

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**К защите допущен**

Зав. ОАМ ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.

Симонов С.В, \_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

**На тему:** «Исследование зависимостей морфологических и широкополосных диэлектрических свойств опаловых матриц на основе аморфного диоксида кремния от условий синтеза и термообработки»

**Направление подготовки:** 28.04.04 «Наносистемы и наноматериалы»

**Квалификация:** Магистр

**Выполнил:**

Улитко Владислав Эдуардович

\_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

**Научный консультант:**

Н.с., к.ф.-м.н., Катывба Г.М.

\_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

**Научный руководитель:**

Г.н.с., зав. лаб., д.т.н., Курлов В.Н.

\_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

Черноголовка, 2021.

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 4  |
| Глава 1. Методы синтеза сферических частиц диоксида кремния и формирования объемных опаловых структур.....              | 8  |
| 1.1 Золь-гель метод .....   | 8  |
| 1.1.1 Метод Штобера-Финка-Бона.....   | 9  |
| 1.1.2 Метод Йоккой.....   | 13 |
| 1.2 Седиментация коллоидной суспензии .....   | 16 |
| 1.3 Выводы по главе.....  | 18 |
| Глава 2. Изучение пористости и фазового состава опаловых матриц.....  | 20 |
| 2.1 Исследование зависимости пористости 4 типов сферических частиц диоксида кремния от температуры отжига .....         | 20 |
| 2.2 Рентгеноструктурный анализ.....   | 23 |
| 2.3 Сканирующая электронная микроскопия.....  | 26 |
| 2.4 Выводы по главе.....  | 30 |
| Глава 3. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия опаловых структур.....  | 31 |
| 3.1 Терагерцовая импульсная спектроскопия .....   | 31 |
| 3.2 Метод восстановления эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц в терагерцовом диапазоне .....           | 35 |
| 3.3 Результаты терагерцовой диэлектрической спектроскопии опаловых матриц.....  | 40 |
| 3.4 Инфракрасная Фурье спектроскопия .....  | 43 |
| 3.5 Построение аналитической модели эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц в терагерцовом диапазоне..... | 48 |
| 3.6 Выводы по главе.....  | 51 |

|   |    |
|---|----|
| Глава 4. Элементы терагерцовой оптики на основе опаловых матриц .....       | 52 |
| 4.1 Материалы терагерцовой оптики .....                                     | 52 |
| 4.2 Опаловые матрицы как новый материал терагерцовой оптики с .....         | 54 |
| управляемыми оптическими свойствами .....                                   | 54 |
| 4.3 Методы получения оптических элементов на основе опаловых<br>матриц..... | 57 |
| 4.3.1 Механическая обработка объемных образцов.....                         | 57 |
| 4.3.2 Метод прямой седиментации коллоидной суспензии в форму<br>.....       | 61 |
| 4.4 Выводы по главе.....  | 65 |
| ВЫВОДЫ .....  | 67 |
| Список литературы .....   | 69 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Искусственные опаловые матрицы представляют собой гранецентрированную кубическую решетку, осажденную из коллоидной суспензии монодисперсных сферических коллоидных частиц (обычно из диоксида кремния) [1]. Полученная таким образом наноструктура обладает известной пористостью и широко используется для фундаментальных и прикладных исследований современной физики и химии.

На сегодняшний день в литературе можно найти примеры использования искусственных опаловых матриц в качестве модельных сред для заполнения диэлектрическими [2-4], магнитными [5-8] или плазмонными наночастицами [9-12]. В этом случае опаловая матрица выступает в качестве трехмерной наноструктуры с известной геометрией, в которую вводятся частицы или среды с физическими свойствами, отличными от свойств матрицы. На основе инвертированных опалов (удаление вещества матрицы после заполнения материалом) были получены электроды для суперконденсаторов [13-15]. Также широко известны фотонно-кристаллические свойства опаловых матриц, которыми они обладают за счет периодичности своей структуры [16-18]. В зависимости от диаметра сферических глобул, заполнения матрицы, пористости опаловой матрицы, изменяется пик отражения электромагнитного излучения от такой структуры.

Тем не менее, в литературе не представлено систематического исследования диэлектрических свойств опаловых матриц в зависимости от температуры отжига и условий синтеза, а также их взаимосвязей. При различных методиках синтеза разница в объемной пористости глобул может составлять десятки процентов, что существенно влияет на физические свойства опаловой матрицы. Таким образом, исследование свойств опаловых матриц в зависимости от условий синтеза опаловых глобул является важной задачей.

**Цель работы** – изучение закономерностей, связывающих диэлектрический отклик опаловых матриц из глобул аморфного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в терагерцовом и инфракрасном диапазонах с условиями их синтеза и термической обработки.

**Задачи магистерской квалификационной работы:**

1. Синтез сферических наночастиц из аморфного диоксида кремния с различной пористостью; формирование опаловых матриц из наночастиц различных типов по методу седиментации коллоидной суспензии;
2. Изучение эволюции пористости опаловых матриц в ходе их отжига при различных температурах в диапазоне от 200 до 1500°C с помощью метода гидростатического взвешивания;
3. Изучение структурных и фазовых превращений в опаловых матрицах при отжиге с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской диффрактометрии;
4. Изучение эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц, полученных из различных глобул и отожжённых при различных температурах, с помощью методов терагерцовой (ТГц) импульсной спектроскопии и инфракрасной (ИК) фурье спектроскопии;
5. Установление закономерностей, связывающих эффективных диэлектрический отклик опаловых матриц с условиями их синтеза и термической обработки;
6. Разработка метода получения элементов оптики терагерцового диапазона на основе опаловых матриц.

При решении задач магистерской квалификационной работы были использованы следующие **методы**:

1. Золь-гель метод
2. Метод гидростатического взвешивания
3. Сканирующая электронная микроскопия
4. Рентгеновская дифрактометрия
5. ТГц импульсная спектроскопия
6. Фурье ИК спектроскопия
7. ТГц визуализация (имиджинг)

**Научная новизна:**

1. Изучена температурная зависимость пористости и фазового состояния опаловых матриц, полученных из глобул различной пористости с последующим отжигом в диапазоне температур 200–1500°C;
2. Изучена температурная эволюция спектров отражения в ИК области опаловых матриц, полученных из различных типов частиц, при отжиге в диапазоне температур 200–1500°C;
3. Изучена температурная эволюция комплексной диэлектрической проницаемости опаловых матриц из 4 типов частиц в ТГц области с помощью ТГц импульсного спектрометра.

**Практическая ценность:**

1. Показана возможность управления эффективным диэлектрическим откликом опаловых матриц в ТГц и ИК диапазонах за счет их термической обработки; при отжиге в диапазоне температур от 200 до 1500°C на частоте 1 ТГц показатель преломления материала изменяется от 1.6 до 1.95, при этом он остается прозрачным для излучения на всех

- температурах отжига; показана принципиальная возможность изготовления элементов ТГц оптики на основе опаловых матриц;
2. Разработаны два метода получения ТГц оптических элементов на основе опаловых матриц; первый предполагает механическую обработку матриц классическими методами шлифования, полирования, скругления и сверления; второй позволяет получить элементы сложной геометрии путем седиментации наночастиц в преформу с последующим отжигом и механической доводкой;
  3. Разработаны, изготовлены и изучены теоретически и экспериментально пилотные элементы оптики ТГц диапазона на основе опаловых матриц: цилиндрические линзы и аксиконы.

**Личный вклад автора** состоит в измерении пористости образцов путем гидростатического взвешивания, проведении спектроскопических измерений на ТГц импульсном спектрометре, Фурье ИК спектрометре, обработке сигналов спектрометров, разработке математической модели на основе теории эффективной среды для моделирования температурной зависимости оптических свойств опаловых матриц в ТГц диапазоне.

# Глава 1. Методы синтеза сферических частиц диоксида кремния и формирования объемных опаловых структур

## 1.1 Золь-гель метод

Впервые идея создания неорганических керамических и стеклоподобных материалов с помощью золь-гель метода была предложена в середине XIX века в работах Эбельмана [19], [20] и Грэхема [21] по гелям диоксида кремния. Эти исследования показали, что гидролиз тетраэтил ортосиликата (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  при условии низкого pH раствора формирует диоксид кремния в виде стеклообразного материала [19]. Из вязкого геля можно формировать волокна, монолитные оптические линзы [20] или даже композиты [20]. Тем не менее невероятно долгое время сушки (порядка 1 года), необходимое для того, чтобы гель не растрескался в порошок, послужило причиной малой технологической заинтересованности в этом методе.

