-660$  нм і  $\lambda=532$  нм та різними інтенсивностями (100-200 мВт/см<sup>2</sup>). Досліджувалися плазмонні структури з різними комбінаціями розмірів наночастинок, складів та товщин халькогенідних плівок.



**Рис. 9.26.** Еволюція поверхневого рельєфу плівки  $As_{20}Se_{80}$  (~150 нм), нанесеної на масив НЧ золота з середнім розміром ~ 30 нм, при опроміненні світлом з  $\lambda=650$  нм і інтенсивністю 200 мВт/см<sup>2</sup> (Час опромінення вказано на АСМ-зображеннях [271])

На рис. 9.26 наведено АСМ-зображення поверхні плівки  $As_{20}Se_{80}$  товщиною  $\sim 150$  нм, нанесеної на масив НЧ Au, до опромінення (а) та після опромінення (б-е). Чітко встановлена наноструктуризація поверхні халькогенідної плівки, яка пройшла в результаті дії лазерного випромінювання протягом 143 хв. Взаємодія збуджених поверхневих плазмонів з плівкою ХСН призводить до картографії розподілу електромагнітного поля з концентрацією матеріалу в максимумах (рис. 9.26 в) і, у подальшому, до оголення підкладки в місцях локальних мінімумів електромагнітного поля поверхневих плазмонів (рис. 7.58 е).

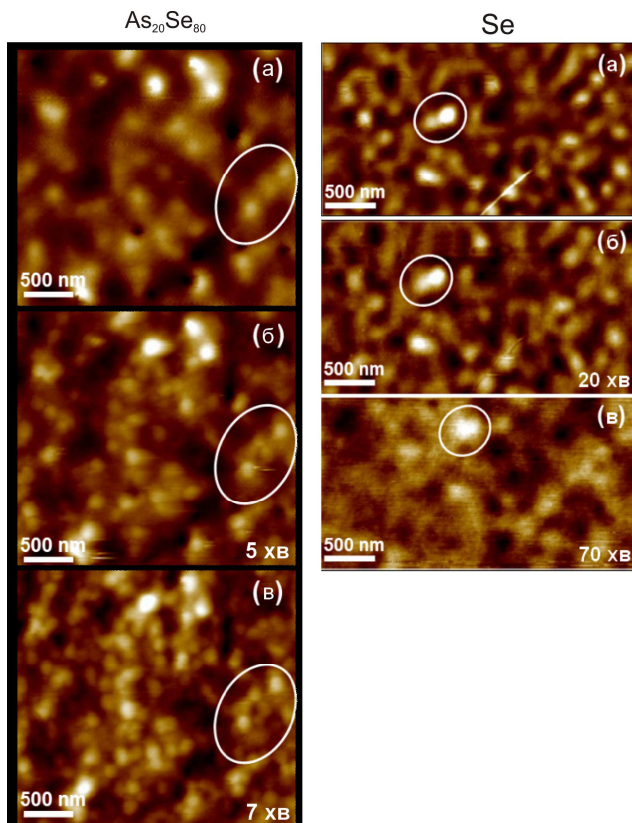
Подібні результати були одержані для плівок  $As_{20}Se_{80}$  товщиною  $\sim 100$  нм, нанесених на масив золотих НЧ з середнім розміром 40 - 80 нм [271]. Аналіз динаміки зміни морфології поверхні плівки із збільшенням часу опромінення ( $650$  нм,  $100$  мВт/см<sup>2</sup>) показав, що її шорсткість збільшилася з  $1,75$  нм для вихідної поверхні до  $1,87$  нм після 5 хв. опромінення і до  $2,54$  нм після 7 хв. опромінення (рис. 9.27, ліва частина).

На рис. 9.28 (ліва частина) наведені результати досліджень ще однієї конструкції плазмонної структури «НЧ Au / плівка  $As_{20}Se_{80}$ ». Аналіз еволюції поверхневого рельєфу показав [272], що її шорсткість зросла з  $1.6$  нм для вихідної поверхні до  $11.6$  нм для опроміненої ( $650$  нм,  $100$  мВт/см<sup>2</sup>) протягом 230 с (рис. 9.28 б, в (крива 2)). З рис. 9.28 в видно, що топографія поверхні різко змінилася порівняно із вихідною і відповідає локальному розподілу інтенсивності електромагнітного поля поверхневих плазмонів за рахунок концентрації речовини плівки в областях локальних максимумів поля. Це впливає із загальних закономірностей фотоіндукованого масопереносу в плівках  $As_{20}Se_{80}$ , у тому числі того факту, що рух матеріалу в плівках даного складу відбувається в напрямку до областей із максимальною інтенсивністю світла. Переріз поверхні, як показано на рис. 9.28 г (крива 3), демонструє збільшення частоти та висоти виступів поверхні в області максимальної інтенсивності ближньопольової засвітки.

Аналогічні результати були отримані для плівок  $As_{20}Se_{80}$  ( $50$  нм), нанесених на наночастинки золота з середнім розміром  $\sim 100$  нм (рис. 9.29 б, в), при їх опроміненні лазерним променем з

$\lambda=650$  нм та інтенсивністю  $150$  мВт/см<sup>2</sup>. Кардинальні зміни в рельєфі таких структур були виявлені при тривалому експонуванні (~12 годин) [272].

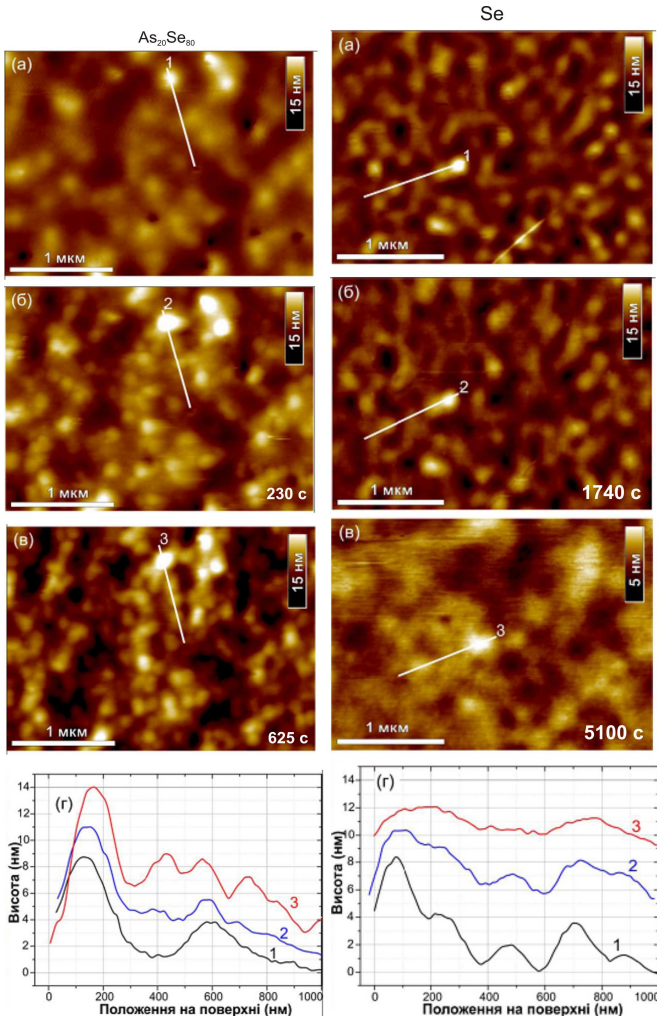
Отримані результати свідчать про ефективне наноструктурування поверхні плівки ХСН при її засвіченні світлом із області краю поглинання в присутності поверхневого плазмонного резонансу.



**Рис.9.27.** АСМ - зображення поверхонь вихідних (а) та опромінених (б, в) плівок  $As_{20}Se_{80}$  і Se, нанесених на масиви НЧ Au. (Час опромінення вказано на АСМ - зображеннях) [272]

Дещо інший результат був отриманий при дослідженні зразків «НЧ Au/плівка Se» (рис. 9.27, 9.28). Плівки селену товщиною

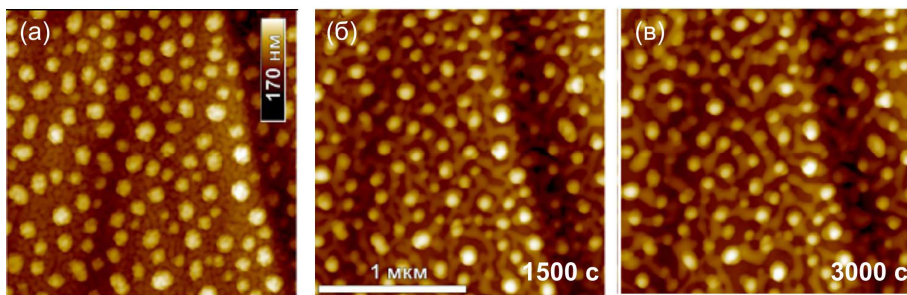
100 нм були нанесені на неупорядковані масиви НЧ Au з середнім розміром 40-80 нм шляхом термічного випаровування с-Se із квазі-замкнених ефузійних комірок.



**Рис. 9.28.** АСМ - зображення (а-в) та відповідні перерізи (г), взяті вздовж ліній 1-3, поверхонь вихідних(а) і опромінених (б, в) плівок  $As_{20}Se_{80}$  та Se товщиною 100 нм, нанесених на масиви НЧ Au. (Час експозиції вказано на АСМ - зображеннях) [272]

Для опромінення використовувався лазер з  $\lambda=650$  нм та інтенсивністю  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

У зв'язку з тим, що напрямок фотоіндукованого масопереносу в  $\alpha\text{-Se}$  є протилежним до  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ , матеріал накопичується в місцях локального мінімуму поля [271, 272]. Це призводить до зниження шорсткості поверхні зразка від 1.3 нм (вихідна поверхня) до 0.6 нм (опромінена поверхня), викликаного розмиттям вихідного рельєфу плівки Se, нанесеної на масив неупорядкованих наночастинок Au (рис. 9.27 б, в, 9.28 б, в, г (криві 2, 3)). Слід зазначити, що збудження локалізованих ПП супроводжується локальним підвищенням температури. Оскільки  $\alpha\text{-Se}$  розм'якшується при досить низькій температурі (311 К), отриманий результат може бути адитивною сумою руху речовини як за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту до локальних мінімумів інтерференційної картини, так і через підвищення текучості, що є результатом локального розігріву.



**Рис.9.29.** АСМ-зображення поверхні вихідної (а) та опроміненої (б, в) плівки  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  товщиною 50 нм, нанесеної на неупорядкований масив НЧ Au. (Час експозиції вказано на АСМ - зображеннях) [272]

Дослідження композитних структур «НЧ срібла/плівка ХСН» (ХСН – Se,  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ ,  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ ) показали [335, 376, 377], що при їх лазерному опроміненні відбувається інтенсивна фотодифузія срібла в плівку ХСН. Для деяких композитів «НЧ Ag/плівка Se», «НЧ Ag/плівка  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ » в околі ділянки засвітки лазером атомно-силового мікроскопу та робочим лазером спостерігалось пошкодження поверхні халькогенідної плівки. Фотодифузія Ag в халько-

генідну плівку призводить до формування проміжного шару, збагаченого іонами срібла, що суттєво змінює здатність матеріалу плівки ХСН до латерального фотоіндукованого мас-транспорту.

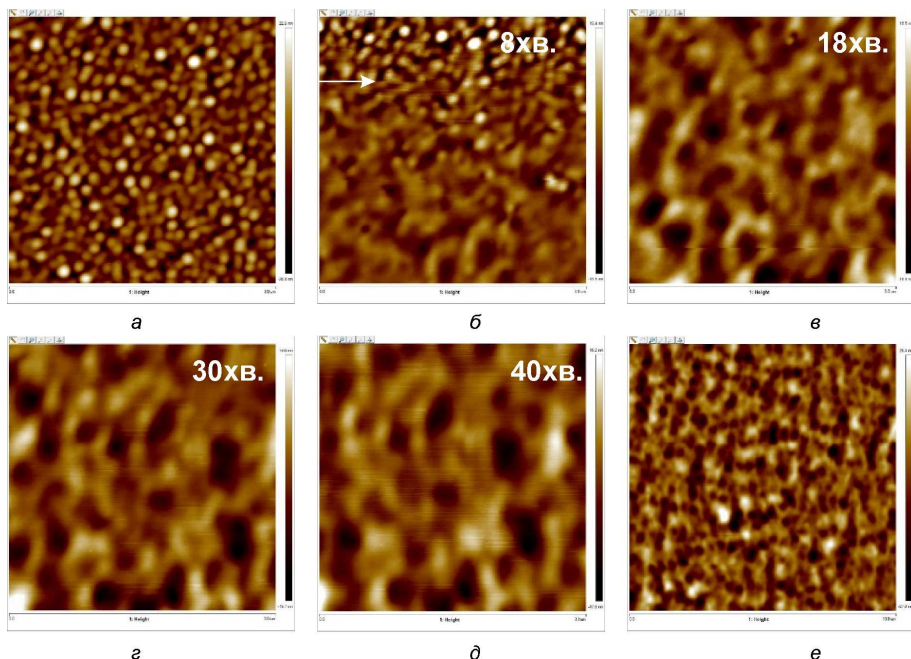
При однопроменевому опроміненні структур «НЧ Au/плівка  $As_{20}Se_{80}$ » поверхня плівки ХСН набувала певної наноструктуризації, але без подальшого зростання по амплітуді навіть при значних інтенсивностях ( $350-500$  мВт/см<sup>2</sup>). При голографічному методі запису (як в *p-p*-схемі, так і в *s-s*-схемі) виявлено формування ПРГ, але тільки за рахунок зміни об'єму (амплітуда ґратки не перевищувала 20 нм). Навіть тривале (10-15 год.) лазерне опромінення (660 нм, 350 мВт/см<sup>2</sup>) не призводило до зростання висоти ПРГ. Очевидно, що така поведінка композитних структур «НЧ Ag/плівка ХСН» обумовлена наявністю збагаченого іонами срібла проміжного шару в халькогенідній плівці, який унеможлиблює збудження ППР в НЧ срібла і, відповідно, наноструктуризацію поверхні халькогенідної плівки в умовах ближньопольової засвітки.

Для блокування фотодифузії срібла в плівку ХСН в [335, 376, 377] запропонована конструкція плазмонної структури, в якій між наночастинками Ag і плівкою ХСН введений буферний антидифузійний шар (5-10 нм) монооксиду кремнію (SiO), нанесений на масив НЧ Ag методом термічного випаровування.

Дослідження вихідної поверхні композитів «НЧ Ag/шар SiO/плівка  $As_{20}Se_{80}$ » з різною товщиною халькогенідної плівки (30, 95 і 170 нм) та товщиною SiO порядку 10 нм методом атомно-силової мікроскопії показали, що характерний рельєф наноструктурованого срібла надійно візуалізується для всіх плазмон-активних структур, незважаючи на присутність тонкого SiO та ХСН (рис. 9.30 *a*, і 9.31 *a*). Для плівки  $As_{20}Se_{80}$ , нанесеної на неупорядковані масиви срібних НЧ, була чітко встановлена наноструктуризація поверхні під час лазерного опромінення (660 нм, 150 мВт/см<sup>2</sup>). На рис. 9.30 *e* наведена топографія поверхні плівки після опромінення (40 хв.) в масштабі  $10 \times 10$  мкм. З рис. 9.30 та 9.31 *б* видно, що включення світла практично миттєво призводить до зміни топографії поверхні. Аналіз динаміки зміни морфології поверхні із збільшенням експозиції (рис. 9.30 *б-д* і 9.31 *б-з*) показує, що максимальна висота поверхні з ростом експозиції зменшу-



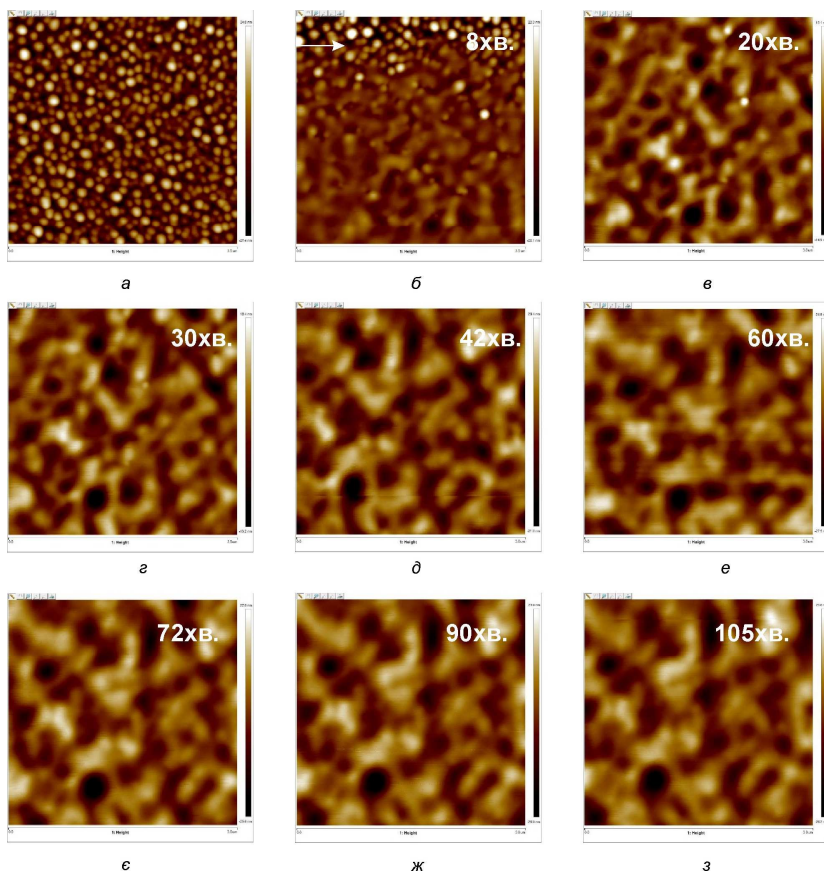
ється, а шорсткість поверхні збільшується (наприклад, для композиту «НЧ Ag/SiO/плівка  $As_{20}Se_{80}$  (170 нм)») з 2-5 нм для вихідної поверхні до 20-30 нм для опроміненої. Топографія поверхні при цьому різко змінюється і, можливо, відповідає локальному розподілу інтенсивності ближнього поля поверхневих плазмонів за рахунок концентрації речовини півки в областях локальних максимумів поля.