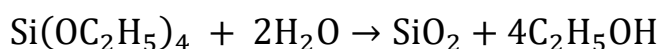
Рой и его коллеги [22-24] обнаружили потенциал золь-гель метода в достижении высокой степени химической гомогенности и в 1950-60 годах использовали его для синтеза большого количества новых керамических соединений, таких как оксиды Al, Si, Ti, Zr и другие, которые не могли быть получены традиционными методами керамической порошковой технологии. В то же время первые работы Ильера [25] по химии кремнезема привели к коммерческой разработке порошков диоксида кремния. Штобер с соавторами [26] расширили исследование Ильера и показали, что с помощью аммиака в качестве катализатора для гидролиза TEOS можно контролировать морфологию и размер сферических коллоидных частиц, которые в последствие были названы Штоберовскими сферическими частицами диоксида кремния (Stober Spherical Silica Particle).



На протяжении последних десятилетий золь-гель метод вызывает все больший интерес за счет возможности получения сверхпористых сред путем сверхкритической сушки, которые получили название аэрогели [27]. Также было показано, что с помощью золь-гель метода возможно получение крупногабаритных монолитных образцов высокой плотности из диоксида кремния [28] или оксида алюминия [29]. Эти результаты показывают перспективы в практическом изготовлении новых материалов с уникальными свойствами с помощью золь-гель метода, которые не обладают недостатками порошковых технологий.

### 1.1.1 Метод Штобера-Финка-Бона

Исторически первым методом получения сферических микро и наночастиц коллоидного диоксида кремния был метод Штобера-Финка-Бона [26]. Этот метод представляет собой гидролиз алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака в качестве катализатора, который ускоряет гидролиз TEOS, а этанол используется в реакции в качестве растворителя алкоксидов кремния. В этом случае реакция гидролиза TEOS имеет вид:



Сферические глобулы, полученные этим методом, обладают гладкой поверхностью и фрактальной внутренней структурой [30-32].

Рассмотрим модель роста аддитивного мономера. В этой модели происходит зародышеобразование при превышении предела пересыщения концентрации кремниевой кислоты (более 0.02-0.03%) и рост зародышей путем конденсации мономеров кремниевой кислоты на поверхности существующих зародышей [33], [34]. В начале появляются низкомолекулярные полимеры, которые далее переходят в

высокомолекулярные и конденсируются, формируя дополнительные силоксановые связи. Далее они коллапсируют, образуя зародыш будущей частицы размером 1-2 нм [35]. Плотность такой первичной частицы соответствует плотности аморфного диоксида кремния и составляет 2.22 г/см<sup>3</sup>.

Далее путем прироста мономеров и полимеров диоксида кремния к поверхности зародышей формируются первичные частицы размером до 5-7 нм. Это значение диаметра является критическим [35], после него формирование более крупных частиц происходит путем объединения первичных частиц, что описывается уже моделью агрегатного роста [30].

Процесс формирования первичных частиц продолжается непрерывно, пока концентрация кремниевой кислоты превышает предел пересыщения в растворе. Но в ходе химической реакции концентрация TEOS и средняя концентрация продукта гидролиза падает, что, в результате, приводит к уменьшению числа первичных частиц за единицу времени (уменьшению скорости образования первичных частиц) на последних стадиях гидролиза. Мономеры и димеры диоксида кремния, гидролизованные в различной степени, присоединяются к поверхностям частиц. Таким образом, цикл роста заканчивается формированием плотного слоя диоксида кремния на частице, что дает самой частице гладкую сферическую поверхность. Добавляя новую порцию TEOS, рост продолжается по описанному механизму. Число плотных слоев на итоговой частице будет соответствовать числу добавлений порций TEOS.

В модели агрегатного роста дальнейшее разращивание частицы (диаметры более 5-7 нм) происходит за счет агрегации первичных частиц в кластеры, как показано на Рис.1. При многостадийном росте частиц существует предел диаметра (~350 нм), при котором рост за счет первичных частиц прекращается, как было показано в [35]. Это происходит из-за того, что при превышении критического значения отношения диаметров первичной частицы к диаметру разращиваемой частицы, первая не может преодолеть

электростатический барьер отталкивания большой частицы, что приводит к формированию новых частиц меньшего диаметра.

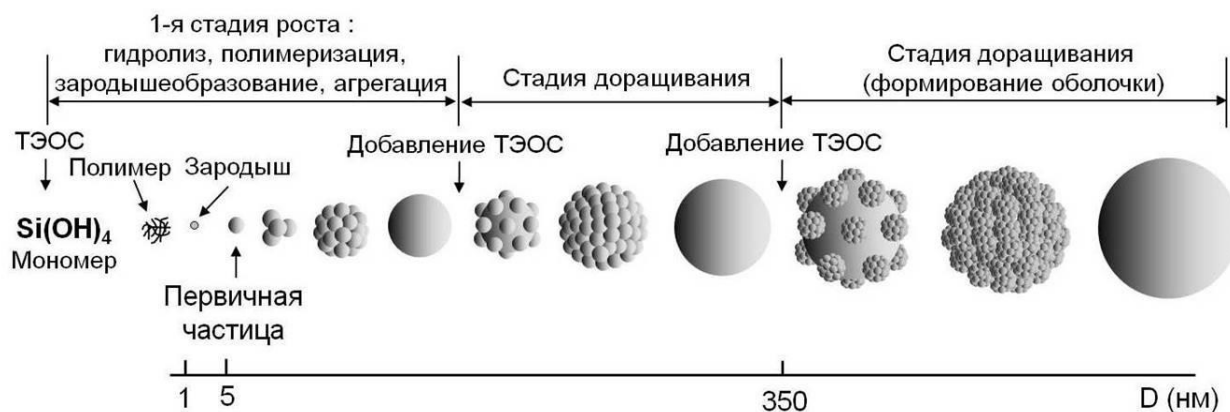


Рисунок 1. Схема многостадийного роста частицы согласно методу Штобера-Финка-Бона [35].

Такие частицы принято называть вторичными. Они также могут присоединиться к разращиваемой частице, достигнув некоторого нового критического диаметра. Таким образом, на каждой стадии разращивания новый слой формируется сначала вторичными частицами, потом первичными, которые затем покрываются мономерами и димерами диоксида кремния, формируя гладкую сферическую поверхность [36]. Эта поверхность не является плотной, в ней есть поры и каналы таких размеров, которые могут быть соотнесены с кинетическим диаметром молекулы воды ( $d_w = 0.263 \text{ nm}$ ), т.к. жидкости с большими кинетическими диаметрами молекул, например, метанол ( $d_m = 0.363 \text{ nm}$ ), уже не могут заполнить эти поры [35]. При отжиге такие поры первыми начинают схлопываться, изолируя внутриглобульную систему пор.

Сферические частицы из аморфного диоксида кремния, выращенные методом Штобера-Финка-Бона будут иметь разную пористость и плотность в зависимости от диаметра выращиваемой частицы. Это происходит из-за

усложнения фрактальной структуры опаловой глобулы при увеличении диаметра в процессе синтеза. Большие диаметры глобул получаются путем присоединения меньших частиц в более развитой внутренней системой пор, как показано на Рис.1. Частицы с малым диаметром (до  $\sim 200$  нм) имеют только пористость первого уровня и обладают плотностью  $\rho = 1.6$  г/см<sup>3</sup>. В то время как частицы диаметром до 300-350 нм имеют плотность  $\rho = 1.17 - 1.19$  г/см<sup>3</sup>, а частицы с диаметром 1200 нм имеют плотность  $\rho = 1.05$  г/см<sup>3</sup>.

### 1.1.2 Метод Йоккой

Другой метод синтеза сферических коллоидных частиц диоксида кремния основан на гетерогенном гидролизе TEOS в присутствии основных аминокислот, таких как L-лизин, L-аргинин. Из-за гетерогенного характера протекания химической реакции, она протекает не в объеме, как в методе Штобера-Финка-Бона, а на поверхности раздела двух жидкостей – TEOS и раствора аминокислоты в воде. Это приводит к значительному увеличению времени синтеза сферических частиц, но в тоже время этот метод обладает существенным преимуществом, обеспечивая высокую однородность частиц по диаметрам с размерами до 100 нм. Из-за добавления основной аминокислоты в реакцию, её рН становится менее кислой (6-7), чем в методе Штобера-Финка-Бона (рН = 12-13), что также замедляет процесс роста частиц.

Йоккой [37], [38] и его коллеги показали, что независимо от времени реакции в таком методе образуются однородные по размерам частицы диоксида кремния. В отличие от метода Штобера-Финка-Бона, получаемые этим методом сферические частицы диоксида кремния имеют развитую поверхность, как показано на Рис.2., и не обладают структурированной пористостью.

Так как сама реакция является гетерогенной, её скорость сильно зависит от гидродинамических условий протекания реакции. Эти условия влияют как на скорость химической реакции, так и на диаметр и монодисперсность получаемых частиц. Сами гидродинамические условия реакции определяются не только скоростью перемешивания и температурой раствора, но также и геометрическими параметрами системы, такими как отношению высоты уровня воды к высоте сосуда и диаметр сосуда. Все остальные факторы несут незначительный вклад. Скорость перемешивания определяет не только процесс гомогенизации раствора, но и топологию границы раздела между двумя несмешивающимися жидкими фазами. С увеличением скорости

перемешивания граница раздела меняется от плоской с ламинарным потоком жидкости у поверхности раздела, до конусоидальной с увеличенной поверхностью раздела, а значит, и скоростью реакции. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания приводит к разрушению четкой границы между двумя жидкими фазами и приводит раствор к виду эмульсии «масло в воде», где фаза «масла» (TEOS) диспергирована в фазе воды. Таким образом с увеличением скорости перемешивания поверхность реакции неуклонно растет, что увеличивает скорость гетерогенной химической реакции.

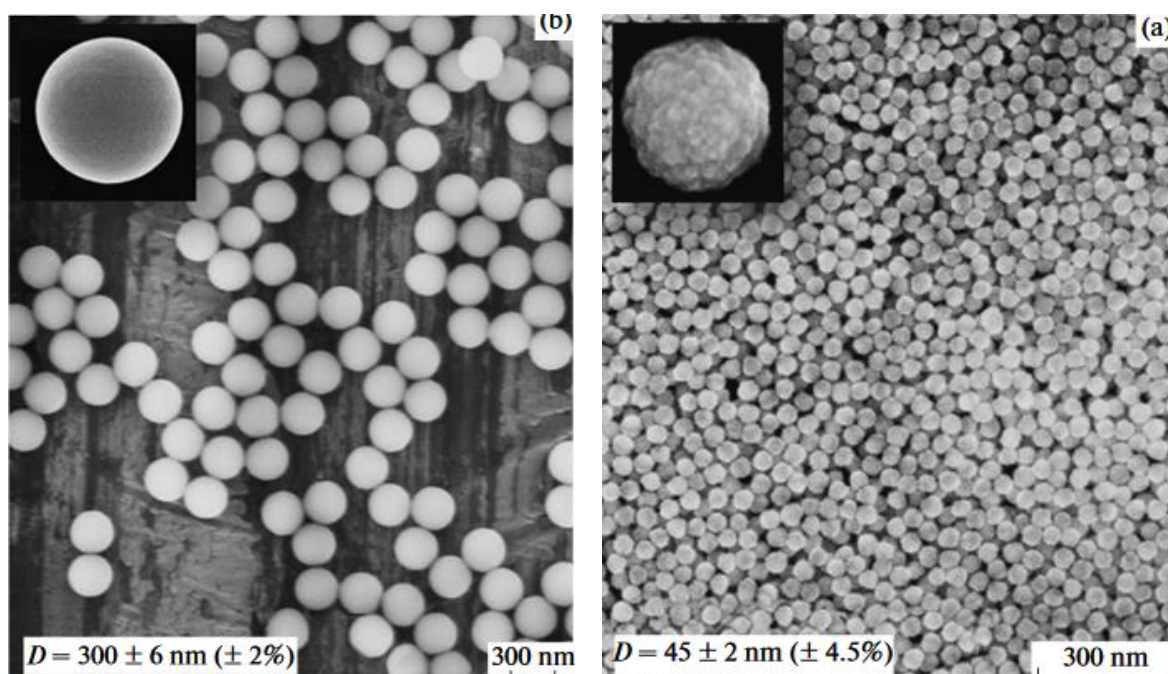


Рисунок 2. Сравнение частиц, выращенных методом Штобера-Финка-Бона (слева) и методом Йоккой (справа) [18].

Анализ влияния температуры процесса на размер образующихся частиц диоксида кремния показывает, что, в отличие от случая гомогенного гидролиза методом Штобера-Финка-Бона, диаметр сферических частиц, образующихся в результате гетерогенного гидролиза TEOS, увеличивается с увеличением температуры экспоненциально [39]. Так при одинаковой концентрации аморфного диоксида кремния в реакции при повышении

температуры с 20 до 75°C диаметр получаемых частиц увеличивается с 5 до 80 нм при одном и том же времени реакции. Есть несколько причин в увеличении диаметра получаемых частиц и уменьшении их количества из-за увеличения температуры реакции:

1. Перенасыщение растворимыми частицами кремнезема (мономера кремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) уменьшается при повышении температуры и, соответственно, увеличивается диаметр критического ядра.

2. С увеличением температуры и pH раствора влияние размера частиц на растворимость аморфного кремнезема увеличивается.

3. Уменьшение pH раствора на начальной стадии синтеза (когда концентрация растворенного кремнезема достигает критического уровня) приводит к более высокому пересыщению (уменьшению критического диаметра зародыша) в растворах с более низкой температурой.

## 1.2 Седиментация коллоидной суспензии

Наиболее распространенным и технологически удобным способом синтеза трехмерных коллоидных кристаллов и двумерных пленок является метод седиментации. Этот метод представляет собой осаждение или всплытие коллоидных частиц дисперсной фазы в жидкости или газообразной среде под действием силы тяжести или центробежной силы [40]. Схема процесса седиментации коллоидной суспензии, а также полученный в ее результате монолитный образец показаны на Рис.3.

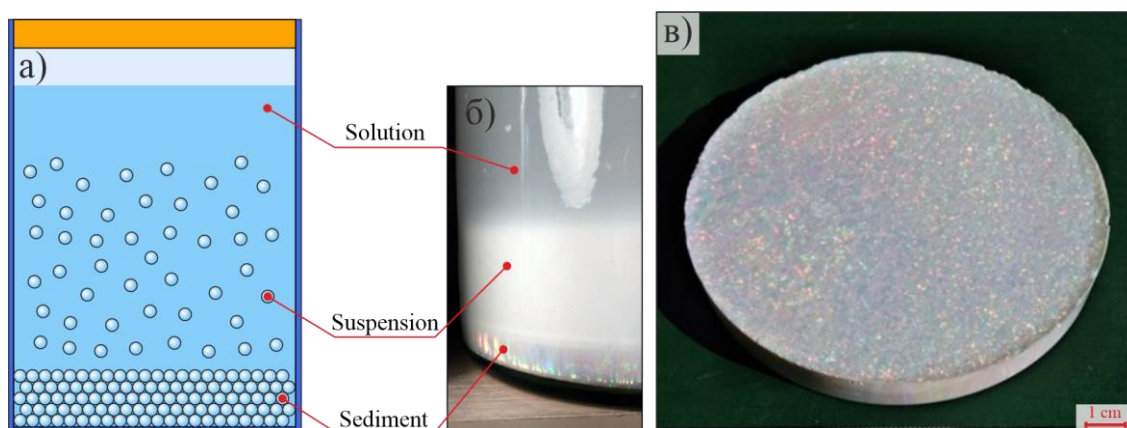


Рисунок 3. Седиментация коллоидной суспензии сферических частиц диоксида кремния [41]. Схема (а) и фото (б) осаждения суспензии с четкой дифференциацией образующихся фаз при осаждении: раствор жидкости без осаждающихся частиц, суспензия, и осажденный монолит коллоидного кристалла, который после сушки показан на панели (в).

Важным условием, необходимым для седиментации, является преобладание направленности движения частиц над броуновским движением. Скорость осаждения частиц сильно зависит от параметров системы, таких как плотность частиц, их объем, вязкость жидкости и плотность среды. Для



сферических частиц, которые не взаимодействуют между собой, скорость седиментации может быть выражена по закону Стокса [32]:

$$v = \frac{2(\rho - \rho_{\text{ж}})r^2 g}{9\mu}, \quad 1.2.1$$

где  $v$  – скорость падения частицы;  $\rho$  – плотность частицы;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости;  $r$  – радиус частицы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости.

При седиментации сферических частиц, формируется гранецентрированная кубическая решетка коллоидного кристалла, причем рост идет по направлению [111]. На качество полученного кристалла влияют монодисперсность частиц по диаметрам, скорость осаждения и сушки, температурные градиенты в объеме осаждения, и другие факторы.

### 1.3 Выводы по главе

Обзор двух методов синтеза коллоидных сферических частиц диоксида кремния позволили сформировать материальную базу для экспериментальной части магистерской работы.

В данной работе с помощью золь-гель метода были синтезированы сферические коллоидные частицы диоксида кремния диаметром 300 нм четырех разных типов, как показано на Рис.4. Для первых трех типов использовался метод гомогенного гидролиза TEOS Штобера-Финка-Бона, разница между этими типами заключается в количестве приращиваемых слоев к зародышу. Для первого типа это 1 слой, для второго типа 10 слоев, для третьего типа 56 слоев.