**Рис. 9.30.** Запис динаміки фотоіндукованих змін морфології поверхні півки  $As_{20}Se_{80}$  товщиною 170 нм у складі композиту “НЧ Ag/шар SiO/плівка  $As_{20}Se_{80}$ ” в реальному часі при *in situ* ACM скануванні [376]

На основі проведених *in situ* ACM досліджень процесів фотоіндукованої зміни топографії поверхні композитних структур «НЧ Ag/шар SiO/плівка ХСН» в [335, 376, 377] зроблено висновок, що вони є плазмон-активними при їх опроміненні світлом із області краю поглинання матеріалу півки і можуть бути використані для

формування нанорельєфів в умовах ближньопольової засвітки за рахунок збудження ППР в наноструктурованих плівках срібла.

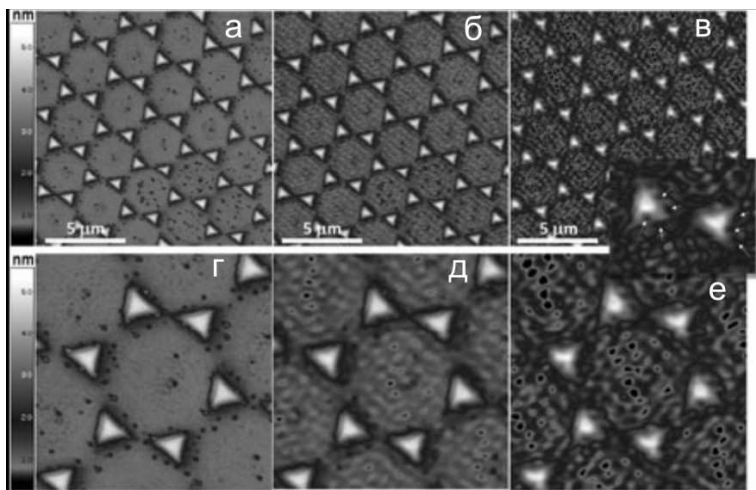


**Рис. 9.31.** Запис динаміки фотоіндукованих змін морфології поверхні плівки  $As_{20}Se_{80}$  товщиною 95 нм у складі композиту “НЧ Ag/шар  $SiO_2$ /плівка  $As_{20}Se_{80}$ ” в реальному часі при *in situ* АСМ скануванні [377]

Нетривіальні результати були одержані авторами робіт [335, 344, 345, 375, 378] при дослідженні процесів масопереносу в композитних структурах на основі упорядкованих масивів НЧ Au, одержаних методом колоїдної нанолітографії, та тонких плівок ХСН.



Такі фоточутливі структури одержувались шляхом напилення халькогенідних стекел відповідних складів на упорядковані масиви НЧ Au у вигляді тригранних призм розміром 780 нм і висотою 35-40 нм, розміщених гексагонально на відстанях 325 нм (рис. 9.5 і 9.32 *a, z*). Товщина плівок ХСН складала 150-180 нм.

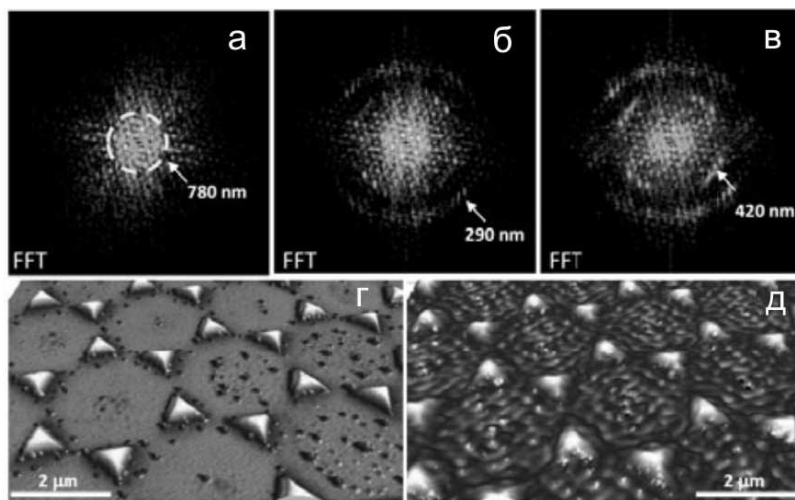


**Рис. 9.32.** АСМ зображення поверхні плівки  $As_{20}Se_{80}$  (180 нм), нанесеної на упорядкований масив НЧ Au, до опромінення (*a, z*) та після опромінення протягом 20 (*б, д*) і 65 (*в, е*) хв. [378]

Зразки опромінювались через підкладку лазером з  $\lambda=660$  нм та інтенсивністю  $150$  мВт/см<sup>2</sup>. Це рівень інтенсивності, який, зазвичай, використовується при формуванні ПРГ в плівках ХСН голографічним методом.

Опромінення плівки  $As_{20}Se_{80}$ , нанесеної на масив гексагонально розміщених нанотрикутників Au (рис. 9.32 *a* і 9.33 *z*), призводить до структурування поверхні, яка набуває вигляду упорядкованої мозаїки у вигляді періодичних нанотворів (рис. 9.32 *б-е*, рис. 9.33 *д*). Проведений Фур'є-аналіз показав, що поряд з початковим періодом 780 нм, який відповідає гексагональному масиву трикутників (рис. 9.33 *a*), з ростом експозиції можна виявити послідовну появу декількох періодичних структур: ізотропної з періодом 290 нм (рис. 9.33 *б*) і анізотропної (після 65 хв. опромінення) з пері-

одом 420 нм (рис. 9.33 в), яка має чотирикратну симетрію (транслюється поворотом на 90°) [344].



**Рис.9.33.** Фур'є-перетворення АСМ-зображень поверхнь, показаних на рис. 13: а – неопромінена; б, в – опромінена протягом 20 і 65 хв., відповідно (стрілками відмічені характерні періоди просторових частот (періодичностей) рельєфу); г, д – фрагменти 3D зображень поверхні свіжовиготовленої і опроміненої (65 хв.) плівки, відповідно [344]

Відкритим залишається питання про селективність (вибірковість) елементів досліджуваної структури, оскільки над парами трикутників проявляється характерний рельєф поверхні плівки  $As_{20}Se_{80}$  у вигляді заглибин нанометрового розміру (рис. 9.32, вставка), який транслюється з невеликими флуктуаціями по всій поверхні експонованої гібридної структури. Відмітимо також, що систему гексагонально розміщених трикутників можна розглядати як таку, що здатна збуджувати при опроміненні димерні плазмони [379]. На резонанс таких частинок, які упорядковані в масивах, може впливати електромагнітна взаємодія між ними. При опроміненні такого масиву можна відмітити два типи взаємодії: ближньопольової (при віддальх між НЧ до декількох десятків нанометрів) і дальнопольової – дипольної (при віддальх, які співрозмірні з дов-

жиною хвилі).

Як було відмічено в [380], найбільш сильна взаємодія між упорядкованими НЧ виникає при певній критичній віддалі між ними і проявляється у зміні характеру цього поля із затухаючого на випромінювальне. При нормальному падінні світла і відстанях між НЧ меншими за критичні, оптичне поле є затухаючим, але при цьому в площині масиву наночастинок напруженість електромагнітного поля зростає за рахунок синфазного складання полів частинок-сусідів. Проявом цього є зміна частоти ППР і його зміщення в низькочастотну ділянку спектру. При відстанях, рівних критичним і більшим за них, НЧ починають випромінювати під деяким кутом. Це супроводжується збільшенням сумарної випромінювальної потужності і, відповідно, призводить до зменшення часу затухання ППР [381, 382]. У зв'язку з цим, автори робіт [335, 344, 378] зробили висновок, що для композитної структури на основі упорядкованого масиву НЧ Au та плівки  $As_{20}Se_{80}$  саме дипольна взаємодія є переважаючою (відстань між частинками рівна 325 нм), а наноструктуризація поверхні плівки  $As_{20}Se_{80}$  є наслідком впливу ближньопольового дифракційно-інтерференційного поля збудження плазмонів, їх розповсюдження та перевипромінювання і відображає суму всіх цих ефектів.

Отже, проведені дослідження процесів взаємодії поверхневих плазмонів наночастинок благородних металів з аморфною матрицею ХСН показали, що процеси масопереносу в халькогенідних плівках можуть бути інтенсифіковані в присутності локалізованих плазмонних полів, які генеруються світлом в умовах ППР. Це дає можливість здійснювати контрольоване нанопрофілювання фоточутливих плівок (задаючи відповідний розподіл ближнього поля, який виникає при збудженні поверхневих плазмонів) долаючи дифракційну межу оптичних методів літографії, тобто створювати прототип плазмонної нанолітографії. Крім того, якщо поверхневий рельєф є відомим, стає можливим картографування розподілу електричного поля поверхневих плазмонів. Широкі можливості керування ближнім полем плазмонів через зміну морфології НЧ благородних металів, хімічного складу і товщини плівок ХСН дають змогу ефективно контролювати зміни топографії поверхні плівок та

отримувати більш складні поверхневі рельєфи.

Використання плазмонних структур на основі масивів наночастинок благородних металів і халькогенідних плівок забезпечить високий рівень поглинання на довжинах хвиль запису поверхневих структур та високу роздільну здатність, що є необхідними умовами для одержання нанорозмірних модифікованих ділянок поверхні реєструвального середовища, дозволить використовувати їх в якості активних елементів в пристроях енергонезалежної пам'яті, системах запису інформації, голографії, оптоелектроніці та фотоніці, інтегральній оптиці та сенсоріці.

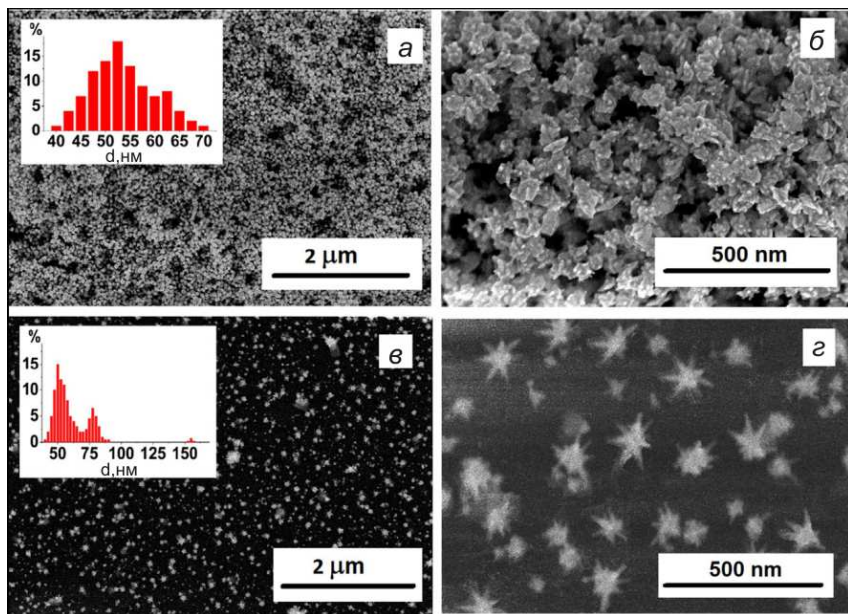
### **§ 9.3. Застосування плазмон-активних підкладок в раманівській спектроскопії та біосенсоріці**

Наноструктуровані металічні поверхні знаходять широке застосування в різноманітних областях науки і техніки, зокрема спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (поверхнево підсилена раманівська спектроскопія (SERS)) та біосенсоріці [347, 356, 383-392].

Поверхнево підсилена раманівська спектроскопія є потужним методом аналізу біологічних молекул, живих клітин та інших речовин у надмалих концентраціях завдяки унікальній властивості – підсилення раманівського сигналу при збудженні поверхневих плазмонів і, відповідно, можливості визначення присутності малої кількості молекул речовин за їх характеристичними спектрами.

Найбільш придатними SERS підкладками є підкладки з наноструктурованих різними методами плівок золота і срібла, які ефективно розсіюють та поглинають світло у певній, досить вузькій ділянці спектру (ППР), що дозволяє на декілька порядків підвищити коефіцієнт підсилення SERS сигналу. Наприклад, в [391] для SERS підкладок двох типів, сформованих на основі НЧ Au у формі зірок, приводяться значення коефіцієнта підсилення  $10^5$  і  $10^6$ . Перший тип (I) підкладок був сформований адсорбцією золотих НЧ на модифіковані скляні пластинки, що поміщалися в колоїдний розчин з попередньо синтезованими НЧ, а другий (II) – у процесі безпосереднього зародження золотих НЧ на модифікованих скляних пластинках, які занурювалися у розчин, в якому відбувався колоїдний си-

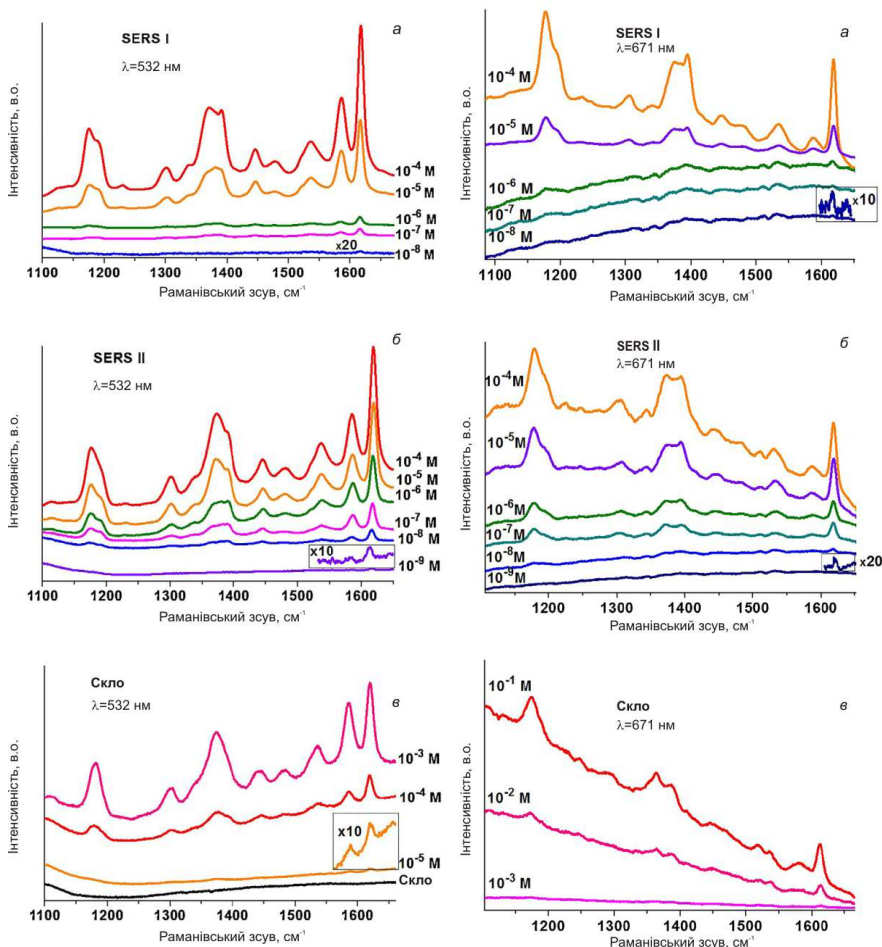
нтез (темплатний синтез) [390-392]. СЕМ-зображення таких підкладок наведені на рис. 9.34. Проведені дослідження підсилення SERS підкладками раманівського розсіювання світла при різних концентраціях молекул барвника кристалічного фіолетового в резонансних та нерезонансних умовах лазерного збудження показали (рис. 9.35), що при використанні лазерного випромінювання з  $\lambda=532$  нм і  $\lambda=671$  нм для SERS підкладок I і II типів вдається зареєструвати спектри від розчинів з концентраціями  $10^{-8}$  М і  $10^{-9}$  М, відповідно, в той час як при нанесенні досліджуваної речовини на скло – з концентрацією  $10^{-3}$  М ( $\lambda=671$  нм) і  $10^{-5}$  М ( $\lambda=532$  нм) [391, 392].



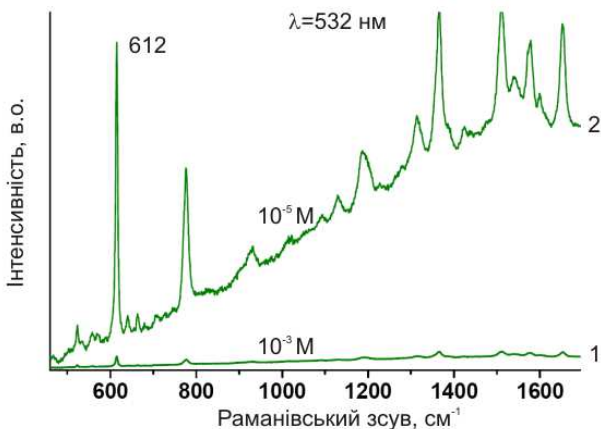
**Рис 9.34.** СЕМ-зображення масивів зіркоподібних НЧ Au I (а, б) і II (в, г) типів [392]

Подібні результати були одержані і при дослідженні (з використанням зеленого лазера) раманівських спектрів молекул родаміну (R6G) [390]. На рис. 9.36 наведені спектри комбінаційного розсіювання світла молекул R6G, нанесених на скляну (крива 1) і SERS (II) (крива 2) підкладки. Відмітимо, що SERS-сигнал від мо-

лекул родаміну, нанесених на плазмонну підкладку, на декілька порядків вищий, ніж для цих же молекул, але нанесених на скло. Коефіцієнт підсилення у наведеному експерименті складає  $10^4$ . Відмітимо, що при використанні лазера з  $\lambda=471$  нм ефект підсилення раманівського сигналу набагато менший [390].