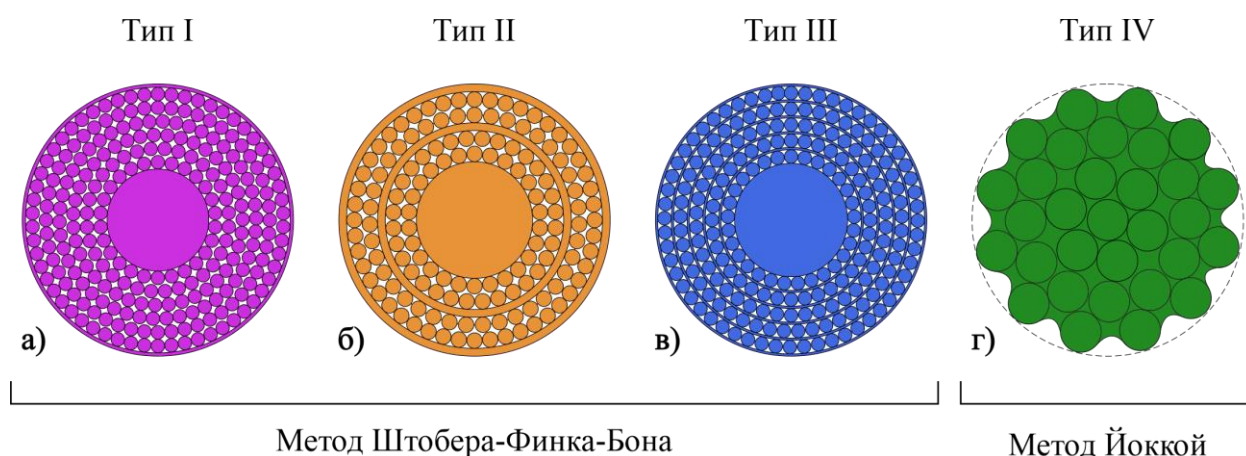


Рисунок 4. Четыре типа частиц, исследуемых в данной работе. Диаметр частиц 300 нм. (а), (б), (в) – частицы, выращенные методом Штобера-Финка-Бона гомогенного гидролиза TEOS, схематически показано разное количество слоев в частице. (г) – частицы, выращенные методом Йоккой гетерогенного гидролиза TEOS.

Так как метод Штобера-Финка-Бона не позволяет получить высокую монодисперсность по диаметрам для частиц меньших 100 нм, зародыши частиц

были синтезированы методом гетерогенного гидролиза TEOS Йоккой. Четвертый тип частиц был синтезирован полностью методом Йоккой.

Частицы были осаждены в коллоидные кристаллы методом седиментации, высушены и отожжены при температуре 150°C для удаления воды из пор кристалла. Для дальнейших исследований осажденные опаловые матрицы были отожжены в диапазоне температур 200-1500°C 24 часа в атмосфере в печи СНОЛ 12/12. Отожженные образцы были механически обработаны до плоскопараллельных пластинок толщиной ~ 1 мм и площадью поверхности ~ 1см<sup>2</sup>.

## Глава 2. Изучение пористости и фазового состава опаловых матриц

### 2.1 Исследование зависимости пористости 4 типов сферических частиц диоксида кремния от температуры отжига

Зависимость пористости образцов от температуры отжига была изучена методом гидростатического взвешивания [35]. Этот метод включает в себя определение массы сухого образца  $m$ , массы образца, пропитанного пикнометрической жидкостью на воздухе  $m_1$ , и массы образца, пропитанного жидкостью в самой жидкости  $m_2$ , как показано на Рис.5.

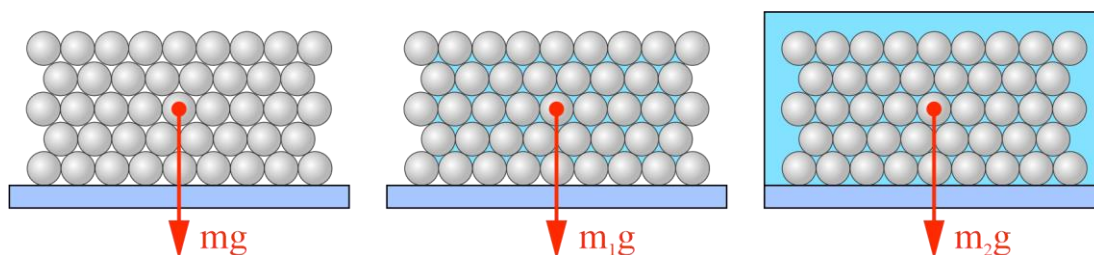


Рисунок 5. Три измерения веса опаловых матриц с определением массы сухого образца ( $m$ ), массы образца, пропитанного пикнометрической жидкостью на воздухе ( $m_1$ ), и массы образца, пропитанного жидкостью в самой жидкости ( $m_2$ ).

С помощью этих экспериментальных данных пористость образца можно определить следующим образом:

$$m_1 = m + m_{\text{жидкости в порах}} = m + \rho_{\text{ж}} V_{\text{пор}}, \quad 2.1.1$$

$$V_{\text{пор}} = \frac{m_1 - m}{\rho_{\text{ж}}}, \quad 2.1.2$$

$$m_2 = m - \rho_{\text{ж}} V_{\text{эфф.объем непористого скелета}}, \quad 2.1.3$$

$$V_{\text{эфф.объем непористого скелета}} = \frac{m - m_2}{\rho_{\text{ж}}}, \quad 2.1.4$$

$$P_0 = \frac{V_{\text{пор}} \cdot 100\%}{V_{\text{пор}} - V_{\text{эфф.объем непористого скелета}}} = \frac{(m_1 - m) \cdot 100\%}{m_1 - m_2}, \quad 2.1.5$$

Таким образом была определена пористость для опаловых матриц из 4 типов глобул, отожженных в диапазоне от 200 до 1200°C на протяжении 24 часов в атмосфере. Результаты обработки экспериментальных данных измерения масс образцов приведены на Рис.6.

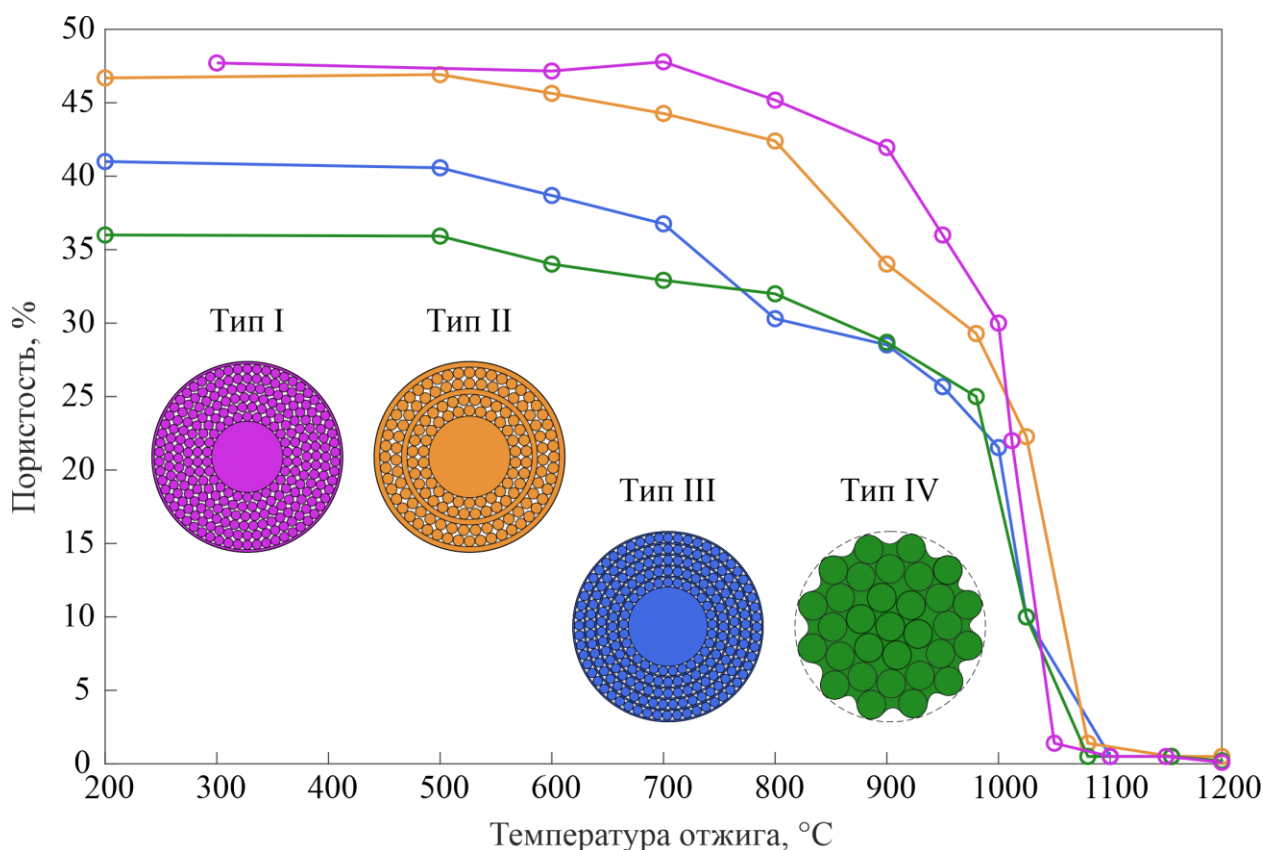


Рисунок 6. Зависимость объемной доли пор в образцах из 4 типов глобул от температуры отжига образцов.

Типичная пористость упаковки гранцентрированной кубической решетки, сложенной из сферических глобул, составляет ~ 30% [41].

Соответственно, внутриглобульная пористость составляет для I типа – 16%, для II типа – 17%, для III типа – 11%, и для IV типа – 6% от общего объема матрицы. Видно, что исходные матрицы, обладая различной внутриглобульной пористостью, имеют разные значения начальной пористости. Пористость убывает с увеличением температуры отжига и становится нулевой при температуре 1100°C. Самое интенсивное изменение уровня пористости происходит в диапазоне температур 900-1100°C, что связано с исчезновением межглобульной пористости. Также стоит отметить, что коллоидные кристаллы искусственных опаловых матриц не являются монокристаллическими, т.е. в монолите опаловой матриц присутствуют разные ориентации упорядоченных элементов структуры, что вызывает несущественное увеличение пористости, связанное с увеличенным межглобульным расстоянием на месте стыка зёрен. Тем не менее, это не вносит существенных изменений в свойства матрицы [41].

## 2.2 Рентгеноструктурный анализ

Изменения в фазовом составе образцов опаловых матриц из 4 типов глобул были исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с  $\text{CuK}\alpha$  излучением и выходным монохроматором. Фазовые изменения в опаловых образцах происходят в диапазоне температур 900-1500°C, что показано на Рис.7.

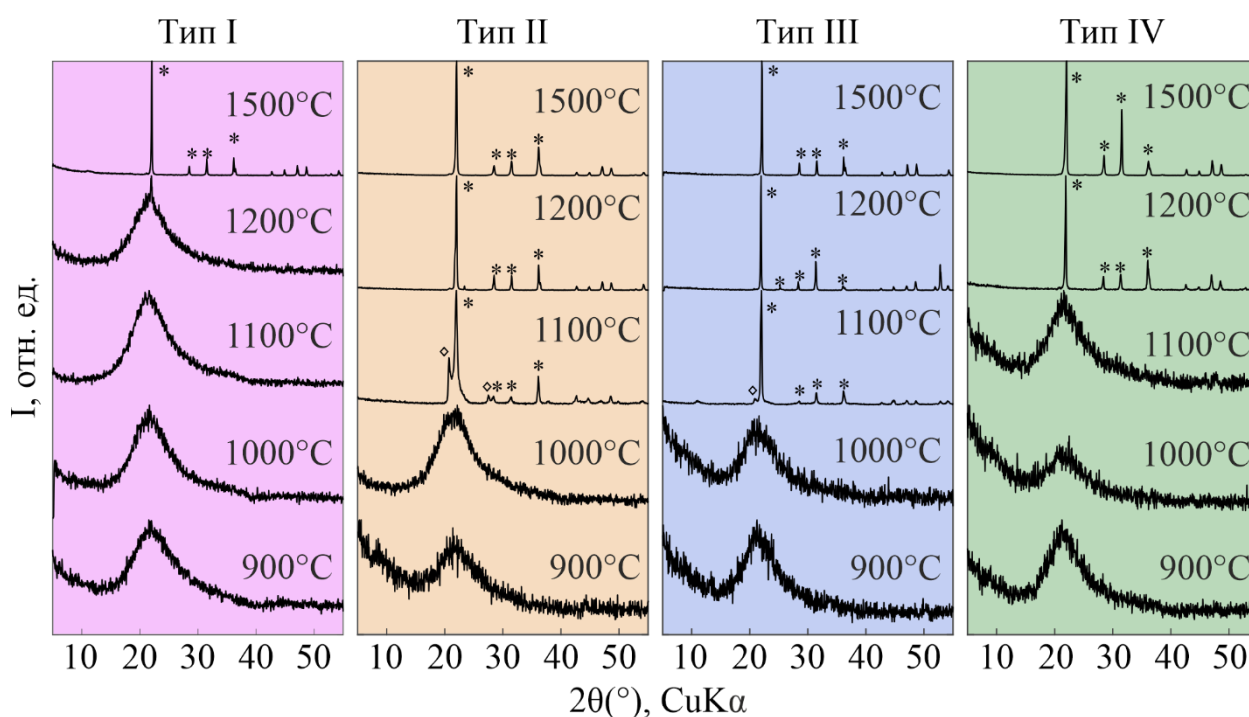


Рисунок 7. Рентгеновская дифрактометрия образцов опаловых матриц из 4 типов глобул. \* - пики, соответствующие низкотемпературной фазе кристобалита;  $\diamond$  - пики, соответствующие тридимиту.

Из полученных данных видно, что переход из аморфного состояния в кристаллическое начинается для разных образцов при разной температуре, что может быть объяснено различным протеканием диффузных процессов в глобулах с различным начальным уровнем пористости. Видно, что для трех

первых типов глобул, выращенных одним методом, температура перехода их аморфного состояния в кристаллическое может быть связана с начальным уровнем пористости. В типе I переход произошел между температурами 1200-1500°C, в то время как для II и III типов переход произошел между температурами 1000-1100°C. Дальнейшие исследования включают в себя образцы, отожженные при промежуточных температурах для более детального установления температур перехода. Тип IV показывает, что переход аморфного состояния в кристаллическое произошел между температурами 1100-1200°C. Несмотря на то, что пористость в матрице IV типа меньше, чем в матрицах II и III типа, температура такого перехода оказалась выше. Так как сам метод Йоккой синтеза сферических глобул исследован намного меньше, чем метод Штобера-Финка-Бона, сложно установить причину такого феномена.

В литературе можно найти примеры [42], [43] рентгеноструктурного исследования искусственных опалов. В данном случае переход из аморфного состояния в кристаллическое происходил в диапазоне температур 1100-1200°C, что близко к Типу IV опаловых матриц, исследуемому в настоящей работе. Тем не менее, присутствие фазы альфа-тридимита (пики на  $2\theta = 21$  и  $28^\circ$ ) в указанной статье значительно больше, чем в полученных в данной работе результатах, что может быть связано с различием в синтезе глобул.

Для анализа кристаллических фаз в высокотемпературных образцах были использованы наиболее интенсивные максимумы отражения, пересчитанные из известных межплоскостных расстояний кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$  – низкотемпературного кристобалита [44], высокотемпературного кристобалита [45], тридимита [46], и кварца [47], которые отображены в Табл.1. Длина волны  $\text{CuK}\alpha$  излучения составляет 1.54184Å.

Таким образом, показано, что в высокотемпературных образцах присутствуют фазы низкотемпературного кристобалита и тридимита. При



повышении температуры матрицы из всех типов глобул переходят в низкотемпературный кристобалит.

Таблица 1.

Известные кристаллические фазы SiO<sub>2</sub> с параметрами решетки, межплоскостными расстояниями и соответствующие им углы пиков интенсивности дифракции и индексы плоскостей

| Низкотемпературный кристобалит<br>(P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2)<br>a=b=4.964Å; c=6.92Å;<br>α=β=γ=90° |          |     | Высокотемпературный кристобалит<br>(Fd $\bar{3}$ m)<br>a=b=c=7.12Å;<br>α=β=γ=90° |          |     |
|---|----------|-----|--|----------|-----|
| d, Å  | 2θ, °    | hkl | d, Å   | 2θ, °    | hkl |
| 4.04  | 22.00214 | 101 | 4.1107   | 21.61913 | 111 |
| 3.14  | 28.42549 | 111 | 2.5173   | 35.66767 | 220 |
| 2.89  | 30.94335 | 102 | 1.6334   | 56.32649 | 331 |
| 2.49  | 36.07209 | 200 | 2.0554   | 44.05865 | 222 |

| Тридимит (P6 <sub>3</sub> /mmc)<br>a=b=5.047 Å; c=8.262 Å;<br>α=β=90°; γ=120° |          |     | Кварц (P3 <sub>2</sub> 21)<br>a=b=4.922 Å; c=5.4 Å;<br>α=β=90°; γ=120° |          |     |
|---|----------|-----|--|----------|-----|
| d, Å  | 2θ, °    | hkl | d, Å   | 2θ, °    | hkl |
| 4.3708  | 20.31851 | 100 | 4.26   | 20.85281 | 100 |
| 4.131   | 21.51162 | 002 | 3.34   | 26.69083 | 011 |
| 3.8635  | 23.02072 | 101 | 1.82   | 50.12341 | 112 |
| 2.5235  | 35.5771  | 110 |  |          |     |

## 2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Эксперименты по исследованию структуры опаловых матриц проводились на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50 VP. Обычно при исследовании неотожженных матриц с помощью сканирующей электронной микроскопии можно наблюдать две плоскости ГЦК упаковки сферических глобул (см.Рис.8.). В плоскости  $[111]$  присутствует гексагональная симметрия, в то время как в плоскостях  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  кубическая. Также кубическая симметрия может быть характерна для всего зерна кристалла при определенных условиях седиментации коллоидной суспензии.