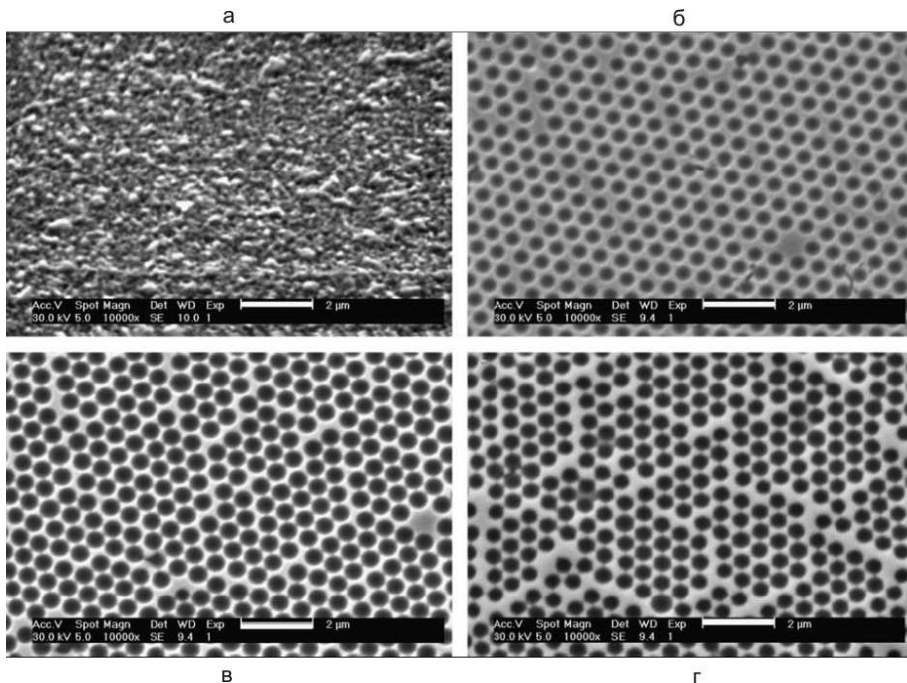


**Рис. 9.35.** SERS-спектри барвника кристалічного фіолетового, нанесеного на SERS-підкладки I (а) і II (б) типу та на скляні (в) підкладки. Концентрації молекул барвника вказані на кривих [392]



**Рис. 9.36.** Раманівські спектри молекул R6G, нанесених на скляну (1) і SERS (II) (2) підкладки. Концентрації розчинів вказані на кривих [390]

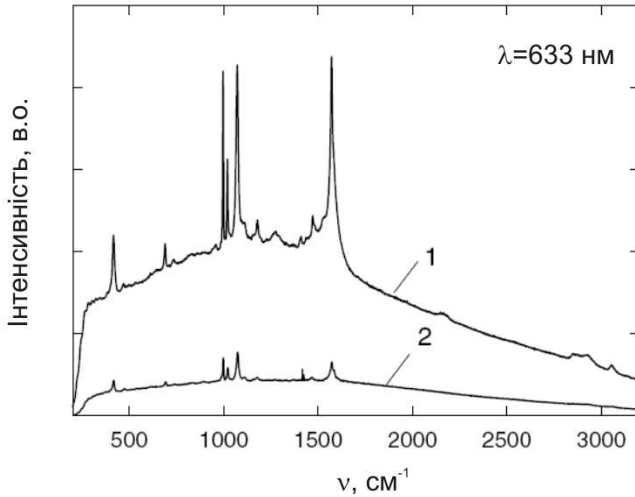
В [387] показана можливість використання в якості SERS підкладок плівок золота, шорсткість поверхні яких штучно збільшена електрохімічним методом (рис. 9.37 а). Як приклад, на рис. 9.38 (крива 2) наведено раманівський спектр для *benzene thiol*, адсорбованого на таку поверхню. Спектр містить ряд смуг різної інтенсивності, характерних для цієї речовини. Однак, для таких композитів ступінь підсилення сигналу сильно залежить від ділянки SERS підкладки, на яку нанесено *benzene thiol* [387]. Відповідно, низькою є і відтворюваність результатів. Значно вищий рівень раманівського сигналу виявлений при використанні SERS підкладок з наноструктурованого (за рахунок використання маски із полістиренових сфер) золота (рис. 9.37 б-г). Як видно з рис. 9.38 (крива 1) ефект підсилення раманівського сигналу у цьому випадку набагато вищий, ніж при використанні підкладки з шорсткою поверхнею (крива 2) [387]. За твердженням авторів цієї роботи вищою є і відтворюваність результатів досліджень (стандартне відхилення становить не більше 10 %).



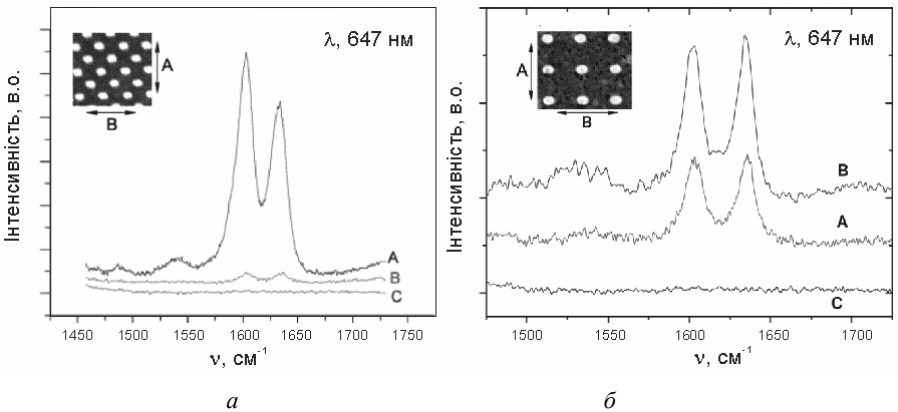
**Рис. 9.37.** СЕМ-зображення розвинутої (за шорсткістю) електрохімічним методом (а) та структурованої за рахунок використання полістиренових сфер діаметром 600 нм (б-г) поверхні золота. Різна ступінь структуризації відповідає товщинам плівки золота 150 нм (б), 260 нм (в) і 460 нм (г), відповідно. Маркер масштабу – 2 мкм [387]

В [386] в якості SERS підкладок були використані упорядковані масиви подовжених золотих наночастинок різного розміру. СЕМ-зображення цих масивів (I і II) показані на вставках рис. 9.39 а, б. Для масиву I головна ( $l=175$  нм) та коротка ( $d=126$  нм)вісі паралельні підкладці ( $l/d=1.39$ ) Висота ( $h$ ) НЧ Au рівна 40 нм, а відстань між ними ( $L$ ) – 461 нм. Для масиву II:  $l=154$  нм,  $d=120$  нм,  $l/d=1.28$ ,  $h=40$  нм,  $L=500$  нм. Дані масиви проявляють дуже вузький плазмонний резонанс, спектральне положення якого залежить від їх геометричних параметрів. Анізотропія форми наночастинок дозволяє для збудження ППР використання лазерного випромінювання різної поляризації [386].





**Рис. 9.38.** SERS-спектри *benzene thiol*, нанесеного на підкладку, зображену на рис. 9.37, б (крива 1), та на шорстку поверхню Au (рис. 9.37, а) (крива 2) [387]



**Рис. 9.39.** SERS-спектри водного розчину *trans-1, 2-bi-(4-pyridil) ethylene* (BPE) з концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  М, нанесеного на масиви подовжених золотих НЧ різної морфології (пояснення в тексті) [386]

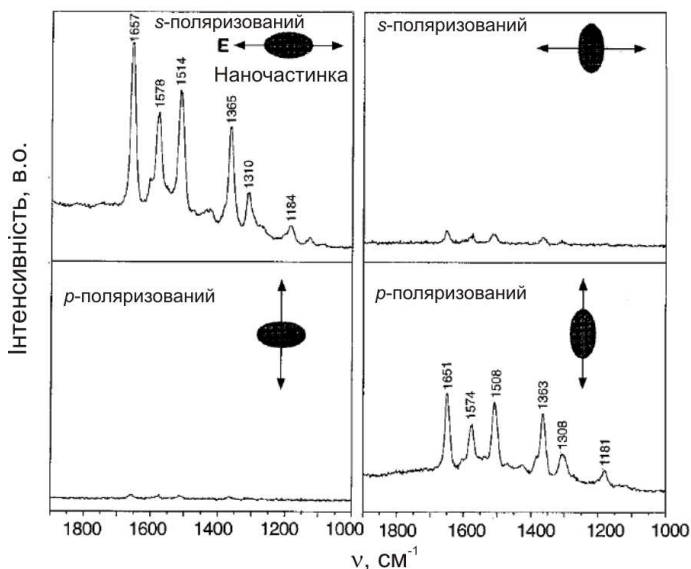
Можливість використання таких SERS підкладок для підсилення раманівського сигналу була доведена за допомогою водного

розчину *trans*-1, 2- *bi*-(4-*pyridil*) *ethylene* (BPE) з концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  М, нанесеного на масиви I (рис. 9.39 *a*, вставка) і II (рис. 9.39 *б*, вставка). При збудженні раманівського спектру криптоновим лазером ( $\lambda=647$  нм) його вигляд суттєво залежить від поляризації лазерного променя (рис. 9.39 *a*, *б*). На даному рисунку спектри А і В відповідають лазерному збудженню при поперечній та поздовжній поляризації променя, відповідно. Спектр С записаний для розчину BPE, нанесеного за межами масиву НЧ Au (на гладкій золотій плівці). Відмітимо, що всі спектри були записані при однакових умовах. Спектральний діапазон вимірювань складав  $1450-1750$   $\text{cm}^{-1}$ , оскільки саме у цьому діапазоні знаходяться основні коливні моди молекул BPE.

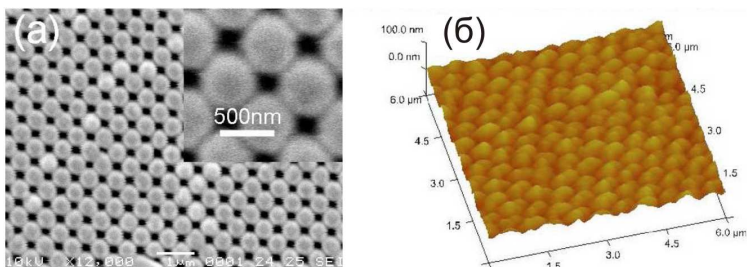
Як видно з рис. 9.39 *a*, для молекул досліджуваної речовини, нанесених на масив I, гігантський раманівський сигнал одержано для ортогональної щодо вісі НЧ Au поляризації (крива А). Для поздовжньої поляризації інтенсивність смуг незначна (крива В). У випадку використання в якості SERS підкладок масиву II з меншим співвідношенням  $l/d$ , гігантський сигнал одержано при лазерному збудженні з поздовжньою поляризацією променя (крива В). Однак, і для ортогональної поляризації інтенсивність коливних мод раманівського спектру значна (крива А). В той же час, як при поперечній, так і при поздовжній поляризації лазерного променя, сигнал комбінаційного розсіювання світла практично відсутній для молекул BPE, нанесених на золоту плівку за межами масиву наночастинок.

Ще більш вражаючий SERS-ефект було виявлено в [384] при дослідженні спектрів комбінаційного розсіювання родаміну з наднизькою концентрацією молекул, адсорбованого на прості подовжені НЧ срібла. На рис. 9.40, наведені спектри комбінаційного розсіювання світла молекул родаміну з концентрацією  $2 \cdot 10^{-11}$  М, одержані за допомогою лінійно поляризованих (*p*- і *s*-) лазерних променів з двох наночастинок срібла. Як і у попередньому випадку, можливість використання лазерного випромінювання довільної поляризації обумовлена анізотропією форми НЧ Ag. При запису раманівських спектрів для збудження використовувався сфокусований (250 нм) промінь аргонного лазера ( $\lambda=514.5$  нм) потужністю

250 нВт. SERS-сигнал одержувався в спектральному діапазоні (1000-1900  $\text{cm}^{-1}$ ), в якому найбільш яскраво проявляються характерні для цього барвника коливні моди. Як видно з рис. 9.40 основні смуги раманівського спектру R6G впевнено детектуються як для *p*-, так і для *s*-поляризації, незважаючи на його наднизьку концентрацію.



**Рис. 9.40.** SERS-спектри молекул R6G (концентрація  $2 \cdot 10^{-11}$  М), одержаних з двох подовжених наночастинок срібла [384]

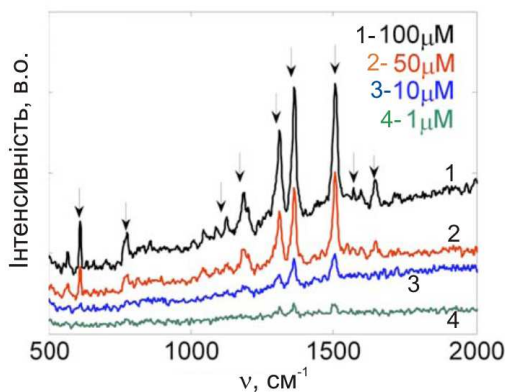


**Рис. 9.41.** СЕМ- (а) та АСМ- (б) зображення SERS-підкладок на основі плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  [388]

Ефективними SERS підкладками для підсилення раманівських спектрів різних речовин можуть бути періодичні структури, одержані на основі органічних та неорганічних фоторезистів із застосуванням методу фотолітографії. Так, в роботі [388] в якості таких підкладок були запропоновані періодичні наноструктури на основі fotocутливих плівок сульфиду миш'яку ( $As_2S_3$ ) різної форми, розміру та періоду. Поверхневі рельєфи на плівках  $As_2S_3$  товщиною 2 мкм одержували з використанням голографічної схеми запису та наступного протравлювання в органічному травнику. Опромінення халькогенідних плівок здійснювали твердотільними лазерами з довжиною хвилі 532 нм. В якості травників використовували *di-isopentylamine* and *dimethylsulfoxide*. За рахунок селективності травлення опромінених та неопромінених ділянок халькогенідної плівки на її поверхні формувалася періодична структура у вигляді напівсферичних утворів, яка, у подальшому, покривалася шаром золота товщиною 300 нм. СЕМ-і АСМ-зображення однієї із таких структур (період ґратки – 730 нм, діаметр утворів – 460 нм, висота напівсфер –  $70 \pm 5$  нм) наведена на рис. 9.41. Дослідження показали, що одержані наноструктури можуть бути використані в якості ефективних SERS-підкладок. Ці підкладки характеризуються резонансним піком поглинання, спектральне положення та інтенсивність якого залежить від періоду ґратки та відповідного діаметру наноутвору [388]. Можливість використання підкладок, виготовлених на основі сульфиду миш'яку та золота, для виявлення малих концентрацій барвників методом раманівської спектроскопії була доведена за допомогою водних розчинів родаміну R6G різної концентрації. Характерні для даного барвника три домінуючі коливні піки раманівського сигналу при 1320, 1366 і 1509  $cm^{-1}$  впевнено детектувалися при концентраціях  $\sim 1$  мкМ. Інші смуги в раманівських спектрах родаміну проявлялися при концентраціях, вищих 10 мкМ (рис. 9.42). В той же час, проведені аналогічні дослідження раманівських спектрів R6G, нанесеного на гладку (неструктуровану) золоту поверхню, показали на відсутність будь-яких коливних піків [388].

Дані дослідження наштовхнули авторів роботи [393] на думку використати масиви НЧ золота, нанесених на скляну підкладку,

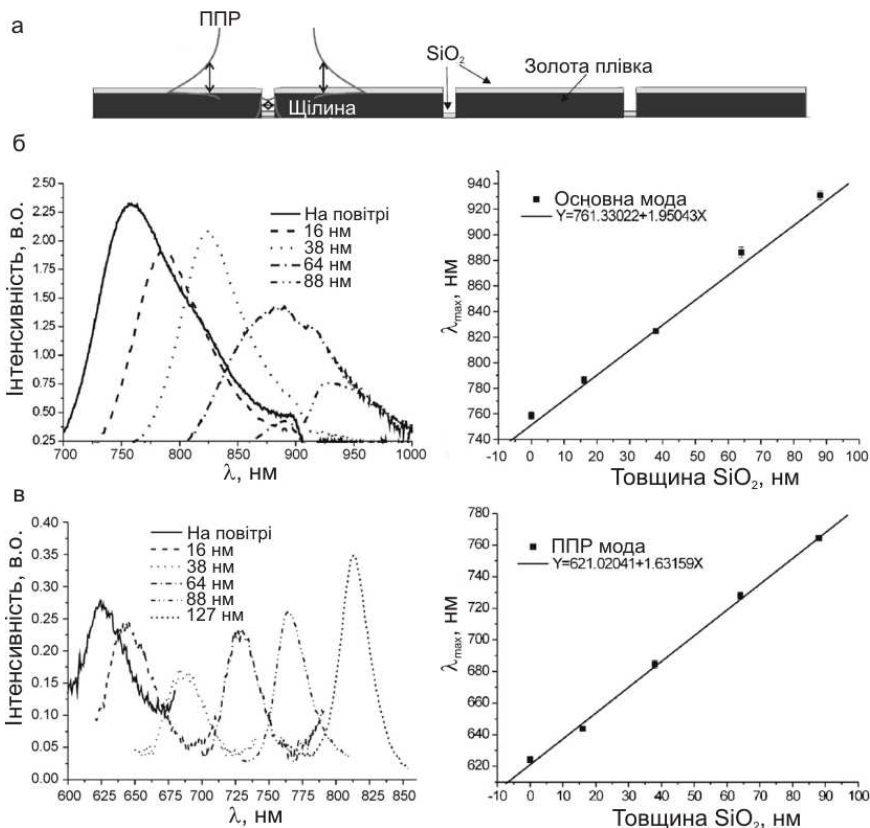
для підсилення раманівського розсіювання в плівках ХСН з метою детектування вмісту малої кількості структурних угруповань, які приймають участь у формуванні структурної сітки аморфної халькогенідної плівки. В даній роботі були досліджені раманівські спектри як номінально чистих плівок сульфиду миш'яку ( $As_2S_3$ ), так і композитних структур на основі неупорядкованих масивів НЧ Au з середнім розміром наночастинок  $\sim 150$  нм та плівок  $As_2S_3$  товщиною 100 і 400 нм. Масиви НЧ Au були одержані по методиці, наведеній в 9.1. Аморфні плівки  $As_2S_3$  одержані методом вакуумного випаровування склоподібного сульфиду миш'яку із квазізамкнених ефузійних комірок на холодні скляні підкладки фірми «Corning» з провідним шаром ІТО і на такі ж підкладки з масивом золотих наночастинок [292].



**Рис. 9.42.** SERS-спектри водних розчинів R6G ( Концентрація розчинів наведена на рисунку) [388]

Дослідження показали [393], що раманівський сигнал з композитної структури «НЧ Au/плівка  $As_2S_3$ » на порядки більший, ніж з номінально чистої плівки  $As_2S_3$ . Це дозволило виявити та ідентифікувати в спектрі комбінаційного розсіювання світла плівок  $As_2S_3$ , нанесених на неупорядковані масиви золотих наночастинок, нову смугу з максимумом при  $270\text{ см}^{-1}$  (в спектрі номінально чистої плівки ця смуга не проявляється), обумовлену наявністю в матриці плівки сульфиду миш'яку незначної кількості структурних угруповань.

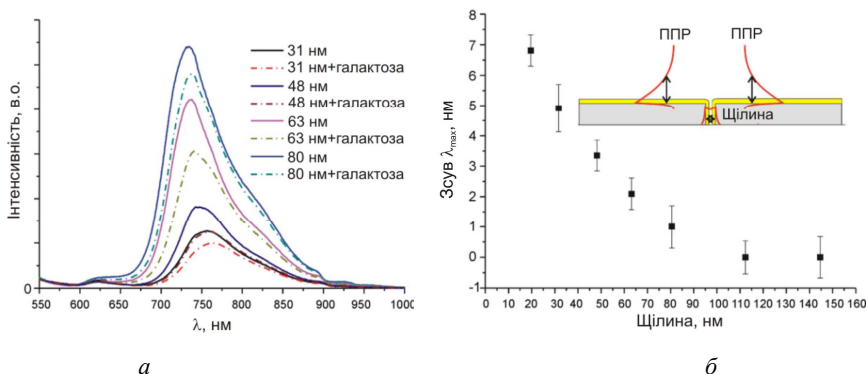
вань  $As_4S_3$ . Одержані результати свідчать про можливість використання неупорядкованих масивів НЧ Au в якості ефективних SERS підкладок для дослідження тонкої структури ближнього порядку халькогенідних плівок.



**Рис. 9.43.** Розподіл  $SiO_2$  на масиві нанослітів (а) та спектри пропускання основної (б) і ППР (в) мод масивів нанослітів з періодом 600 нм з нанесеними на них шарами  $SiO_2$  різної товщини. Товщина шарів  $SiO_2$  наведена на рисунках [356]

Як уже згадувалося, оптичне збудження поверхневих плазмонів на тонкій металевій поверхні широко застосовується в біосенсоріці. В традиційному методі для збудження ППР використовую-

ють призму повного внутрішнього відбивання з нанесеною на неї плівкою золота (схема Кретчмана) [356, 394-396]. Такі біосенсори дуже чутливі до поверхневих змін оточуючого середовища. Зміну поверхневого показника заломлення можна виміряти з точністю  $\sim 10^{-6}$  шляхом прецизійного вимірювання кутів ( $1 \cdot 10^{-4}$  градуса) або зсуву довжини хвилі (0,02 нм) в оптичному спектрі [356, 394]. Однак, налаштування пристрою доволі громіздке і потребує значної кількості досліджуваної речовини.



**Рис. 9.44.** Спектри пропускання масивів нанослітів різної морфології без і з нанесеним на золоту поверхню розчином галактози (0,01 мг/мл) та залежність величини зсуву максимуму основної смуги від ширини нанослітів [356]

Більш привабливими для використання в якості мініатюрних біосенсорів є нанорозмірні масиви благородних металів різної морфології (напівсфери, нанодірки, наносліти, нанодроти), в яких можна збудити ППР, спектральне положення максимуму якого сильно залежить від стану поверхні наномасиву [397, 398]. Можливість використання масивів наноотворів (нанодірок) в тонкій золотій плівці для детектування біоречовин була доведена в [399, 400]. В [401] запропоновані біосенсори без міток на основі чіпів з використанням ППР в масивах нанослітів. Принцип біосенсування заснований на зміні положення максимуму смуги ППР при нанесенні на поверхню масивів металічних наночастинок досліджуваних речовин. В цій роботі показано, що при нанесенні на масив нанослітів

Au з періодом 600 нм і шириною слітів 50 нм (товщина плівки Au – 150 нм) водних розчинів метанолу різної концентрації максимум смуги ППР зсувається в ІЧ ділянку спектру, причому величина зсуву  $\lambda_{\max}$  практично лінійно залежить від концентрації метанолу.

Відмітимо, що на відміну від більшості масивів НЧ благородних металів, які мають одну резонансну смугу (наприклад, рис. 8.2, рис. 8.3, рис. 9.2, рис. 9.19, б), для масивів золотих нанослітів характерні дві резонансні смуги (рис. 9.14) [356, 401] різної природи: поверхневий плазмонний резонанс на зовнішній границі розділу золото-повітря (ППР мода) [356, 402] і щільний плазмонний резонанс в нанослітах (основна, резонаторна мода) [403, 404]. Наприклад, в спектрі пропускання масиву нанослітів Au з періодом 600 нм і шириною слітів 80 нм пік ППР моди виявлений при 624 нм, а пік резонаторної моди – при 735 нм, причому інтенсивність останнього набагато вища (рис. 9.14). Товщина плівки Au у даному випадку рівна 130 нм. Обидва резонанси викликають підсилення світлопропускання. З рис. 9.14 видно, що у воді максимум смуги ППР знаходиться при 800 нм. Така суттєва відмінність у значеннях  $\lambda_{\max}$  ППР моди на повітрі і у воді зумовлена різницею в значеннях діелектричної проникності повітря ( $\epsilon \approx 1$ ) і води ( $\epsilon \approx 1,69$ ) [356]. Різниця в значеннях  $\lambda_{\max}$  основної моди на повітрі і у воді набагато менша.

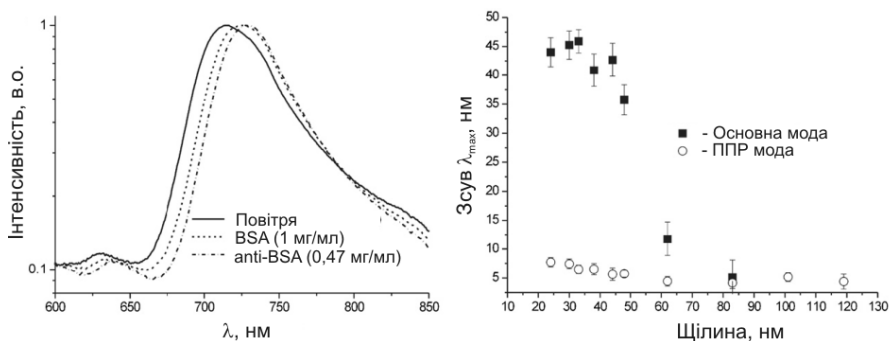
Значно вища інтенсивність резонаторної моди наштовхнула авторів роботи [356] на ідею дослідження поверхневої чутливості щільного плазмонного резонансу в нанорозмірних матрицях золота і його здатності до біосенсування. З цією метою, а також для порівняння поверхневої чутливості обох мод (резонаторної та ППР) на нанорозмірні матриці золота з різною шириною слітів наносились плівки SiO<sub>2</sub>, товщина яких варіювалась в межах 16-127 нм, та різні біомолекули (*galactose*, *bovine serum albumin (BSA)*, *anti-BSA*). Спектри пропускання резонаторної та ППР мод масивів нанослітів з періодом 600 нм і шириною слітів 80 нм з нанесеними на них шарами SiO<sub>2</sub> різної товщини наведені на рис. 9.43.

Видно, що при нанесенні SiO<sub>2</sub> на масив нанослітів Au  $\lambda_{\max}$  обох мод зсувається в червону ділянку спектру, причому величина



зсуву практично лінійно зростає із збільшенням товщини шару  $\text{SiO}_2$ . З одержаних даних випливає, що чутливість резонаторної моди в 1,2 рази більша чутливості ППР моди. При такій чутливості резонаторна мода може детектувати плівку  $\text{SiO}_2$  товщиною 0.5 нм, якщо роздільна здатність спектрометра складає 0.1 нм [356].

Як показали теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження, чутливість ППР моди визначається періодом нанорозмірної матриці і не залежить від ширини щілини. В той же час чутливість резонаторної моди визначається висотою і шириною слітів [356]. На рис. 9.44 і 9.45 наведені спектри пропускання номінально чистих масивів нанослітів золота з періодом 600 нм і різною шириною щілини та з нанесеними на них розчинами галактози, *BSA* і *anti-BSA*, а також залежності величини зсуву  $\lambda_{\text{max}}$  основної і ППР мод від ширини нанослітів.



**Рис. 9.45** Нормовані спектри пропускання наноматриць з періодом 600 нм і шириною слітів 60 нм без і з нанесеними на них шарами *BSA* і *anti-BSA* та залежності зсуву максимуму основної та ППР смуг від ширини нанослітів [356]

З наведених результатів видно, що при нанесенні на масив золотих нанослітів невеликих біомолекул (галактоза) спостерігається червоне зміщення  $\lambda_{\text{max}}$  основної моди і зменшення пропускання в режимі резонатора. При цьому чутливість моди резонатора суттєво зростає при зменшенні ширини щілини від 100 до 20 нм (рис. 9.44, б). Для режиму ППР змін в оптичних характеристиках не виявлено, оскільки розміри молекул галактози малі. Ще одним під-

твердженням вищої чутливості щілинних плазмонів до присутності біологічних об'єктів на поверхні нанорозмірних матриць і її залежності від ширини щілин є результати досліджень оптичних характеристик матриць золота, покритих біомолекулами значно більших розмірів (*BSA* і *anti-BSA*).

Як і у попередньому випадку (для галактози), нанесення на наноструктуровані золоті поверхні шарів *BSA* і *anti-BSA* призводить до зсуву основної смуги у довгохвильову ділянку спектру (рис. 9.45 *a*). Дещо зсувається у червону ділянку і  $\lambda_{\max}$  ППР моди. Зменшення ширини щілини практично не впливає на чутливість ППР моди (рис. 9.45 *б*). Резонаторна ж мода стає дуже чутливою при ширині щілини менше 50 нм. Режим резонатора і режим ППР мали однакову чутливість при ширині щілини  $\sim 80$  нм. При зменшенні ширини щілини до 30 нм чутливість резонаторної моди на порядок вища, ніж у ППР моди [356], що свідчить про перспективність використання режиму резонатора для детектування надмалих концентрацій хімічних і біологічних речовин.

## ПІСЛЯМОВА

На завершення монографії автори вважають за потрібне окреслити коло питань нанофотоніки, які не увійшли до неї, або викладені схематично.

Так, в якості практичних застосувань розглянуто лише окремі прилади нанофотоніки із багатьох існуючих. Потрібно зазначити, що з точки зору їх ефективності думки авторів з цього приводу є суто суб'єктивними. На нашу думку, цей важливий розділ може бути предметом окремого розгляду. Крім того, бурхливого розвитку в теперішній час зазнали такі напрямки нанофотоніки, як квантові обчислення і біонанофотоніка. Наведемо деяку інформацію про ці цікаві «паростки» нових знань на межі декількох наук.

Квантові обчислення привертають пильну увагу дослідників протягом останнього десятиліття. Концепція квантового комп'ютера досить добре вивчена теоретично. Однак, незважаючи на те, що компанія D-Wave нещодавно продала компанії Google першу квантову обчислювальну систему. Має пройти ще багато часу для того, щоб можна було комерціалізувати квантовий комп'ютер як реальний споживчий товар. Однак, нещодавні успіхи в області експериментального відпрацювання технологій, спрямованих на створення квантового комп'ютера і, особливо, реалізацію ідей по створенню квантових симуляторів, вселяють помірний оптимізм. Цілком можливо, що в найближче десятиліття буде досягнутий успіх в даному технологічному сегменті. Квантові обчислення вельми привабливі з точки зору спектру можливостей, які вони відкривають. Навіть при високих ризиках технологічних невдач в ході розробок в цьому напрямку, за доцільне продовжити дослідження в області квантових комп'ютерів і розширити їх на вивчення і розробку квантових симуляторів, що дозволяють вирішувати завдання спеціального типу.

Стрімко зростаючою областю застосування фотоніки є біомедицина. Фотонні технології відкривають нові можливості в галузі запобігання хвороб, діагностиці, візуалізації, терапії, хірургії, адресної доставки лікарських препаратів, 3D-друку для

відтворення живої тканини. Новими застосуваннями фотонних технологій в біомедицині є дослідження мозку і дослідження в області оптогенетики. Окремим напрямком є розвиток технології розумних біологічних сенсорів для моніторингу стану організму. Розвиток фотонних технологій в медицині дозволить впровадити нові прогресивні форми медичного обслуговування.

Ці, без сумніву, важливі питання, не увійшли до даної монографії, оскільки автори ні в якій мірі не можуть вважати себе спеціалістами в перерахованих галузях знань. Особам, яким ці питання важливі і цікаві, автори монографії рекомендують звертатися до відповідної літератури.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Дифракционная нанофотоника / Под ред. В.А. Сойфера // М.: Физматлит, 2011. – 680 с.
2. Игнатов, А. Н. Оптоэлектроника и нанофотоника / А.Н. Игнатов // СПб.: Лань, 2011. – 544 с.
3. Зайцев, Д. Ф. Нанофотоника и ее применение / Д.Ф. Зайцев // М.:АКТЕОН, 2011. – 427 с.
4. Салех, Б. Оптика и фотоника. Принципы и применения / Б. Салех, М. Тейх // Долгопрудный: Издательский Дом „Интеллект“, 2012. – 760 с. – (Оптика и фотоника. Принципы и применения: в 2 т. / Б. Салех, М. Тейх; т. 1).
5. Салех, Б. Оптика и фотоника. Принципы и применения / Б. Салех, М. Тейх // Долгопрудный: Издательский Дом „Интеллект“, 2012. – 784 с. – (Оптика и фотоника. Принципы и применения: в 2 т. / Б. Салех, М. Тейх; т. 2).
6. Кульчин, Ю.Н. Современная оптика и фотоника нано- и микросистем / Ю.Н. Кульчин // М.: Физматлит, 2015. – 435 с.
7. Saleh, В.Е. А. Fundamentals of photonics / В.Е.А. Saleh, М.С. Teich // New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007. – 1178 p.
8. Yariv, A. Photonics: optical electronics in modern communications /A. Yariv, P. Yeh // New York: Oxford University Press, 2007. – 836 p.
9. Дифракционная оптика и нанофотоника / Под ред. В. А. Сойфера. – М.: Физматлит, 2014. – 608 с.
10. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев // М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
11. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев // М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
12. Головин, Ю.И. Основы нанотехнологий / Ю.И. Головин // М.: Машиностроение, 2012. – 656 с.
13. Погосов, В.В. Елементи фізики поверхні, наноструктур і технологій / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун // Запоріжжя: ЗНТУ, 2010. – 365 с.
14. Влайков, Г.Г. Технології наносистем/ Г.Г. Влайков, Н.В. Новак, Ю.А. Куницький, В.В. Трачевський. – К.: Наукова думка, 2017. – 375 с.
15. Заячук, Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук // Львів: Львівська політехніка, 2009. – 580 с.

16. Пул-мл., Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс // М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
17. Мартинес-Дуарт, Дж.М. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники / Дж.М. Мартинес-Дуарт, Р.Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Руеда // М.: Техносфера, 2009. – 368 с.
18. Розеншер, Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер, Б. Винтер // М.: Техносфера, 2004. – 592 с.
19. Войцеховский, А.В. Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники / А.В. Войцеховский, И.И. Ижнин, В.П. Савчин, Н.М. Вакив // Томск: ИД ТГУ, 2013. – 560 с.
20. Шпак, А. П. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах / А.П. Шпак, С.И. Покутний, Ю.А. Куницкий // К.: Академперіодика, 2005. – 326 с.
21. Взаємодія електромагнітного випромінювання з наночастинками / А.В. Коротун, В.М. Коржик, І.М. Тітов, А.О. Коваль, Ю.А. Куницкий, В.А. Татаренко // Ужгород: Видавництво УжНУ «Говерла», 2017. – 314 с.
22. Сейсян, Р.П. Экситон как гигантский атом водорода в решетке кристалла / Р.П. Сейсян // Окно в микромир, 2001. – №2. – С. 2-13.
23. Гуртов, В.А. Физика твердого тела для инженеров / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко; Под ред. Л.А. Алешина // М.: Техносфера, 2007. – 520 с.
24. Kupchak, I.M. Excitons and trions in spherical semiconductor quantum dots / I.M. Kupchak, Yu.V. Kryuchenko, D.V. Korbutyak // Semicond. Phys. Quant. Electr. & Optoelectr., 2006. – V. 8. –No 1. – P. 1-8.
25. Покутний, С.И. Экситонные состояния в наносистемах / С.И. Покутний, А.П. Шпак, В.Н. Уваров, М.С. Покутний // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології, 2009. – Т. 7, №4. – С. 941-949.
26. Hanemann, T. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications / T. Hanemann, D.V. Szabó // Materials, 2010. – No 3. – P. 3468-3517.
27. Суздалев, И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздалев, П.И. Суздалев // Успехи химии, 2001. – Т. 70, №3. – С. 203-236.
28. Pokutnyi, S.I. The theory of exciton states in quasi-zero-dimensional semiconductor systems / S.I. Pokutnyi // Semicond. Phys. Quant. Electr. & Optoelectr., 2006. – V. 9, No 4. – P. 1-6.
29. Покутний, С.И. Энергия связи экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки в полупроводниковых

- квазиульмерных наносистемах / С.И. Покутний // Пис. ЖТФ, 2013. – Т. 39, №3. С. 233-235.
30. Двуреченский, А.В. Квантовые точки 2-го типа в системе Ge/Si / А.В. Двуреченский, А.И. Якимов // ФТП, 2001. – Т. 35, №9. – Р. 1143-1153.
  31. Кульчин, Ю.Н. Нелинейно-оптические свойства жидких нанофазных композитов на основе широкозонных наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ю.Н. Кульчин, А.В. Щербаков, В.П. Дзюба, С.С. Вознесенский, Г.Т. Микаэлян // Квант. Электр, 2008. – Т. 38, №2. – С. 158-163
  32. Кульчин, Ю.Н. Нелинейность показателя преломления диэлектрических нанокомпозитов в слабых оптических полях / Ю.Н. Кульчин, В.П. Дзюба, А.К. Краснок // Пис. ЖТФ, 2010. – Т. 36, №21. – С. 19.
  33. Покутний, С.И. Экситонные состояния в квазиульмерных полупроводниковых наносистемах / С.И. Покутний // ФТП, 2012. – Т. 46, №2. – С. 174-179.
  34. Леденцов, Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н.Н. Леденцов, В.Л. Устинов, В.А. Щукин и др. // ФТП, 1998. – Т. 32, №4. – С. 385-410.
  35. Kreibig U. Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. / U.Kreibig, M.Vollmer // Berlin: Springer-Verlag, 1995. – 535 p.
  36. Ролдугин В.Н. Кванторазмерные металлические коллоидные системы / В.Н. Ролдугин // Успехи химии. – 2000. – Т.69, №10. – С.899-923.
  37. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. / Ю.И. Петров // М.: Наука, 1986. –368 с.
  38. Борен К. ХафменД. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. / К. Борен, Д. Хафмен // М.: Мир, 1986. –664 с.
  39. Петров Ю.И. Физика малых частиц. / Ю.И. Петров // М.: Наука, 1982. –359 с.
  40. Ruppin R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals /R. Ruppin, R. Engleman // Rep. Progr. Phys. – 1970. – V.33. №12. – Р.149-196.
  41. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев // УФН. – 1981. – Т.135, №2. – С.345.
  42. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. / В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург // М.: Наука, 1965. –376 с.
  43. Бредов М.М. Классическая электродинамика. /М.М.Бредов, В.В.Румянцев, И.Н. Топтыгин // М.: Наука, 1985. – 401 с.