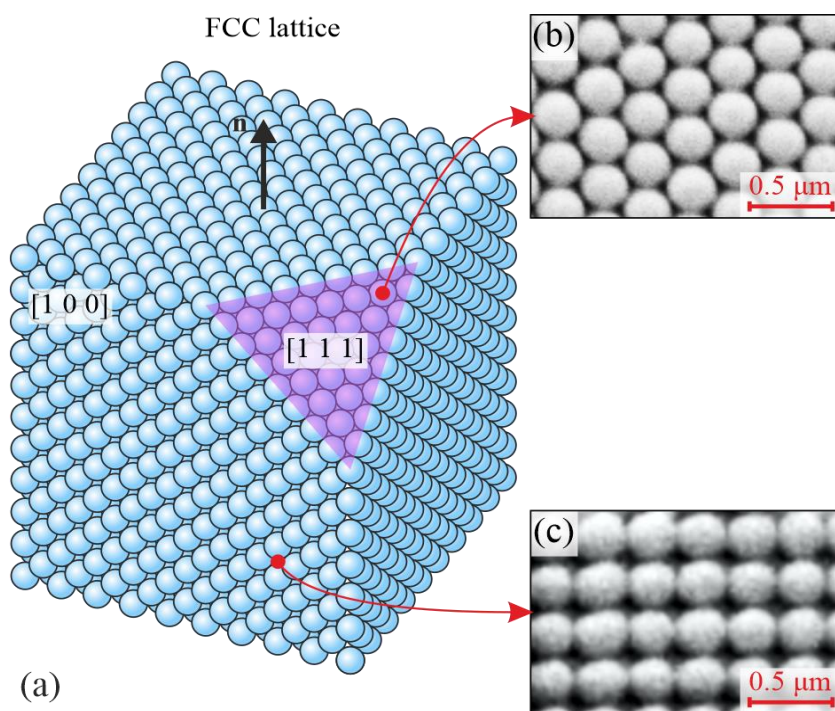


Рисунок 8. Упрощенное представление идеального коллоидного кристалла опаловой матрицы [41]. (a) – 3D модель коллоидного кристалла с отображением плоскостей; (b), (c) – СЭМ изображения плоскостей  $[100]$  и  $[111]$ .

Как видно из Рис.6., наиболее интенсивные изменения в структуре опаловых матриц из исследуемых четырех типов глобул наблюдаются выше температуры 1000°C. Действительно, данные СЭМ показали, что при более низких температурах отжига длительностью 24 часа, можно наблюдать недеформированные опаловые глобулы, образующие коллоидный кристалл, с наличием характерных «шеек» между глобулами.

Результаты СЭМ для более высоких температур отжига приведены на Рис.9.

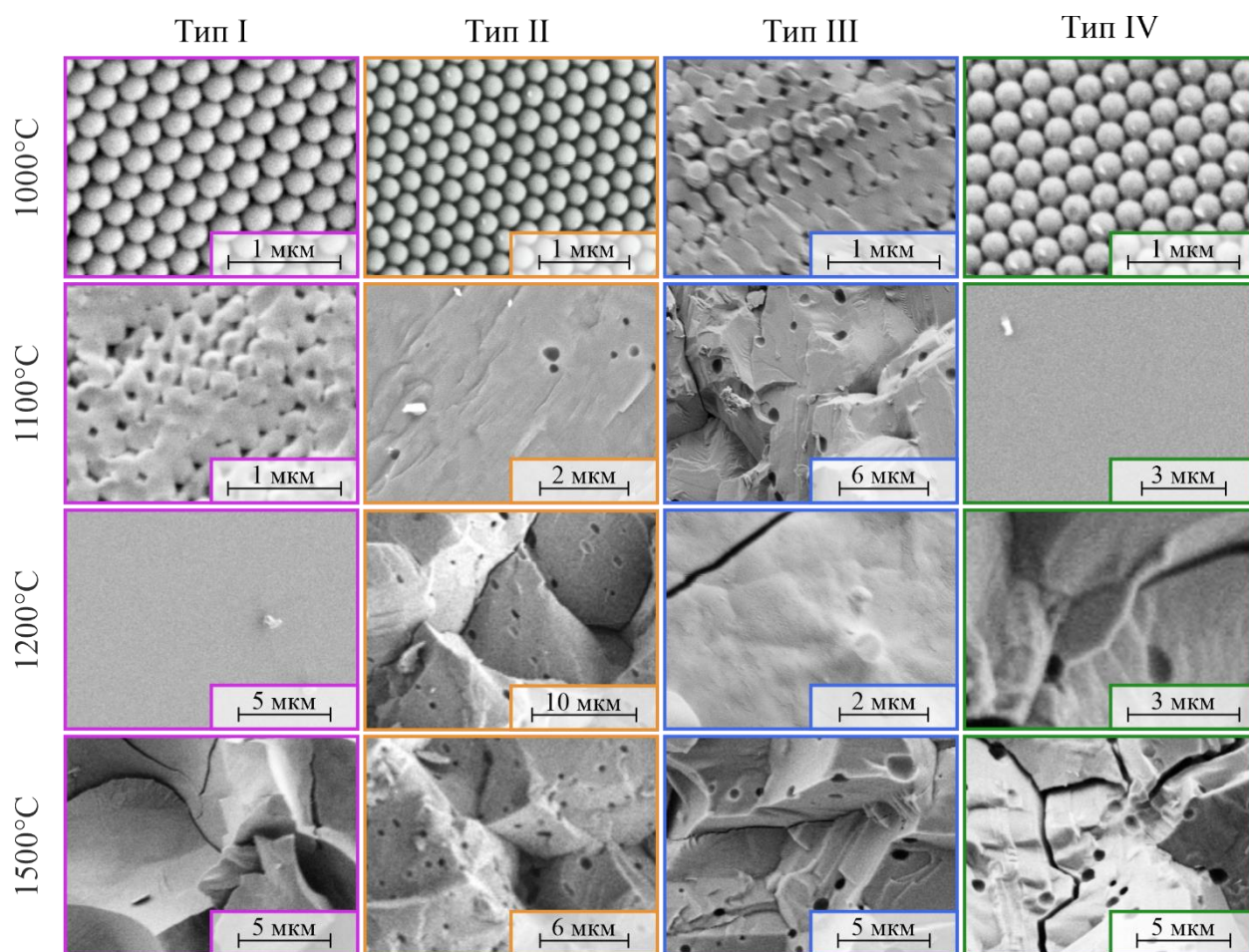


Рисунок 9. Сканирующая электронная микроскопия образцов опаловых матриц из 4 типов глобул, отожженных в диапазоне температур 1000 – 1500°C.

Видно, что при температуре 1000°C матрица из III типа глобул уже испытывает существенное изменение структуры, в отличие от других типов. Наблюдается сходство образцов I типа глобул при температуре 1200°C и IV типа глобул при температуре 1100°C, так как оба представляют собой т.н. «плавленый кварц» - аморфный диоксид кремния, прозрачный в видимой области.

Особый интерес вызывает образец I типа глобул, отожженный при 1100°C; на Рис.9. приведено СЭМ изображение в середине исследуемого образца. На самом деле этот образец имеет более сложную структуру, которая показана на Рис.10. Можно заключить, что при вышеописанном режиме термообработки, времени отжига не хватило на полное прохождение всех процессов диффузии в образце. В результате был получен образец с поверхностью из беспористого стеклообразного диоксида кремния, т.н. «плавленый кварц», внутри которой сохранилась периодическая матрица (Рис.10.). Между оптически прозрачным стеклом и периодической матрицей имеется переходная область, структура которой уже не обладает периодичностью, и в тоже время оставшиеся дефекты рассеивают оптическое излучение, из-за чего эта область видна как белая, непрозрачная.