44. Kreibig U. Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles. / U.Kreibig, P.Zcharias // *Z. Phys.* – 1970. V.231, №2. – P.128-143.
45. Kreibig U. The limitation of electron mean free path in small silver particles. / U.Kreibig, C.V.Fragstein // *Z. Phys.* – 1969. V.224, №4. – P.307-323.
46. Johnson P.B. Optical constants of the noble metals. / P.B.Johnson, R.W.Christy // *Phys. Rev. B. Solid State.* – 1972. V.6, №12. – P.4370 - 4379.
47. Maxwell-Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films / J.C. Maxwell-Garnett // *Philos. Trans. R. Soc. London.* – 1904. – V.203. – P.385.
48. Shalaev V.M. Electromagnetic properties of small – particle composites. / V.M. Shalaev // *Phys. Rep.* – 1996. - V.272. – P.61-137.
49. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Оптика./ Д.В.Сивухин // М.: Наука, 1980. – С. 768.
50. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. / А.В.Соколов // М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры. 1961. – С. 465.
51. Irani G.B. Optical properties of agand alpha -phase Ag-Al alloys. / G.B.Irani, T.Huen, F.Wooten // *Josa.* – 1971. - V.61, №1. – P.128-129.
52. Mie G. Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions. / G.Mie // *Ann. Phys. (Leipzig).* – 1908. – Bd.25. – P.377 - 445.
53. Mishchenko M.I. Light Scattering by Nonspherical Particles. Eds. / M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Trevis // San Diego: Academic Press, 2000. – 690 p.
54. Kreibig U. In Handbook of Optical Properties of Small Particles, Interfaces, and Surfaces. V.2. / U.Kreibig // – Boca Raton, FL: CRC Press, 1997. – 191 p.
55. Hache F. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects. / F.Hache, D.Ricard, C.Flytzanis // *Josa B.* – 1986. - V.3, №12. – P.1647 - 1655.
56. Ван де Хюлст Х. Рассеяние света малыми частицами. / Х. Ван де Хюлст // М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – С. 536.
57. de Heer W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. / W.A. de Heer // *Rev. Mod. Phys.* – 1993. - V.65, №3. – P.611.
58. Brack M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. / M.Brack // *Rev. Mod. Phys.* – 1993. - V.65, №3. – P.677.



59. Ralph D.C. Spectroscopic Measurements of Discrete Electronic States in Single Metal Particles. / D.C. Ralph, C.T.Black, M.Tinkham // Phys. Rev. Lett. – 1995. - V.74, №12. – P.3241.
60. Black C.T. Spectroscopy of the Superconducting Gap in Individual Nanometer-Scale Aluminum Particles. / C.T.Black, D.C. Ralph, M.Tinkham // Phys. Rev. Lett. – 1996. - V.76. – P.688.
61. Hovel H. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. / H.Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1993. - V.48. – P.18178.
62. Charle K.-P. The optical properties of silver microcrystallites in dependence on size and the influence of the matrix environment. / K.-P. Charle, F. Frank, W.Shuzle // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1984. - V.88. – P.350 - 354.
63. Kreibig U. Mie resonances: sensors for physical and chemical cluster interface properties. / U.Kreibig, M.Gartz, A.Hilger // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1997. - V.101. – P.1593.
64. Quinten M. Optical effects associated with aggregates of clusters / M.Quinten // J. of Cluster Sciences. - 1999. - V.10, №2. – P.319 - 358.
65. Роко, М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / М.К.Роко, Р.С.Уильямс // М.: Мир. 2002. – С. 292.
66. Малеев, Н.А. Сравнительный анализ длинноволновых (1.3 мкм) вертикально-излучающих лазеров на подложках арсенида галлия / Н.А.Малеев, А.Ю.Егоров, А.Е.Жуков, А.Р.Ковш, А.П.Васильев, В.М.Устинов, Н.Н.Леденцов, Ж.И.Алфёров // ФТП. – 2001. – Т.35, №7. С.881 - 888.
67. Nanoparticle Report <http://www.evidenttech.com/nanomaterials/quantum-dot-nanomaterials.php>
68. Nanoparticle Report <http://www.evidenttech.com/qdot-definition/quantum-dot-about.php>
69. Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников. / А.И.Екимов, А.А.Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1981. - Т.34, №6. С.363 - 366.
70. Murray, C.B. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. / C.B.Murray, D.J.Norris, M.G.Bawendi // JACS. – 1993. – V.115, P.8706.
71. Alchalabi, K. Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes / K.Alchalabi, D.Zimin, G.Kostorz, H.Zogg // Phys. Rev. Lett. – 2003. - V.90, id 026104.

72. Kastalsky, A. A dual-color injection laser based on intra-and inter-band carrier transitions in semiconductor quantum wells or quantum dots / A.Kastalsky., L.E.Vorobjev, D.A.Firsov, V.L.Zerova, E.Towe // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2001. – V.37, P.1356-1362.
73. Vlasov, Y.A. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. / Y.A.Vlasov, X.-Z.Bo, J.C.Sturm, D.J.Norris // Nature. – 2001. – V.414, P.289-293.
74. Achermann, M. Optical switch of quantum dots. / M.Achermann, M.A.Petruska, S.Kos, D.L.Smith, D.D.Koleske, V.I.Klimov // Nature. – 2004. - V.429, P.642-645.
75. Sakoda, K. Optical Properties of Photonic Crystals. / K.Sakoda // Berlin: Springer-Verlag. - 2005. – P. 253.
76. Joannopoulos, J. Photonic crystals: molding the flow of light. / J.Joannopoulos, R.Mead, J.Winn // NJ Princeton University Press. - 2008. – P. 304.
77. Веселаго, В.Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$ . / В.Г.Веселаго // Успехи физ. наук. - 1967. - Т.92., №3. С. 517-526.
78. Pendry, J.B. Negative refraction index makes perfect lens. / J.B.Pendry // Phys. Rev. Lett. - 2000. - V.85. P. 3966-3969.
79. Силин, Р.А. Оптические свойства искусственных диэлектриков. / Р.А.Силин // Изв. выс. уч. зав. – Радиофизика. - 1972. - Т.15, №6. С. 809–820.
80. Силин, Р.А. О возможности создания плоскопараллельных линз. / Р.А.Силин // Оптика и спектроскопия. - 1978. - Т.44, №1. С. 189–191.
81. Силин, Р.А. О средах с отрицательной дисперсией. / Р.А.Силин, И.П.Чепурных // Радиотехника и электроника. - 2001. - Т.46, №10. С. 1212-1217.
82. Силин, Р.А. Периодические волноводы / Р.А.Силин /М.: ФАЗИС. - 2002. - С. 438.
83. Notomi, M. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap / M.Notomi // Phys. Rev. B. - 2000. - V.62, №16. P. 10696-10705.
84. Белов, П.А., Симовский К.Р. Эффекты обратных волн и отрицательной рефракции на оптических частотах./ П.А.Белов, К.Р.Симовский // В кн.: Современные технологии. СПб: СПбГУИТМО. - 2003. - С. 56-75.
85. Белов, П.А. Обратные волны и отрицательная рефракция в фотонных (электромагнитных) кристаллах. / П.А.Белов, К.Р.Симовский,

- С.А.Третьяков // Радиотехника и Электроника. - 2004. - Т.49, №11. С. 1199-1207.
86. Luo, C.L. All-angle negative refraction without negative effective index. / C.L.Luo, S.G.Johnson, J.D.Jannopoulous, J.B.Pendry // Phys. Rev. B. - 2002. - V.65. P. 201104.
  87. Luo, C.L. Subwavelength imaging in photonic crystals. / C.L.Luo, S.G.Johnson, J.D.Jannopoulous, J.B.Pendry // Phys. Rev. B. - 2003. - V.68. P. 045115.
  88. Belov, P.A. P. Canalization of subwavelength images by electromagnetic crystals. / P.A.Belov, C.R.Simovski, P.Ikonen // Phys. Rev. B. - 2005. - V.71. P. 193105.
  89. Первак, В.Ю. Фізика фотонних кристалів / В.Ю. Первак, А.П. Шпак, Ю.О. Первак, Л.Ю.Куницька // К.: Академперіодика, 2007. – 304 с.
  90. Joannopoulos, J.D. Photonic Crystals. Molding the flow of light /J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade // Princeton: Princeton University Press, 2008. – 286 p.
  91. Johnson, S.G. Photonic crystals: The Road from the-ory to Practice / S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos // Kluwer Academic Publ., 2002. – 165 p.
  92. Sakoda, K. Optical Properties of Photonic Crystals. Springer/ K.Sakoda // Berlin, Hei-delberg, 2001. – 258 p.
  93. Zheltikov, A. Nanoscale nonlinear optics in photoniccrystal fibres / A. Zheltikov // J.Opt. A: Pure Appl. Opt., 2006. – V. 8. – S47-S72.
  94. Soukoulis, C.M. Photonic Band. Gar Materials. / C.M.Soukoulis // Dordrecht: Kluwer Academic Publ, 1996. – 730 p.
  95. Busch, K., R.B. Wehspohn and N/Foll (ed) / K.Busch, S.Lolkes, Photonic crystals // New York: Willey, 2004. . – 380 p.
  96. Inoue, K. Photonic crystals. Springer / K. Inoue, K. // Ohtaka, 2004. – 324 p.
  97. Bertolotti, M. Wave interactions in photonic band structures: an overview/ M. Bertolotti // J.Opt. A: Pure Appl. Opt., 2006, 8. – S9-S32.
  98. Первак, Ю.О. Оптика багатошарових покриттів / Ю. Первак // К.: ВПЦ «Київський університет», 2005. – 247 с.
  99. Visnovsky, S. Optics in Magnetic Multilayers and Nanostructures / S.Visnovsky // CRC Press, 2006. – 560 p.
  100. Stenzel, O. The Physics Film Optical Spectra: An Introduction./ O. Stenzel // Springer-Verlag, 2005. – 359 p.
  101. Yeh, P. Optical Waves in Layerd Media./ P. Yeh // Wiley, 2005. – 416 p.
  102. Бриллюэн, Л. Распространение волн в периодических структурах / Л. Бриллюэн, М. Пароди // М., 1959. – 457 с.

103. Nevielle, M. Light Propagation in Periodic Media: Differential Theory and Design / M. Nevielle, E. Popov // Marcel Dekker, 2003. – 432 p.
104. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф // Изд. 2-е. Перевод с английского. Гл. Ред. Фи.-мат. лит.-ры изд-ва «Наука», 1973. – 713 с.
105. Kashyap, R. Fiber Bregg Gratings / R. Kashyap // Academic Press, 1999. – 632 p.
106. Chew, W.C. Waves and Fields in Inhomogeneous Media / W.C. Chew // Van Nostrand Reinhold, 1990. – 611 p.
107. Ярив, А. Оптические волны в кристаллах / А. Ярив, П. Юх // М.: Мир, 1987. – 616 с.
108. Yasumoto, K. ed. Electromagnetic Theory and Applications for Photonic Crystals / K. Yasumoto // CRC Press, 2006. – 464 p.
109. Lourtioz, J.-M. Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices / J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger // Springer-Verlag, 2005. – 514 p.
110. Noda, S. Roadmap on Photonic Crystals / S. Noda, T. Baba // Kluwer, 2003. – 256 p.
111. Kochergin, V. Omnidirectional Optical Filters / V. Kochergin // Kluwer, 2003. – 253 p.
112. Slusher, R.E. Nonlinear Photonic Crystals / R.E. Slusher, B.J. Eggleton // Springer-Verlag, 2003. – 375 p.
113. Adibi, A. Photonic crystal materials and devices / A. Adibi, S.-Y. Lin, A. Scherer // SPIE Proceedings, 2005. – V. 5733.
114. Adibi, A. Photonic crystal materials and devices / A. Adibi, A. Scherer, S.-Y. Lin // SPIE Proceedings. 2004. – V. 5360,
115. Ogawa, S.P. Control of Light Emission by 3D Photonic Crystals / S.P. Ogawa, M. Imada, S. Yoshimoto // Science, 2004. – V. 305. – P. 227-229.
116. Qi, M. A Three-Dimensional Optical Photonic Crystal with Designed Point Defects / M. Qi, E. Lidorikis, P.T. Rakich // Nature, 2004. – V. 429. – P. 538-542.
117. Adibi, A. Photonic crystal materials and devices / A. Adibi, A. Scherer, S.-Y. Lin // I. SPIE Proceedings, 2003. – V. 5000.
118. Yablonovitch, E. Photonic Crystals: Semiconductors of Light. / E. Yablonovitch // Scientific American, 2001. – V. 285, No 6. – P. 47-55.
119. Deopura, M. Dielectric Omnidirectional Visible Reflector / M. Deopura, C.K. Ullal, B. Tenelkuran // Optics Letters., 2001. – V. 26. – P. 1197-1199.
120. Focus issue on photonic bandgap calculations // Optics Express, 2001. – V. 8, No 3.

121. Johnson, S.G. Block-Iterative Frequency-Domain Methods for Maxwell's Equations in a Planewave Basis / S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos // *Optics Express*, 2001. – V. 8. – P. 173-190.
122. Müller, M. Photonic Crystal Films with High Refractive Index Contrast / M. Müller, R. Zentel, T. Maja // *Advanced Materials*, 2000. – V. 12. – P. 1499-1503.
123. Blanco, A. Large-Scale Synthesis of a Silicon Photonic Crystal with a Complete Three-dimensional Bandgap Near 1,5 Micrometres / A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak // *Nature*, 2000. – V. 405. – P. 437-440.
124. Fink, Y. A Dielectric Omnidirectional Reflector / Y. Fink, J.N. Winn, S. Fan et. al // *Science*, 1998. – V. 282. – P. 1679-1682.
125. Bendickson, J.M. Analytic Expressions for the Electromagnetic Mode Density in Finite, One-Dimensional, Photonic Band-Gap Structures / J.M. Bendickson, J.P. Dowling, M. Scalora // *Physical Review E*, 1996. – V. 53. – P. 4107-4121.
126. Villeneuve, P.R. Photonic Bandgap in Periodic Dielectric Structures / P.R. Villeneuve, M. Piché // *Progress in Quantum Electronics*, 1994. – V. 18. – P. 153-200.
127. John, S. Localization of Light / S. John // *Physics Today*, 1991. – V. 44, №5. – P. 32-40.
128. Yablonovitch, E. Photonic Band Structures: The Face-Centered Cubic Case Employing Non-Spherical Atoms / E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung // *Physical Review Letters*, 1991. – V. 67. – P. 2295-2298.
129. Yablonovitch, E. Photonic Band Structures: The Face-Centered Cubic Case / E. Yablonovitch, T.J. Gmitter // *Journal of the Optical Society of America A*, 1990. – V. 7. – P. 1792-1800.
130. John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices / S. John // *Physical Review Letters*, 1987. – V. 58. – P. 2486-2489.
131. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics / E. Yablonovitch // *Physical Review Letters*, 1987. – V. 58. – P. 2059-2062.
132. Бломберген, Н. Нелинейная оптика / Н. Бломберген // М.: Мир, 1966. – 424 с.
133. Гончаренко, А.М. Основы теории оптических волноводов / А.М. Гончаренко, В.А. Карпенко // М.: Едиториал УРСС, 2004. – 240 с.
134. Chen, C.-L. Foundations for Guided Wave Optics // Wiley, 2006. – 480 p.
135. Igam, K. Encyclopedic Handbook of Integrated Optics / K. Igam, Y. Kokobun // CRC Press, 2006. – 528 p.

136. Sharma, A. Guided Wave Optics / A. Sharma // Anshan, 2006. – 274 p.
137. Okamoto, K. Fundamentals of Optical Waveguides / K. Okamoto // Elsevier, 2nd ed., 2005. – 584 p.
138. Pal, B.P. Guided Wave Optical Components and Devices: Basics, Technology and Applications / B.P. Pal // Academic Press, 2005. – 472 p.
139. Reed, G.T. Silicon Photonics / G.T. Reed, A.P. Knights // Willey, 2004. – 276 p.
140. Lifante, G. Integrated Photonics: Fundamentals/ G. Lifante // Willey, 2003. – 198 p.
141. Pollock, C. Integrated Photonics / C. Pollock, M. Lipson // Kluwer, 2003. – 376 p.
142. Barybin, A.A. Modern Electrodynamics and Coupled-Mode Theory: Application to Guided-Wave Optics / A.A. Barybin, V.A. Dmitriev // Rinton Press, 2002. – 700 p.
143. Барыбин, А.А. Электродинамика волноведущих структур. Теория возбуждения и связи волн / А.А. Барыбин // М.: Физматлит, 2007. – 512 с.
144. Hunsperger, R.G. Integrated Optics: Theory and Technology / R.G. Hunsperger // Springer-Verlag, 2002. – 446 с.
145. Lizuka, K. Elements of Photonics / K. Lizuka. – For Fiber and Integrated Optics // Willey, 2002. – V. 2.
146. Waynant, R.W. Electronic and Photonic Circuits and Devices / R.W. Waynant, J.K. Lowell // IEEE Press, 1998. – 217 p.
147. Leigh, W.B. Devices for Optoelectronics / W.B. Leigh // Marcel Dekker, 1996. – 336 p.
148. Coldren, L.A. Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits / L.A. Coldren, S.W. Corzine // Willey, 1995. – 744 p.
149. Zappe, H.P. Introduction to Semiconductor Integrated Optics / H.P. Zappe // Artech, 1995. – 361 p.
150. Hunsperger, R.G. Photonic Devices and Systems / R.G. Hunsperger // Marcel Dekker, 1994. – 448 p.
151. Suematsu, Y. Handbook of Semiconductor Lasers and Photonic Integrated Circuits / Y. Suematsu, A.R. Adams eds // Chapman & Hall. English, 1994. – 550 p.
152. Wada, O. Optoelectronic Integration: Physics, Technology, and Applications / O. Wada // Kluwer, 1994. – 476 p.
153. Ebeling, K.J. Integrated Optoelectronics: Waveguide Optics, Photonics, Semiconductors / K.J. Ebeling // Springer-Verlag, 1993. – 537 p.
154. Mickelson, A.R. Guided Wave Optics / A.R. Mickelson // Springer-Verlag, 1993. – 368 p.

155. Hornak, L.A. Polimers for Lightwave and Integrated Optics: Technology, and Applications / L.A. Hornak // Marcel Dekker, 1992. – 768 p.
156. Midwinter, J.E. Optoelectronics and Lightwave Technology / J.E. Midwinter, Y.L. Guo – Wiley, 1992. – 300 p.
157. Syms, R. Optical Guided Wave and Devices / R. Syms, J. Cozens // McGraw-Hill, 1992. – 498 p.
158. Young, M. Optics and Lasers: Including Fibers and Optical Waveguides / M. Young // Springer-Verlag, 4th revised, 1992. – 344 p.
159. Marcuse, D. Theory of Dielectric Optical Waveguides. / D. Marcus // Academic Press, 2nd ed., 1991. – 398 p.
160. Tamir, T. Guided-Wave Optoelectronics / T. Tamir, ed // Springer-Verlag, 2nd ed., 1990. – 419 p.
161. Marcuse, D. Light Transmission Optics./ D. Marcuse // Krieger reissued, 1989. – 534 p.
162. Nishihara, H. Optical Integrated Circuits / H. Nishihara, M. Haruna, T. Sahara // McGraw-Hill, 1989. 454 p.
163. Солимено, С. Дифракция и волноводное распространение оптического излучения / С. Солимено, Б. Крозиньяни, П. Ди Порто // М.: Мир, 1989. – 664 с.
164. Paniccia, M. The Silicon Solution / M. Paniccia, S. Koehl // IEEE Spectrum, 2005. – V. 42, No 10. – P. 38-43.
165. Issue on integrated optics and optoelectronics. Part II. // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2005. – V.11, №2.
166. Issue on integrated optics and optoelectronics. Part I // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2005. – V.11, №1.
167. Special issue on integrated optics // Applied Physics B: Lasers and Optics. - 2001. – V.73, №5-6.
168. Millennium issue // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2000. – V.6, №6.
169. Issue on integrated optics and optoelectronics // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2000. – V.6, №1.
170. Hall, D.G., ed. Selected Papers on Coupled Mode Theory in Guided-Wave Optics / D.G. Hall, ed // SPIE Optical Engineering Press (Milestone Series Volume 84), 1993. – 569 p.
171. Дианов, Е.М. Новое поколение волоконных световодов /Е.М. Дианов, С.Л. Семёнов, И.А. Буфетов // Квант. Электр., 2016. – Т. 46, №1. – С. 1-10.
172. Misewich, J.A. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube. / J.A.Misewich, R.Martel, Ph.Avouris, J.C.Tsang, S.Heinze, J.Tersoff // Science. – 2003. – V.300. – P. 783-786.

173. Star, A. Nanotube optoelectronic memory devices. / A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Gruener // *Nano Lett.* - 2004. - V.4, №2. - P. 253–256.
174. Chen, J. Bright Infrared Emission from Electrically Induced Excitons in Carbon Nanotubes. / J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris // *Science.* - 2005. - V.310, P.1171.
175. Freitag, M. Ambipolar Domain in Carbon-Nanotube Infrared Emitters. / M. Freitag, J. Chen, J. Tersoff, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - V.93, id 076803.
176. Simmons, J.M. Optically Modulated Conduction in Chromophore-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes. / J.M. Simmons, I. In, V.E. Campbell, T.J. Mark, F. Leonard, P. Gopalan, M.A. Eriksson // *Phys. Rev. Lett.* - 2007. - V.98, id 086802.
177. Zhou, X. Color detection using chromophore-nanotube hybrid devices. / X. Zhou, T. Zifer, B.M. Wong, K.L. Krafcik, F. Léonard, A.L. Vance // *Nano Letters.* - 2009. - V.9, P.1028.
178. Cao, Q. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. / Q. Cao, H. Kim, N. Pimparkar, J. Kulkarni, C. Wang, M. Shim, K. Roy, M. Alam, J. Rogers // *Nature.* - 2008. - V.454, P.495-500.
179. Malic E. Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics. / E. Malic, A. Knorr // Weinheim: Wiley-VCH, 2013. - 360 p.
180. Углеродная фотоника. Сборник / Под ред. В. И. Конова. - М.: Наука, 2017. - 327 с.
181. Obraztsov P.A. Carbon-nanotube-based saturable absorbers for near infrared solid state lasers. / P.A. Obraztsov, A.A. Sirotkin, E.D. Obraztsova, Y.P. Svirko, S.V. Garnov // *Opt. Rev.* 2010. Vol. 17, N 3. P. 290–293.
182. Сороченко В.П. Нелинейное пропускание графеном излучения CO<sub>2</sub>-лазера. / В.П. Сороченко, Е.Д. Образцова, П.С. Русаков, М.Г. Рыбин // *Квантовая электроника.* 2012. Т. 42, № 10. С. 907–912.
183. Gupta A. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. / A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, N 12. P. 2667–2673.
184. Ferrari A.C. Raman spectrum of graphene and graphene layers. / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 187401(1-4).
185. Das A. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. / A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood // *Bull. Mater. Sci.* 2008. Vol. 31, N 3. P. 579–584.



186. Casiraghi C. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. / C. Casiraghi, S.Pisana, K.S.Novoselov, A.K.Geim, A.C.Ferrari // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. P. 233108.
187. Ni Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. / Z.Ni, Y.Wang, T.Yu, Z.Shen // *Nano Res.* 2008. Vol. 1, Iss. 4. P. 273–291.
188. Graf D. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. / D.Graf, F.Molitor, K.Ensslin, C.Stampfer, A.Jungen, C.Hierold, L.Wirtz // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, N 2. P. 238–242.
189. Malard L.M. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. / L.M.Malard, J.Nilsson, D.C.Elias, J.C.Brant, F.Plentz, E.S.Alves, A.H.Castro-Neto, M.A.Pimenta // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76. P. 201401.
190. Obraztsova E.A. Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers. / E.A.Obraztsova, A.V.Osadchy, E.D.Obraztsova, S.Lefrant, I.V.Yaminsky // *Phys. Status Solidi B.* 2008. Vol. 245, N 10. P. 2055–2059.
191. Ni Z.H. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. / Z.H.Ni, H.W.Wang, J.Kasim, H.M.Fan, T.Yu, Y.H.Wu, Y.P.Feng, Z.X.Shen // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 2758–2763.
192. Rybin M.G. Formation and identification of graphene. / M.G.Rybin, P.K.Kolmychek, E.D.Obraztsova, A.A.Ezhov, O.A.Svirko // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2009. Vol. 4. P. 239–242.
193. Casiraghi C. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. / C.Casiraghi, A.Hartschuh, E.Lidorikis, H.Qian, T.Gokus, K.S.Novoselov, A.C.Ferrari // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 2711–2717.
194. Nair R.R. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. / R.R.Nair, P.Blake, A.N.Grigorenko, K.S.Novoselov, T.J.Booth, T.Strauber, N.M.R.Oeres, A.K.Geim // *Science.* 2008. Vol. 320, Iss. 5881. P. 1308.
195. Mak K.F. Measurement of the optical conductivity of graphene. / K.F.Mak, M.Y.Sfeir, Y.Wu, C.H.Lui, J.A.Misewich, T.F.Heinz // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 196405(1-4).
196. Xing G. The physics of ultra-fast saturable absorption in graphene. / G.Xing, H.Guo, X.Zhang, T.C.Sum, C.H.A.Huan // *Opt. Exp.* 2010. Vol. 18. P. 4564–4573.
197. Dean J.J. Second harmonic generation from graphene and graphitic films. / J.J.Dean, H.M.van Driel // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 261910–261913.

198. Bykov A.Y. Second harmonic generation in multilayer graphene induced by direct electric current. / A.Y. Bykov, T.V. Murzina, M.G. Rybin, E.D. Obraztsova // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 121413(R).
199. Bykov A.Y. Probing structural inhomogeneity of graphene layers via nonlinear optical scattering. / A.Y. Bykov, P.S. Rusakov, E.D. Obraztsova, T.V. Murzina // *Opt. Lett.* 2013. Vol. 38. P. 4589–4592.
200. Mikhailov S.A. Non-linear electromagnetic response of graphene. / S.A. Mikhailov // *Europhys. Lett.* 2007. Vol. 79. P. 27002.
201. Garmie E. Resonant optical nonlinearities in semiconductors. / E. Garmie // *IEEE J. Sel. Top. Quant.* 2000. Vol. 6. P. 1094–1110.
202. Sun D. Ultrafast relaxation of excited Dirac fermions in epitaxial graphene using optical differential transmission spectroscopy. / D. Sun, Z.K. Wu, C. Divin, X. Li, C. Berger, W. de Heer, P.N. First, T.B. Norris // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 157402–157406.
203. Malic E. Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics. / E. Malic, A. Knorr // Weinheim: Wiley, 2013. – 360 p.
204. Obraztsov P.A. Broadband light-induced absorbance change in multilayer graphene. / P.A. Obraztsov, M.G. Rybin, A.V. Tyurnina, S.V. Garnov, E.D. Obraztsova, A.D. Obraztsov, Yu.P. Svirko // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, N 4. P. 1540–1545.
205. Okhrimchuk A.G. 11-GHz waveguide Nd:YAG laser CW mode-locked with single-layer graphene. / A.G. Okhrimchuk, P.A. Obraztsov // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 11172(1-7).
206. Obraztsov P.A. Multi-gigahertz repetition rate ultrafast waveguide lasers mode-locked with graphene saturable absorbers. / P.A. Obraztsov, A.G. Okhrimchuk, M.G. Rybin, E.D. Obraztsova, S.V. Garnov // *Laser Phys.* 2016. Vol. 26. P. 084008(1-7).
207. Set S.Y. Mode-locked fiber lasers based on a saturable absorber incorporating carbon nanotubes. / S.Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, M. Jablonski, Y. Sakakibara, A. Rozhin, M. Tokumoto, H. Katura, Y. Achiba, K. Kikuchi // *Book of Abstracts of OFC'03. USA, 2003. #PDP44.*
208. Ильичев Н.Н. Нелинейное пропускание одностенных углеродных нанотрубок в D<sub>2</sub>O на дли-не волны 1,54 мкм и получение режима самосинхронизации мод в лазере на стекле с  $Er^{3+}$  с помощью пассивного затвора на их основе. / Н.Н. Ильичев, Е.Д. Образцова, С.В. Гарнов, С.Е. Мосалева // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34. С. 572–574.
209. Tausenev A.V. 177 fs erbium-doped fiber laser mode locked with a cellulose polymer film containing single-wall carbon nanotubes. / A.V.

- Tausenev, E.D. Obratsova, A.S. Lobach, A.I. Chernov, V.I. Konov, P.G. Kryukov, A.V. Konyashchenko, E.M. Dianov // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, N 18. P. 171113.
210. Solodyankin M.A. Mode-locked 1.93-mm thulium fiber laser with a carbon nanotube absorber. / M.A. Solodyankin, E.D. Obratsova, A.S. Lobach, A.I. Chernov, A.V. Tause-nev, V.I. Konov, E.M. Dianov // *Opt. Lett.* 2008. Vol. 33, N 12. P. 1336–1338.
211. Chernyshova M.A. Thulium-doped mode-locked all-fiber laser based on NALM and carbon nanotube saturable absorber. / M.A. Chernyshova, A.A. Krylov, P.G. Kryukov, N.R. Arutyunyan, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova, E.M. Dianov // *Opt. Exp.* 2012. Vol. 20, N 26. P. B124–B130.
212. Yamashita S. Saturable absorbers incorporating carbon nanotubes directly synthesized onto substrates/fibers and their applications to mode-locked fiber lasers. / S. Yamashita, S. Maruyama, Y. Murakami, Y. Inoue, H. Yaguchi, M. Jablonski, S.Y. Set // *Opt. Lett.* 2004. Vol. 29. P. 1581–1583.
213. Chernov A.I. Optical properties of polymer films with embedded single-wall nanotubes. / A.I. Chernov, E.D. Obratsova, A.S. Lobach // *Phys. Status Solidi B.* 2007. Vol. 244, N 11. P. 4231–4235.
214. Garnov S.V. Passive mode-locking with carbon nanotube saturable absorber in Nd:GdVO<sub>4</sub> and Nd:Y<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> lasers operating at 1.34 μm. / S.V. Garnov, S.A. Solokhin, E.D. Obratsova, A.S. Lobach, P.A. Obratsov, A.I. Chernov, V.V. Bukin, A.A. Sirotkin, Y.D. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi, I.A. Shcherbakov // *Laser Phys. Lett.* 2007. Vol. 4, N 9. P. 648–651.
215. Khudyakov D.V. Passive mode locking in a Ti:sapphire laser using a single-walled carbon nanotube saturable absorber at a wavelength of 810 nm. / D.V. Khudyakov, A.S. Lobach, V.A. Nadtochenko // *Opt. Lett.* 2010. Vol. 35. P. 2675–2677.
216. Kivistö S. Carbon nanotube films for ultrafast broadband technology. / S. Kivistö, T. Hakulinen, A. Kaskela, B. Aitchison, D.P. Brown, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen, A. Härkönen, O.G. Okhotnikov // *Opt. Exp.* 2008. Vol. 17, N 4. P. 2358–2363.
217. Moisala A. Single-wall carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor. / A. Moisala, A.G. Nasibulin, D.P. Brawn, H. Jiang, L. Khiachtchev, E.I. Kauppinen // *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol. 61. P. 4393–4402.
218. Song Y.-W. Carbon nanotube mode lockers with enhanced nonlinearity via evanescent field interaction in D-shaped fibers. / Y.-W. Song, S. Yamashita, C.S. Goh, S.Y. Set // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 32. P. 148.

219. Choi S.Y. Femtosecond mode-locked fiber laser employing a hollow optical fiber filled with carbon nanotube dispersion as saturable absorber. / S.Y. Choi, F. Rotermund, H. Jung, K. Oh, D. Yeom // *Opt. Exp.* 2009. Vol. 17, N 24. P. 21788–21793.
220. Obratsova E.D. Saturable absorbers for solid state lasers in form of holey fibers filled with single-wall carbon nanotubes. / E.D. Obratsova, A.V. Tausenev, A.I. Chernov // *Phys. Status Solidi B.* 2010. Vol. 247. P. 3080–3083.
221. Bao Q. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers. / Q. Bao, H. Zhang, Yu. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z.X. Shen, K.P. Loh, D.Y. Tang // *Adv. Func. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 3077–3083.
222. Sun Z. Graphene mode-locked ultrafast laser. / Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonnacorso, D.M. Basko, A.C. Ferrari // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4, N 2. P. 803–810.
223. Zhang H. Large energy mode locking of an erbium-doped fiber laser with atomic layer graphene. / H. Zhang, D.Y. Tang, L.M. Zhao, Q.L. Bao, K.P. Loh // *Opt. Exp.* 2009. Vol. 17. P. 17630–17635.
224. Zhang H. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker. / H. Zhang, Q. Bao, D. Tang, L. Zhao, K. Loh // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 141103.
225. Shimizu M. Periodic metallo-dielectric structure in diamond. / M. Shimizu, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, T. Yuasa, H. Homma, Y. Minowa, K. Tanaka, K. Miura, K. Hirao // *Opt. Exp.* 2009. Vol. 17. P. 46.
226. Kononenko T. Three-dimensional laser writing in diamond bulk. / T.V. Kononenko, V.I. Konov, S.M. Pimenov, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, V. Romano // *Diamond Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 264.
227. Kononenko T.V. Diamond photonic crystals for the IR spectral range. / T.V. Kononenko, P.N. Dyachenko, V.I. Konov // *Opt. Lett.* 2014. Vol. 39. P. 6962–6965.
228. Caylar B. Laser-processed three dimensional graphitic electrodes for diamond radiation detectors. / B. Caylar, M. Pomorski, P. Bergonzo // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. P. 043504.
229. Lagomarsino S. Three-dimensional diamond detectors: Charge collection efficiency of graphitic electrodes. / S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, F. Gorelli, G. Parrini, M. Santoro, S. Sciortino // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. P. 233507.
230. Oh A. A novel detector with graphitic electrodes in CVD diamond. / A. Oh, B. Caylar, M. Pomorski, T. Wengler // *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 9–13.