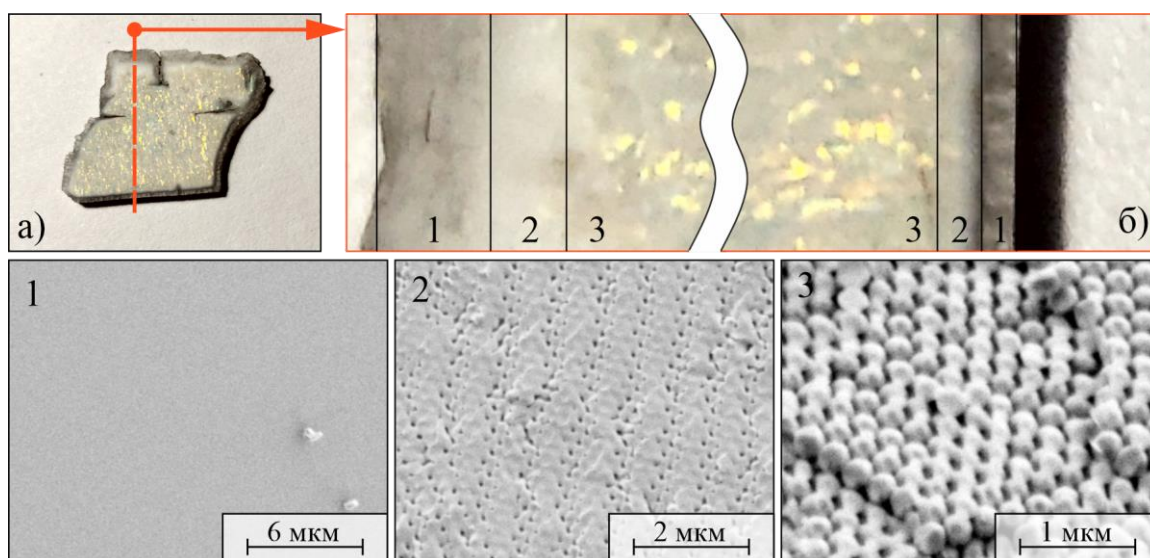


Рисунок 10. Образец из I типа глобул, отожженный 24 часа при температуре 1100°C. (а) – фотография образца с отображением места сечения; (б) – вертикальное сечение образца с нумерацией характерных фаз и СЭМ-изображениями: 1 – плавленый кварц (оптически прозрачен), 2 – аморфный SiO<sub>2</sub> с очень малой пористостью без структуры (отсутствует Брэгговская дифракция), 3 – опаловая структура с большей пористостью и периодической структурой (Брэгговская дифракция присутствует).

## 2.4 Выводы по главе

Показано влияние условий синтеза на изменение состава матрицы при отжиге. Для матриц из разных типов глобул переход из аморфного в кристаллическое состояние происходит при различных температурах, более того, фазовый состав при высоких температурах отжига также разный. Несмотря на это, при отжиге 24 часа  $1500^{\circ}\text{C}$  все образцы переходят в поликристалл низкотемпературного кристобалита.

Показано, что межглобулярная пористость также изменяется по-разному для разных типов глобул опаловой матрицы. Глобулы «сплавляются» в монолитное стеклообразное вещество при различных температурах, причем разница в температуре такого перехода составляет сотни градусов. В высокотемпературных образцах, которые представляют собой поликристаллы низкотемпературного кристобалита, наблюдаются газовые включения диаметром порядка единиц микрон. Такие дефекты могут проявляться из-за диффузных процессов исчезновения пористости при отжиге

Также на примере образца I типа глобул, отожженного при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в течении 24 часов показан процесс перехода от пористого состояния опаловой матрицы к безпористому стеклообразному аморфному состоянию.

## Глава 3. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия опаловых структур

### 3.1 Терагерцовая импульсная спектроскопия

Экспериментальные ТГц импульсные спектрометры обычно имеют диапазон измерения от 0,1 до 4,5 ТГц [48-50]. В таком спектрометре регистрируются короткие импульсы ТГц излучения длительностью порядка 1,0 ... 2,0 пс, прошедшие через или отраженные от исследуемого объекта. Регистрация отраженного или прошедшего через образец сигнала представляет собой непосредственную фиксацию профиля напряженности электрического поля ТГц электромагнитной волны с высоким временным разрешением (порядка 50,0 фс).

Чаще всего генерация и детектирование ТГц импульсов реализованы с использованием фотопроводящих антенн [51-53], однако есть и другие методы, в том числе использование эффекта нелинейно-оптического выпрямления в электрооптических кристаллах [54], детектирование с помощью электрооптического стробирования – использовании эффекта Поккельса [55]. На Рис.11. приведена схема ТГц импульсного спектрометра.

Отраженный от светоделителя 2 лазерный пучок накачки возбуждает фототок в излучающей антенне, а прошедший через систему зеркал 4 пробный пучок направляется к приемной антенне. Используемые антенны перекрывают частотный диапазон 0,1 – 4,0 ТГц. В силу различных потерь и искажений, в том числе дифракционных, а также потерь на отражение, восстановление данных достоверно лишь в области частот 0,25 – 2,5 ТГц. Динамический диапазон регистрируемого пропускания в области максимального сигнала не хуже  $10^6$  и спадает к высокочастотному краю диапазона примерно до  $10^3$ . Разрешение спектрометра определяется диапазоном перемещения зеркала линии задержки 3 и составляет не более  $0,1 \text{ см}^{-1}$  (3 ГГц). Фокусировка ТГц импульса на образце обеспечивается использованием пары внеосевых



параболических зеркал с золотым напылением (ОАРМ). Установка находится в вакуумной камере, что позволяет уменьшить влияние атмосферных паров воды, обладающей большим числом узких резонансных линий в ТГц диапазоне, на результаты измерений. Для уменьшения погрешностей при восстановлении, давление в камере понижается до значений около  $10^{-4}$  мбар. В качестве источника и детектора ТГц излучения использованы фотопроводящие антенны 7 Fraunhofer IPM. Возбуждение фототока в антеннах обеспечивается фемтосекундными импульсами волоконного лазера Torptica FemtoFErb 780 с длиной волны излучения 780 нм и частотой следования импульсов 100 МГц.

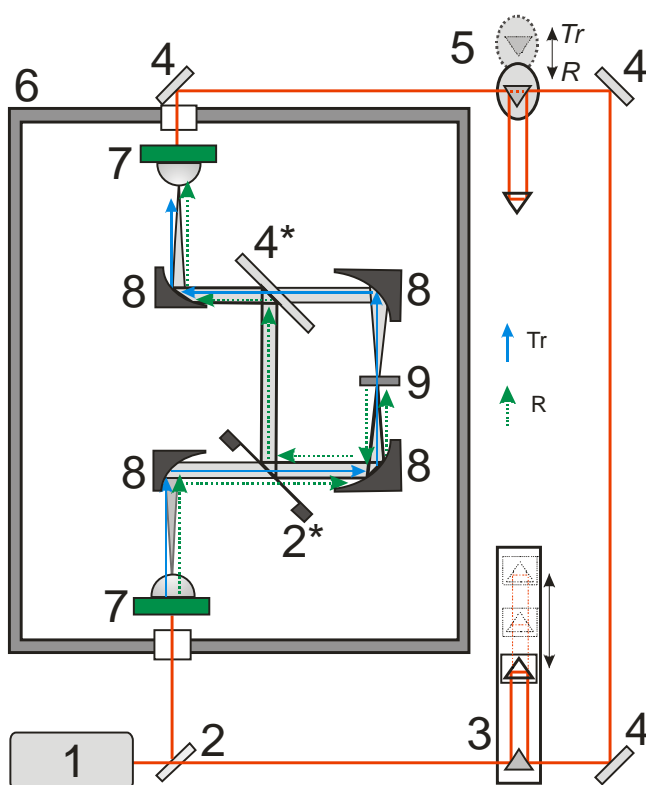


Рисунок 11. Схема использованного ТГц импульсного спектрометра: 1 – фемтосекундный волоконный лазер накачки; 2 – светоделитель; 3 – линия задержки; 4 – зеркало; 5 – компенсатор; 6 – герметичная камера; 7 – фотопроводящая антенна; 8 – внеосевое параболическое зеркало; 9 – образец;



2\* – делитель луча и 4\* – зеркало (устанавливаются в спектрометре при измерении спектров отражения).

В ТГц импульсных спектрометрах обычно используется светоделитель. Исходный фемтосекундный лазерный импульс используется для получения пучка накачки и пробного пучка, направляемых к фотопроводящим антеннам для генерации и детектирования ТГц излучения, соответственно. Импульсы лазерного излучения в пробном пучке проходят механическую линию задержки, что позволяет записывать профиль поля в ТГц импульсе при детектировании, меняя длину оптического пути в линии задержки. Детектирование сигнала происходит при смещении ТГц излучения и оптических пробных импульсов на фотопроводящей антенне-детекторе. В этом случае фототок, пропорциональный амплитуде электрического поля ТГц импульса, является результатом детектирования сигнала. Изменение длины линии задержки позволяет применять ТГц импульсный спектрометр для исследования самых разных объектов на пропускание или отражение, а временное разрешение при детектировании определяется шагом изменения линии задержки. При регистрации сигнала обычно возникают последовательности импульсов, обусловленные многократным переотражением короткого импульса исходного сигнала в слоистых образцах. Для того, чтобы определить учитываемое количество многократных переотражений сигнала во время восстановления диэлектрических характеристик исследуемых образцов, при первоначальной обработке зарегистрированных импульсов используются дополнительные процедуры фильтрации [56].

Использование аподизации во временной области позволяет улучшить динамический диапазон в частотной области, увеличить контрастность для выявления спектральных особенностей образца (полос резонансного поглощения), провести восстановление диэлектрических характеристик в

более широком частотном диапазоне. При этом большое число различных окон позволяет получить дополнительные преимущества, которые могут быть важны в определенных случаях. Наиболее часто встречается использование окон Тьюки, Гаусса, Хамминга, Бартлетта-Ханна, Блэкмана, Бомана, Ханна, Блэкман-Харриса, Чебышева и другие [56].