231. Kononenko T. All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond. / T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 114. P. 297–300.
232. Conte G. Three-dimensional graphite electrodes in CVD single crystal diamond detectors: Charge collection dependence on impinging beta-particles geometry. / G. Conte, P. Allegrini, M. Pacilli, S. Salvatori, T. Kononenko, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2015. Vol. 799. P. 10–16.
233. Lagomarsino S. Polycrystalline diamond detectors with three-dimensional electrodes. / S. Lagomarsino, M. Bellini, M. Brianzi, R. Carzino, V. Cindro, C. Corsi, A. Morozzi, D. Passeri, S. Sciortino, L. Servoli // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2015. Vol. 796. P. 42–46.
234. Lagomarsino S. Radiation hardness of three-dimensional polycrystalline diamond detectors. / S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, V. Cindro, K. Kanxheri, A. Morozzi, D. Passeri, L. Servoli, C.J. Schmidt, S. Sciortino // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 193509
235. Современная световая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях / А.П. Мухитов, С.С. Архипова, Е.Е. Никольский М.: Наука, 2011. – 140 с.
236. Novotny, L. Principles of Nano-Optics / L. Novotny, B. Hecht // Cambridge University Press, 2012, 2nd ed. – P. 545.
237. Novotny, L. From near-field optics to optical antennas / L. Novotny // *Physics today*, 2011. – V. 64, No 7, 47. – P. 47-52.
238. Novotny, L. Antennas for light / L. Novotny and N. van Hulst // *Nature Photonics*, 2011. – V. 5. – P. 83-90.
239. Pohl, DW (2004) Optics at the nanometre scale. *Phil Trans R Soc Lond A* 362:701-717.
240. Anderson, N. Background Suppression in Near-field Optical Imaging / N. Anderson, A. Bouhelier, L. Novotny // *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, 2006. – V. 8, No 4. – P. S227-S233.
241. Juan, M.L. Plasmon nanooptical tweezers / M.L. Juan, M. Righini, R. Quidant // *Nature Photonics*, 2011. – V. 5, No 6. – P. 349-356.
242. McPhedran, K.S. Meta-materials and metaoptics NPG / K.S. McPhedran, I.V. Shadrivov, B.T. Kuhlmeiy and Y.S. Kivshar // *Asia Materials*, 2011. – V. 3. – P. 100-108.
243. Краснок, А.Е. Оптические наноантенны / А.Е. Краснок, И.С. Максимов, А.И. Денисюк и др. // *УФН*, 2013. – Т. 183, №6. – с. 561-589.

244. Maier, S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* / S.A. Maier // Springer, 2010. – P. 223.
245. Kawata, S. *Near-field optics and surface plasmon polaritons* / S. Kawata, (Ed.) // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. – P. 210.
246. Ropers, C. *Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips: A Nanoconfined Light Source* / C. Ropers, C.C. Neacsu, T. Elsaesser et. al. // *Nano Lett.*, 2007. – V. 7, No. 9. – P. 2784–8.
247. Park, S. *Grating-Assisted Emission of Surface Plasmons* / S. Park, H.S. Won, G. Lee et. al. // *J. Korean Phys Soc.*, 2005. – V. 46, No. 2. – P. 492-497.
248. Ашкрофт, Н. *Физика твердого тела* / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // М:Мир, 1979. – 824 с.
249. Prasad, P.N. *Nanophotonics* / P.N. Prasad // John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 414 p.
250. Courjon, D. *Near-field microscopy and near-field optics* / D. Courjon // Imperial College Press, 2003. – 316 p.
251. Bharadwaj, P. *Optical Antennas* / P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny // *Adv. Opt. Photonics*, 2009. – V. 1, No. 3. – P. 438-483.
252. Greffet, J.-J. *Impedance of a Nanoantenna and a Single Quantum Emitter* / J.-J. Greffet, M. Laroche, F. Marquier // *Phys. Rev. Lett.*, 2010. – V. 105, No. 11. – P. 117701.
253. Anger, P. *Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence* / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // *Phys. Rev. Lett.*, 2006. – V. 96, No. 11. – P. 113002.
254. De Angelis, F. *Nano-scale chemical mapping using three-dimensional adiabatic compression of surface plasmon polaritons* / F. De Angelis, G. Das, P. Candeloro et al. // *Nature nanotechnology*, 2010. – V. 22, 67-72.
255. Yano, T. *Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres* / T. Yano, P. Verma, Y. Saito et al. // *Nature Photonics*, 2009. – V. 3. – P. 473-477.
256. Zhang, R. *Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering* / R. Zhang, Y. Zhang, Z.C. Dong et al. // *Nature Nanotechnol.*, 2013. – V. 498, No. 7452. – P. 82-6.
257. Cancado, L.G. *Mechanism of Near-Field Raman Enhancement in One-Dimensional Systems* / L.G. Cancado, A. Jorio, A. Ismach et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2009. – V. 103. – P. 186101-4.
258. Maximiliano, R.V. *Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems* / R.V. Maximiliano, R. Beams, L. Novotny et al. // *Phys. Rev. B*, 2012. – V. 85. – P. 235334-2-8.

259. Novotny, L. Longitudinal Field Modes Probed by Single Molecules / L. Novotny, M. Beversluis, K. Youngworth, T. Brown // *Phys. Rev. Lett.*, 2001. – V. 86. – P. 5251-5254.
260. Gilbert, Y. Longitudinal anisotropy of the photoinduced molecular migration in azobenzene polymer films / Y. Gilbert, R. Bachelot, P. Royer et al. // *Opt. Lett.* 2006. – V. 31. – P. 613-615.
261. Kharintsev, S.S. Experimental evidence for axial anisotropy beyond the diffraction limit induced with a bias voltage plasmonic nanoantenna and longitudinal optical near-fields in photoreactive polymer thin films / S.S. Kharintsev, A.I. Fishman, S.G. Kazarian, et al. // *ACS Photonics*, 2014. – V. 1 (10). – P. 1025-1032.
262. New Approaches for A New Data Age <https://www.seagate.com/gb/en/our-story/data-age-2025/>
263. Хранение данных: краткий обзор трендов этого года <https://itnan.ru/post.php?c=1&p=359350>
264. Death of the Computer Optical Drive Why Most Moderns PCs Do Not Feature CD, DVD or Blu-ray Drives <https://www.lifewire.com › ... › Accessories & Peripherals>
265. Min, Gu. Nanomaterials for optical data storage / Gu Min, Z. Qiming and L. Simone // *Nature Reviews Materials*, 2016. – V.1, Article number: 16070: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.70>.
266. Ritek будет выпускать оптические диски AD объемом 300 ГБ <https://www.ixbt.com › Новости › 15 мая 2018>
267. Архівами опікуватиметься ЮНЕСКО <https://ukurier.gov.ua/uk/arhivami-opikuvatimetsya-yunesco>.
268. Qiming, Z. High-capacity optical long data memory based on enhanced Young's modulus in nanoplasmonic hybrid glass composites / Z. Qiming, X. Zhilin, C. Yi-Bing, G. Min // *Nature Communications*, 2018. – V.9, Article number: 1183.
269. Anderson, K. “Holographic data storage: science fiction or science fact?” / K. Anderson, M. Ayres, F. Askham, and B. Sissom // *SPIE Optical Engineering + Applications*, International Society for Optics and Photonics, 2014. – P. 920102.
270. Curtis, K. Holographic Data Storage: From Theory to Practical Systems / K. Curtis, L. Dhar, A. Hill et. al. // John Wiley & Sons, 2010.
271. Петров, В.В. Методи нанолітографії / В.В. Петров, А.А. Крючин, Ю.А. Куницький та ін. // – К.: Наукова думка, 2015. – С. 262.
272. Trunov, M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn,

- P.M. Nagy et. al. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2013. – V.16. – No.4. – P. 354-361.
273. Trunov, M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy et. al. // *Phys. Stat. Solidi B*, 2014. – V.251. – No.7. – P. 1354-1362.
274. Дуркот, М.О. Формування масивів наночастинок срібла різної морфології та їх оптичні характеристики / М.О. Дуркот, В.К. Кириленко, П.М. Литвин та ін. // *Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-8)*. – Ужгород, Україна, 2018. – Т.1. – С. 194-195.
275. Durkot, M.O. Formation of Ag nanoparticles arrays and their optical transmittance spectra / M.O. Durkot, V.K. Kyrylenko, P.M. Lytvyn et. al. // *Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-5)”*. – Uzhgorod, Ukraine, 2018. – P. 163-164.
276. Sarkar, J. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template / J. Sarkar, G.G. Khan, A. Basumallick // *Bull. Mater. Sci.*, 2007. – V.30, No.3. – P. 271–290.
277. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов // М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
278. Zijlstra, P. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods / P. Zijlstra, J. Chon, M. Gu // *Nature*, 2009. – V.459, No.7245. – P.410–413.
279. Стекланные пластины – основа жестких дисков будущего объемом более 20 ТБ <https://quibbll.com/66524-steklyannye-plastiny-osnova-zhestkih-diskov-budushhego-obemom-bolee-20-tb>.
280. Liu, S. UV-resistant holographic data storage in noble-metal/semiconductor nanocomposite films with electron-acceptors / S. Liu, S. Fu, X. Zhang et. al. // *Optical Materials Express*, 2018. – V.8, No.5. – P.1143.
281. Петров, В.В. Multi-photon microscopy and optical recording / В.В. Петров, А.А. Крючин, Є.В. Беляк, А.С. Лапчук. // К.: Академперіодика, 2016. – 156 с.
282. Xia, D. Nanostructures and Functional Materials Fabricated by Interferometric Lithography / D. Xia, Z. Ku, S.C. Lee, S.R.J.Brueck // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chtm.unm.edu/publications/pub264.pdf> – Загл. с экрана
283. Ji, R. UV Enhanced Substrate Conformal Imprint Lithography (UV-SCIL) Technique for Photonic Crystals Patterning in LED Manufacturing / R. Ji,



- M. Hornung, M. Verschuuren et. al. // [Электронный ресурс]. – Режим доступа:  
<http://www.suss.com/en/media/technical-publications/led.html> – Загл. с экрана.
284. Chen, X. Imaging interferometric lithography: A wavelength division multiplex approach to extending optical lithography / X. Chen, S.R.J. Brueck // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1998. – V.16, No.6. – P.3392-3398.
285. Brueck, S.R.J. Optical and interferometric lithography-nanotechnology enablers / S.R.J. Brueck // *Proceedings of the IEEE*, 2005. – V.93, No.10. – P.1704-1721.
286. Heijzen, J.H.M. Liquid immersion deep – UV optical disc mastering for blue – ray disc read – only memory / J.H.M. Heijzen, E.R.Meinders, H.Van Santen. // *Jap. J. Appl. Phys.*, 2004. – V.43, No.7B. – P. 1047-1052.
287. Первак, В.Ю. Фізика фотонних кристалів / В.Ю. Первак, А.П. Шпак, Ю.О. Первак, Л.Ю. Куницька // К.: Академперіодика, 2007. – 304 с.
288. Wang, Z. Laser interference nanolithography / Z. Wang, J.Zhang, Z.Ji et. al. // *Proceedings of the 3rd International Conference on Manufacturing Engineering (ICMEN)*. 1-3 October, 2008. – P.929–936.
289. Влайков, Г.Г. Технології наносистем / Г.Г. Влайков, Н.В. Новак, Ю.А. Куницький, В.В. Трачевський // К.: Наукова думка, 2017. – 375 с.
290. Бондаренко, С.А. Синтез фотонных кристаллов на основе латексных микросфер / С.А. Бондаренко, Ю.Д. Третьяков // *Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии*. – Кисловодск – Ставрополь: Севкавгту, 2006. – 510 с.
291. Петров, В.В. Неорганічна фотолітографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш // К.: ІМФ НАНУ, 2007. – 197 с.
292. Петров, В.В. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств / В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубиш // К.: Наукова думка, 2012.– 336 с.
293. Корешев, С.Н. Голографическая фотолитография на основе тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника / С.Н. Корешев, А.В. Белых, В.П. Ратушный // *Оптический журнал*, 2007. – Т.74, № 7. – С. 80–85
294. Indutnyi, I. Interference lithography using chalcogenide inorganic photoresist / I. Indutnyi, M. Popescu, A. Lorinczi et. al. // *J. Opt. and Adv. Mat.*, 2008. – V.10. –P. 3188-3192.
295. Indutnyi, I. Fabrication of submicrometer periodic structures using interference lithography and two-layer chalcogenide photoresist /

- I. Indutnyi, M. Popescu, A. Lorinczi et. al. // J. Opt. and Adv. Mat., 2009. – V.12. – P. 1967-1971.
296. Indutnyi, I. Spatial frequency doubling of interference lithographic structure using two-layer chalcogenide photoresist / I. Indutnyi, V. Dan'ko, V. Myn'ko et. al. // J. Opt. and Adv. Mat. – 2011. – V.11-12. – P. 1467-1469.
297. Семак, Д.Г. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів / Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак // Ужгород, Закарпаття, 1999. – 392 с.
298. Рубіш, В. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих пліткових конденсатів / В. Рубіш, В.О. Стефанович, В.В. Рубіш // Металлофизика и новейшие технологии, 2006. – Т.28. №5. – С.643-655.
299. Kostyukevych, S.A. Recording of high efficiency holographic gratings with using the He-Cd laser / S.A. Kostyukevych, G.M. Morozovskaya, V.I. Minko et. al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2004. – V.7, No.4. – P.472–477.
300. Патент № 2165902 С1 Российской Федерации, МКИ C03C 15/00, 23/00. Способ приготовления негативного селективного травителя для резистных слоев  $As_2Se_3$  // Е.Ф. Венгер, С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, Ю.Г. Гольцов, Ю.А. Бородин, А.А. Крючин, В.В. Петров. - № 99121722/03, Заявлено 15.10.1999; Оpubл. 27.04.2001, Бюл. № 12. – 11 с.
301. Патент № 2165637 С1 Российской Федерации, МКИ G03H 1/18, C02B 5/32. Способ изготовления голографических дифракционных решеток // Е.Ф. Венгер, С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, Ю.Г. Гольцов. – № 99125577/28, Заявлено 03.12.1999; Оpubл. 20.04.2001, Бюл. № 11. – 9 с.
302. Патент № 36209 С2 Україна, МКИ G03H 1/18, C02B 5/32. Спосіб виготовлення голографічних дифракційних ґраток // Шепелявий, Ю.Г. Гольцов. - № 99116251, Заявлено 17.11.1999; Оpubл. 15.01.2003, Бюл. № 1. – 6 с. іл.
303. Kostyukevych, S.A. Application of chalcogenide vitreous semiconductors in manufacturing holographic protective elements / S.A. Kostyukevych // Proceedings of SPIE-IS & T Electronic Imaging, 2003. – V.5005. – P.103–109.
304. Гирнык, В.И. Разработка и создание эффективных систем защиты, основанных на голографических защитных элементах / В.И. Гирнык // Бизнес и безопасность, 2002. – №2. – С.16-19.

305. Girnyk, V.I. Multilevel computer-generated holograms for reconstructing 3-D image in combined optical digital security devices / V.I. Girnyk, S.A. Kostyukevych, P.Y. Shepeliaviy et. al. // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronic*, 2002. – V.5, No.1. – P.106-114.
306. Stronski, A.V. Study of non reversible photostructural transformation in As<sub>40</sub>S<sub>60-x</sub>Se<sub>x</sub> layers applied for fabrication of holographic protective elements/ A.V. Stronski, M. Vlcek, S.A. Kostyukevych et. al. // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronic*, 2002. – V.5, No.3. – P. 284-287.
307. Muravsky, L.I. Performance of optical and hybrid joint transform correlators for tasks of optical security / L.I. Muravsky, Ya.P. Kulynych, O.P. Maksymenko et. al. // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronic*, 2001. – V.5, No.2. – P. 222-227.
308. Eisenberg, N.P. Micro-prism arrays for infra-red light based on As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photoresists / N.P. Eisenberg, M. Manevich, A. Arsh et. al. // *Chalcogenide Letters*, 2005. – V.2, No.4. – P 35-37.
309. Lee, H.-Y. Wet-etching selectivity of Ag-photodoped AsGeSeS thin films and the fabrication of a planar corrugated one-dimensional photonic crystal by a holographic method / H.-Y. Lee , T. Yao // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2002. – V.20, No.5. – P.2017-2023.
310. Feigel, A. Chalcogenide glass-based three-dimensional photonic crystals /A. Feigel, Z. Kotler, B. Sfez et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2000. – V.77, No.20. – P.3221-3223.
311. Feigel, A. Three-dimensional simple cubic woodpile photonic crystals made from chalcogenide glasses / A. Feigel, M. Veinger, B. Sfez et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2003. – V.83, No.22. – P.4480-4482.
312. Wong, S. Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals with a complete photonic bandgap in chalcogenide glasses / S. Wong, M. Eubel, F. Perez et. al. // *Adv. Mater.*, 2006. – V.18. –P. 265-269.
313. Astratov, V.N. Opal photonic crystals infiltrated with chalcogenide glasses /V.N. Astratov, A.M. Avadi, M.S. Skolnick // *Appl. Phys. Lett.*, 2001. – V.78, No.26. – P.4094-4096.
314. Markos, Ch. Photo-induced changes in a hybrid amorphous chalcogenide/silica photonic crystal fiber / Ch. Markos // *Appl. Phys. Lett.*, 2014. – V.104. – P.011114-1–011114-4.
315. Faraon, A. Local tuning of photonic crystal cavities using chalcogenide glasses / A. Faraon , D. Englund, D. Bulla et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2008. – V.92. – P. 043123-1 – 043123-3.
316. Lee, K.-S. Recent Advances in two-Photon lithography / K.-S. Lee, P. Prabhakaran, J. Park et. al // [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

- IsrI.Kaist.ac.kr/homehage/Publications/Papers\_Files/0112.pdf – Загл. с екрана.
317. Trunov, M.L. Giant Photoplastic Effect in Vitreous Semiconductors Near the Rigidity Percolation Transition / M.L. Trunov, V.S. Bilanich, S.N. Dub, R.S. Shmegeera // JETP Lett., 2005. – V.82. – P. 504-508.
  318. Trunov, M.L. Photoplastic effect in non-crystalline materials: a nanoindentation study / M.L. Trunov // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008. – V.41, No.7. – P. 074011 .
  319. Yannopoulos, S.N. Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review / S.N. Yannopoulos, M.L.Trunov // Phys. Stat. Solidi B, 2009. – V.246, No.8. – P.1773-1785 .
  320. Saliminia, A. Optical field-induced mass transport in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses / A. Saliminia, T.V.Galstian, A.Villeneuve // Phys. Rev. Lett., 2000. – V. 85. – P. 4112-4115.
  321. Trunov, M.L. Polarization-dependent laser-induced giant mass transport in glassy semiconductors / M.L. Trunov //JETP Lett., 2007. –V. 86, No.5. – P . 313-316.
  322. Trunov, M.L. Selective light-induced mass transport in amorphous As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> films driven by the composition tuning: Effect of temperature on maximum acceleration / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn // J. Non-Cryst. Solids, 2018. – V. 493. – P.86-93.
  323. Trunov, M.L. Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> chalcogenide films / M.L. Trunov., P.M.Lytvyn, P.M.Nagy, O.M.Dyachyns'ka //Appl. Phys. Lett., 2010. – V.96. – P. 111908.
  324. Рубіш, В. М. Прямий метод формування поверхневих рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стекел / В.М. Рубіш, М.Л. Трунов, П.М. Литвин и др. // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2010. – Т.12, №2. – С. 43-51.
  325. Тарнай, А.А. Пристрій для формування поверхневих рельєфів у плівках ХСН методом фотоіндукованого мас-транспорту / А.А. Тарнай, Ю.А. Горват // Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції. – К.:ІПІ НАН України, 2015. – С. 50-52.
  326. Trunov, M.L. Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, S.N. Yannopoulos et. al. // Appl. Phys. Lett., 2011. – V.99, No.5. – P. 051906/1-051906/3.
  327. Трунов, М.Л. Фотоіндукований мас-транспорт в халькогенідних склоподібних напівпровідника: дослідження та практичне

- використання / М.Л. Трунов, П.М. Литвин, В.М. Рубіш та ін. // Тези VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6), 2013. – С.308-310.
328. Трунов, М.Л. Особливості фотоіндукованого мас-транспорту в зістарених плівках селену / М.Л. Трунов, П.М. Литвин, В.М. Рубіш та ін. // Тез. доп. VII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 2016. – С. 479-480.
329. Hansen, S.G. Structural phototransformations in thin selenium films / S.G. Hansen, T.E. Robitaille // *Thin Solid Films*, 1987. – V.151. – P. 111-120.
330. Dresner, J. Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium / J. Dresner, G.B. Stringfellow // *J. Phys. Chem. Solids*, 1968. – V.29. – P. 303-311.
331. Trunov, M.L. Alternating matter motion in photoinduced mass transport driven and enhanced by light polarization in amorphous chalcogenide films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, O.M. Dyachyns'ka et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2010. – V.97, No.3. – P. 031905.
332. Trunov, M.L. Alternating matter motion in photoinduced mass transport and surface relief formation driven and enhanced by light polarization in chalcogenide vitreous semiconductors / M.L. Trunov, V.M. Rubish, P.M. Lytvyn // Тези доп. V Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-5), 2011. – С.52.
333. Trunov, M.L. Photoinduce mass-transport in amorphous chalcogenides / M.L. Trunov, V.M. Rubish, P.M. Lytvyn et al. // *Proc. XVI Intern. conf. "Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVI)"*. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017. – P. 314.
334. Трунов, М.Л. Формування поверхневих рельєфних структур в аморфних плівках сульфіді миш'яку / М.Л. Трунов, М.О. Дуркот. // Реєстрація, зберігання і обробка даних: Зб. наук. праць за матеріалами щорічної підсумкової наукової конференції. – К.:ІПІ НАН України, 2016. – С. 49-51.
335. Rubish, V.M. Newtype recording media based on "noble metal nanoparticles/ChVS films" composites / V.M. Rubish, M.L. Trunov, P.M. Lytvyn // *Mat. Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-5)"*. – Uzhgorod, Ukraine, 2018. – P. 40-41.
336. Takáts, V. Low-temperature photo-induced mass transfer in thin As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> amorphous films / V. Takáts, M.L. Trunov, K. Vad et. al. // *Mater. Lett.*, 2015. – V.160. – P. 558-561.

337. Stuchlik, M. Opto-mechanical effect in chalcogenide glasses / M. Stuchlik, P. Krecmer, S.R. Elliott // *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2001. – V.3. – P. 361–366.
338. Krecmer, P. Novel photoinduced anisotropy in amorphous As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> films at near the glass transition temperature / P. Krecmer, M. Vlcek, S.R. Elliott // *J. Non-Cryst. Solids*, 1998. – V.227–230. – P. 682–687.
339. Califa, R. Large photo-induced index variations in chalcogenide-on-silicon waveguides / R. Califa, Yu. Kaganovskii, D. Munk et al. // *Opt. Lett.*, 2014. – V.39. – P.5905–5908.
340. Shemes, K. Fabrication of channel waveguides in chalcogenide glass films by a focused laser beam / K. Shemes, Yu. Kaganovskii, M. Rosenbluh // *Planar Waveguides and other Confined Geometries: Theory, Technology, Production and Novel Application*. Springer Series in Optical Sciences, New York, 2015. – V.189. – P. 111–128.
341. Gertners, U. Surface relief formation in amorphous chalcogenide thin films during holographic recording / U. Gertners, J. Teteris et al. // *Opt. Mater.*, 2010. – V.32. – P. 807–810.
342. Achimova, E. Direct surface relief formation on As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Se nanomultilayers in dependence on polarization states of recording beams / E. Achimova, A. Stronski, V. Abashkin et al. // *Opt. Mater.*, 2015. – V.47. – P.566–572.
343. Sharma, R. Engineering the optical response of a-Se thin films by employing morphological disorder / R. Sharma, D. Kumar, V. Srinivasan et al. // *Opt. Express*, 2015. – V.23. – P. 14085–14094.
344. Trunov, M.L. Formation of nanostructures upon photoexcitation of surface plasmon resonance in nanocomposites derived from textured gold films and chalcogenide glass / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, V.A. Sterligov et al. // *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018. – V.54. – No.2. – P. 107–113.
345. Rubish, V.M. New type of recording media based on the gold nanoparticles integrated into the film/substrate interlayer for plasmon nanolithography / V.M. Rubish, P.M. Lytvyn, M.O. Durkot et al. // *Тез. V Міжнар. наук. конф. «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»*. – Київ, 2016. – С. 125.
346. Chang, R. K. Surface enhanced Raman scattering / R.K. Chang, T.E. Furtak // *New York: Plenum Press*, 1982. – 379 P.
347. Набиев, И.Р. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул / И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов // *УФН*, 1988. – Т.154, №3. – С.459–496.

348. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy / M. Moskovits // *Rev. Modern Phys.*, 1985. – V.57. – P.783-826.
349. Meier, M. Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit / M. Meier, A. Wokaun, P.F. Liao // *J. Opt. Soc. of America B*, 1985. – P.931-949.
350. Kuncicky, D.M. Role of the micro- and nanostructure in the performance of surface-enhanced Raman scattering substrates assembled from gold nanoparticles / D.M. Kuncicky, S.D. Christesen, O.D. Velev // *Appl. Spectroscopy*, 2005. – V.59, No.4. – P.401-409.
351. Hulteen, J.C. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces / J.C. Hulteen, R.P. VanDuyne // *J. Vac. Sci. & Technology*, 1995. – V. 13. – P.1553.
352. Трунов, М.Л. Розробка та виготовлення плазмон-активних структур за допомогою наносферної літографії / М.Л. Трунов, М.О. Дуркот // Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції. – К.:ІПІ НАН України, 2017. – С.39-42.
353. Ebbesen, T.W. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, Thio et. al. // *Nature*, 1998. – V.391. – P. 667-669.
354. Kim, J. Near-field imaging of surface Plasmon on gold nano-dots fabricated by scanning probe lithography / J. Kim, S.O. Song et. al. // *J. of Microscopy*, 2003. – V.209. – P.236-240.
355. Maas, H.J. Photonic nanopatterns of gold nanostructures indicate the excitation of surface plasmon modes of a wavelength of 50-100 nm by scanning near-field optical microscopy / H.J. Maas, J. Heimel, H. Fuchs et. al. // *J. Microscopy-Oxford*, 2003. – V.209. – P.241-248.
356. Kuang-Li, Lee. Sensitive label-free biosensors by using gap plasmons in gold nanoslits / Lee Kuang-Li, Wanga Way-Seen, Wei Pei-Kuen // *Biosensors and Bioelectronics*, 2008 – V.24. – P.210–215.
357. Hillenbrand, R. Coherent imaging of nanoscale plasmon patterns with a carbon nanotube optical probe / R. Hillenbrand, F. Keilmann, P. Hanarp et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2003. – V.83. – No.2. – P.368-370.
358. Kim, Y. Machining oxide thin films with an atomic force microscope: pattern and object formation on the nanometer scale / Y. Kim, M. Lieber // *Science*, 1992. – V.257, No.5068. – P. 375-377.
359. König, T. Atomic force microscopy nanolithography: fabrication of metallic nano-slits using silicon nitride tips / T. König, Th. Papke, A. Kopyshv, S. Santer // *J Mater. Sci.*, 2013. – V.48. – P.3863–3869.

360. Ultrathin nanostructured metals double plasmonic color filter transmission. <https://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-50/issue-04>.
361. Sellmyer, D.J. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays / D.J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski // *J. Phys.:Condens. Matter*, 2001. – V.13. – P. R433–R460.
362. He, H.X. Electrochemical fabrication of metal nanowires / H.X. He, N.J. Tao // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* edited by H. S. Nalwa, 2003. – V.X. – P. 1–18.
363. Dickson, W. Dielectric-loaded plasmonic nanoantenna arrays: A metamaterial with tuneable optical properties / W. Dickson, G.A. Wurtz, P. Evans et. al. // *Phys. Rev. B*, 2007. – V.76. – P. 115411-1-115411-6.
364. Влайков, Г.Г. Формування наноструктур темплатним синтезом / Г.Г. Влайков, М.Ю. Барабаш, М.А. Заболотний та ін. // *К.: ІМФ НАНУ*, 2010. – 226 с.
365. Zhu, Z. Size-tunable porous anodic alumina nano-structure for biosensing / Zh. Zhu, L. Garcia-Gancedo, Q.Liu et. al. // *Soft Nanosci. Lett.*, 2011. – V.1. – P. 55-60.
366. Sarkar, J. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template / J. Sarkar, G.G. Khan, A. Basumallinr // *Bull. Mater. Sci.*, 2007. – V.30, No.3. – P. 271–290.
367. Fan, Z. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates / Z. Fan, H. Razavi, J. Do et al. // *Nat. Mater.*, 2009. – V.8. – P. 648 - 653.
368. Голосов, Е.В. Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана / Е.В. Голосов, В.И. Емельянов, А.А. Ионин и др. // *Письма в ЖЭТФ*, 2009. – Т. 90, В.2. – С.116–120.
369. Sarma, P. Physical and optical properties of binary amorphous selenium-antimony thin films / P. Sarma, I. Sarma, S.C. Katyal // *J. Appl. Phys.*, 2009. – V.105. – P. 053509(1-7).
370. Gera, E.V. Photoinduced changes of transmission spectra of  $Sb_xSe_{1-x}$  thin films / E.V. Gera, M.M. Pop, V.M. Maryan // *Mat. XIV Intern. Conf “Physics and technology of thin films and nanosystems” (ICPTTFN-XIV)*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. – P.380.
371. Trunov, M.L. Enhancement of surface relief grating formation in amorphous chalcogenide films through the excitation of plasmonic modes in Au particles / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, O.S. Oberemok et. al. // *Mediterranean – East-Europe Meeting Multifunctional Nanomaterials: “NanoEuroMed 2011” – Uzhgorod, Ukraine, 2011.* – P. 203-204.



372. Azhniuk, Y.M. UV irradiation-assisted oxidation of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film / Y.M. Azhniuk, A.V. Gomonnai, D. Solonenko et. al. // Abstr. VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-8). – Uzhhorod, Ukraine, 2018. – V. 1. – P.76-77.
373. Тарнай, А.А. Оптический запис поверхностного рельефа в тонких плівках ХСН / А.А. Тарнай // Матеріали щорічної підсумкової наукової конференції ІППІ НАН України. – К.:ІППІ НАН України., 2010. – С.156-158.
374. Trunov, M.L. Near-field induced mass-transport in plasmonic nanostructures with thin layer of amorphous chalcogenides/ M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M.Nagy et al. // Тез. IV Междунар. научн. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». – Киев, 2013. – С.407.
375. Rubish, V.M. Amorphous chalcogenides in nanoplasmonics / V.M. Rubish, P.M. Lytvyn, M.L. Trunov // Proc. XVI ntern. conf. “Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVI)”. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017. – P. 31.
376. Трунов, М.Л. Вплив НЧ Ag на процеси рельєфоутворення в плівках ХСН / М.Л. Трунов, П.М. Литвин, В.К. Кириленко та ін. // Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-8). – Ужгород, Україна, 2018. – Т.1. – С.190-191.
377. Trunov, M.L. Nanoscale surface relief formation by direct light-induced mass transport in plasmon structures “Ag NPs/SiO layer/As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> films” / M.L. Trunov, V.M. Rubish, P.M. Lytvyn et. al. // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-5)”. – Uzhgorod, Ukraine, 2018. – P. 280-282.
378. Trunov, M.L. Formation of nanostructures upon photoexcitation of surface plasmon resonance in nanocomposites derived from textured gold films and chalcogenide glass / M.L. Trunov., P.M. Lytvyn, V.A. Sterligov et.al. //Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-5)”. – Uzhgorod, Ukraine, 2018. – P. 278-280.
379. Rechberger, W. Optical properties of two interacting gold nanoparticles / W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner et. al. // Optics Communications, 2003. – V.220. – No.1-3. – P.137-141.
380. Meier, M. Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit / M. Meier, A. Wokaun, P.F. Liao // J. Opt. Soc. Amer. B., 1985. – P.931-949.
381. Carron, K. Resonances of two-dimensional particle gratings in surface enhanced Raman scattering / K. Carron, W. Fluhr, M. Meier et. al. // J. Opt. Soc. Amer. B., 1986. – V.3. – P.430-441.

382. Lamprecht, B. Metal nanoparticle gratings: Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance / B. Lamprecht, G. Schider, Leclmer et. al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2000. – V.84. – No.20. – P.4721-4724.
383. Hildebrant, P. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver / P. Hildebrant, M. Stockburger // *J. Phys. Chem.*, 1984. – V.88. – P. 5935-5944.
384. Nie, S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering / S. Nie, S.R. Emory // *Science*, 1997. – V.275, No.5303. – P.1102-1106.
385. Kahl, M. Analysis of plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering on periodic silver structures / M. Kahl, E. Voges // *Phys. Rev. B*, 2000. – V.61, No.20. – P. 14 078- 14 088.
386. Félidj, N. Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays / N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi et.al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2003. – V.82, No.18. – P 3095-3097.
387. Abdelsalam, M.E. Electrochemical SERS at a structured gold surface / M.E. Abdelsalam, P.N. Bartlett, J.J. Baumberg et. al. // *Electrochem. Commun.*, 2005. – V.7, No.7. – P.740-744.
388. Su, Lei. Nanostructures fabricated in chalcogenide glass for use as surface-enhanced Raman scattering substrates / L. Su, C.J. Rowlands, S.R. Elliott // *Opt. Lett.*, 2009. – V.34, No.11. – P. 1645-1647.
389. Ding, S.Y. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy / S.Y. Ding, E.M. You, Z.Q. Tian, M. Moskovits // *Chem. Soc. Reviews*, 2017. – V.46, No.13. – P. 4042-4076.
390. Yukhymchuk, V.O. Design and characterization of nanostructured SERS substrates based on gold nanostars / V.O. Yukhymchuk, O.M. Hreshchuk, M.Ya. Valakh et.al. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2017. – V.20, No.1. – P. 41-47.
391. Грещук, О.М. Ефективні підсилюючі КРС підкладки на основі плазмонного резонансу в нанозірках / О.М. Грещук, В.О. Юхимчук, М.Я. Валах та ін. // *Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-8)*. – Ужгород, Україна, 2018. – Т.1. – С.245-246.
392. Yukhymchuk, V.O. Experimental studies and modeling of “starlike” plasmonic nanostructures for SERS application / V.O. Yukhymchuk, O.M. Hreshchuk, V.M. Dzhagan et.al. // *Phys. Stat. Solidi B*, 2018. – P. 1800280 (1-8).
393. Trunov, M.L. Raman study of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films and composites “nanoparticles Au/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films” / M.L. Trunov, M.O. Durkot, O.F. Kolomyts et.al. // *Mat.*

- Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”. – Uzhgorod, Ukraine, 2015. – P. 37.
394. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors: review / J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz // *Sensors and Actuators*, 1999. – B. 54. – P. 3–15.
395. Kostyukevich, E.V. Development of biosensor systems based on surface plasmon resonance phenomenon: physical, chemical and biological aspects / E.V. Kostyukevich, Yu.M. Shirshov // *Proc. of SPIE*, 2004. – V. 5327. – P. 131-139.
396. Kostyukevych, S.A. Multielement surface plasmon resonance immunosensor for monitoring of blood circulation system / S.A. Kostyukevych, K.V. Kostyukevych, R.V. Khristosenko et. al. // *Opt. Eng.*, 2017. – V. 56, No.12. – P.121907-1–121907-8.
397. Knoll, W. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves / W. Knoll // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1998. – V. 49. – P. 569–638.
398. Lezec, H.J. Beaming Light from a Subwavelength Aperture / H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, et al. // *Science, New Series*, 2002. – V. 297, No. 5582. – P. 820-822.
399. Brolo, A.G. Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films / A.G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem et al. // *Langmuir*, 2004. – V. 20. – P. 4813-4815.
400. Pang, L. /Spectral sensitivity of two-dimensional nanohole array surface plasmon polariton resonance sensor / L. Pang, G. M. Hwang, B. Slutsky, et al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2007. – V. 91. – P. 123112.
401. Lee, K.-Li. Sensitive biosensor array using surface plasmon resonance on metallic nanoslits / K.-Li. Lee, C.-W. Lee, W.-S. Wang, P.-K. Wei // *J. Biomed. Opt.*, 2007. – V. 124. – P. 044023 (5).
402. Collin, S. Strong discontinuities in the complex photonic band structure of transmission metallic gratings / Collin, S., F. Pardo, R. Teissier, J.-L. Pelouard // *Phys. Rev. B*, 2001. – V 63. – P.033107.
403. Takakura, Y. Optical Resonance in a Narrow Slit in a Thick Metallic Screen / Y. Takakura // *Phys. Rev. Lett.*, 2001. – V.86, No.24. – P. 5601-5603.
404. Cao, Q. Negative role of surface plasmons in the transmission of metallic gratings with very narrow slits / Q. Cao, Ph. Lalanne // *Phys. Rev. Lett.*, 2002. – V. 88, No.5. – P. 057403-1 – 057403-4.