При выполнении данной работы было использовано окно Тьюки, которое может быть задано следующим образом:

$$H(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi}{Ta} (t - aT/2) \right) \right], & 0 < t \leq \frac{a}{2}, \\ 1, & \frac{a}{2} < t \leq 1 - \frac{a}{2}, \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi}{Ta} (t - T + aT/2) \right) \right], & 1 - \frac{a}{2} < t \leq 1, \end{cases}$$

где  $T$  – размер окна фильтра, обычно в пикосекундах;  $a$  – параметр, определяющий крутизну краев фильтра.

При  $a = 0,0$  окно принимает вид фильтра с единичными весовыми коэффициентами (прямоугольное окно), а при  $a = 1,0$  фильтр имеет вид окна Ханна [57]. Экспериментально установлено, что для анализа сигналов рассматриваемого ТГц импульсного спектрометра оптимальным является значение параметра гладкости краев фильтра  $a = 0,2$  и ширина фильтра, равная  $T = 45,0$  пс. Для удобства применения процедуры фильтрации также был разработан метод автоматического позиционирования оконного фильтра относительно основного импульса в детектируемом ТГц сигнале.

### 3.2 Метод восстановления эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц в терагерцовом диапазоне

Для проведения ТГц импульсной спектроскопии опаловых матриц использовалась схема «на пропускание». В эксперименте регистрируются два сигнала: опорный сигнал и сигнал, прошедший через образец. Опорный сигнал проходит через пустую диафрагму. Сигнал образца регистрируется для плоскопараллельной пластины. Получение математических моделей сигналов осуществляется согласно формулам Френеля для нормального падения излучения S-поляризации на образец [58]:

$$\tilde{R}_{\alpha\beta} = \frac{\tilde{n}_\alpha - \tilde{n}_\beta}{\tilde{n}_\alpha + \tilde{n}_\beta}, \quad 3.2.1$$

$$\tilde{T}_{\alpha\beta} = \frac{2\tilde{n}_\alpha}{\tilde{n}_\alpha + \tilde{n}_\beta}, \quad 3.2.2$$

где  $\tilde{R}_{\alpha\beta}$  – комплексный коэффициент отражения между средами  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\tilde{T}_{\alpha\beta}$  – комплексный коэффициент пропускания между средами  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\tilde{n}_\alpha$  – комплексный коэффициент преломления среды  $\alpha$ ;

и закону Бугера:

$$\tilde{P}_\alpha = \exp\left(-i \frac{\omega}{c_0} \tilde{n}_\alpha z\right), \quad 3.2.3$$

где  $\tilde{P}_\alpha$  – комплексный коэффициент поглощения среды  $\alpha$ ,  $\omega$  – круговая частота,  $c_0$  – скорость распространения электромагнитных волн в вакууме,  $z$  – толщина слоя.

После упрощения математические модели детектируемых сигналов могут быть представлены в виде [58]:

$$\tilde{E}_s = \tilde{E}_0 \tilde{T}_{01} \tilde{T}_{10} \frac{\tilde{P}_1(l_1) 1 - (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2)^N}{\tilde{P}_0(l_1) 1 - \tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2}, \quad 3.2.4$$

$$\tilde{E}_r = \tilde{E}_0,$$

где индекс 0 соответствует пустому пространству; 1 – плоскопараллельной пластине опаловой матрицы; N – число учитываемых внутри образца переотражений ТГц сигнала;  $\tilde{E}_s$  – комплексная амплитуда сигнала, прошедшего через образец;  $\tilde{E}_r$  – комплексная амплитуда опорного сигнала.

Восстановление комплексного показателя преломления, а, следовательно, и комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов осуществляется путем минимизации функционала ошибки:

$$\tilde{n}(\nu) = \underset{\tilde{n}(\nu)}{\operatorname{argmin}}\{\Phi(\nu, \tilde{n}(\nu))\}, \quad 3.2.5$$

где

$$\Phi(\nu, \tilde{n}(\nu)) = \left( \begin{array}{c} |\tilde{H}_{exp}(\nu)| - |\tilde{H}_{th}(\nu, \tilde{n}(\nu))| \\ \left| \varphi(\tilde{H}_{exp}(\nu)) - \varphi(\tilde{H}_{th}(\nu, \tilde{n}(\nu))) \right| \end{array} \right), \quad 3.2.6$$

$\tilde{H}_{exp}(\nu)$  и  $\tilde{H}_{th}(\nu, \tilde{n}(\nu))$  – экспериментальная и теоретическая передаточные функции;  $|\dots|$  и  $\varphi(\dots)$  – операторы модуля и фазы.

Передаточная функция представляет собой отношение спектров сигнала образца и опорного сигнала

$$\tilde{H}_{exp} = \frac{\tilde{E}_{s,exp}}{\tilde{E}_{r,exp}}, \quad 3.2.7$$

где  $\tilde{H}_{exp}$  – экспериментальная передаточная функция;  $\tilde{E}_{s,exp}$  – комплексная амплитуда сигнала, прошедшего через образец, снятого в ходе спектроскопического эксперимента;  $\tilde{E}_{r,exp}$  – комплексная амплитуда опорного сигнала, снятого в ходе спектроскопического эксперимента.

Теоретическая передаточная функция с учетом полученных математических моделей сигналов примет вид:

$$\tilde{H}_{th} = \tilde{T}_{01}\tilde{T}_{10} \frac{\tilde{P}_1(l_1)}{\tilde{P}_0(l_1)} \frac{1 - (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2)^N}{1 - \tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2}, \quad 3.2.8$$

где  $\tilde{H}_{th}$  – теоретическая передаточная функция.

Минимизация полученного функционала ошибки может быть осуществлена различными методами, в том числе при помощи нелинейного метода наименьших квадратов.

Для оценки погрешностей при восстановлении оптических характеристик образцов можно воспользоваться как численным, так и аналитическим подходами. Аналитический подход к оценке погрешностей предполагает линеаризацию теоретической передаточной функции вблизи истинного решения. Воспользовавшись таким подходом, например, можно сопоставить погрешность оценки толщины образца и связанную с ней погрешность восстановления оптических характеристик. Для рассмотренной теоретической передаточной функции:

$$\tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1, l_1 + \delta l) = \tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1 + \tilde{\delta}_n, l_1), \quad 3.2.9$$

$$\frac{\partial \tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1, l_1)}{\partial l_1} \delta l = \frac{\partial \tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1, l_1)}{\partial \tilde{n}_1} \tilde{\delta}_n, \quad 3.2.10$$

где  $\delta l$  – погрешность в определении толщины образца, мм;  $\tilde{\delta}_n$  – неточность восстановления комплексного показателя преломления.

Значения частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1, l_1)}{\partial \tilde{n}_1} = & \\ = & \tilde{H}_{th}(v, \tilde{n}_1, l_1) \\ & \cdot \left[ \left( \frac{\tilde{n}_0(v) - \tilde{n}_1(v)}{\tilde{n}_1(v)(\tilde{n}_0(v) + \tilde{n}_1(v))} - i \frac{2\pi v}{c_0} l_1 \right) \right. \\ & \left. + 2 \left( \frac{2\tilde{n}_0(v)}{(\tilde{n}_0(v) + \tilde{n}_1(v))^2} - i \frac{2\pi v}{c_0} l_1 \right) \cdot W \right], \end{aligned} \quad 3.2.11$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{H}_{th}(\nu, \tilde{n}_1, l_1)}{\partial l_1} &= \\ &= \tilde{H}_{th}(\nu, \tilde{n}_1, l_1) \left[ -i \frac{2\pi\nu}{c_0} \left( (\tilde{n}_1(\nu) - \tilde{n}_0(\nu)) + 2\tilde{n}_1(\nu) \cdot W \right) \right], \end{aligned} \quad 3.2.12$$

$$W = \frac{\sum_{j=1}^{N_1} (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2)^j - N (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2)^N}{1 - (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{10}^2)^N}. \quad 3.2.13$$

Аналитически полученная взаимосвязь между погрешностью определения толщины образца и его восстанавливаемыми оптическими характеристиками обладает осциллирующим характером, что подтверждается при восстановлении данных по результатам измерений, однако, такие осцилляции существуют только при условии, что наблюдаемое число импульсов спутников в сигнале отличается от нуля, при этом, образец не обладает слишком высоким коэффициентом поглощения. В этом случае отсутствует необходимость точного априорного знания толщины образца  $l$ , которая может составлять всего  $\pm 0,1 \dots 0,2$  мм, что на порядок ниже в сравнении с требованиями, предъявляемыми классическими алгоритмами. Уточнение значения толщины происходит программно с использованием знания о периодическом характере ошибки восстановления, для чего используется критерий гладкости показателя преломления, коэффициента поглощения или действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости в виде:

$$R_n(l) = \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} (n_{rec}(\nu, l) - n_{smooth}(\nu, l)) d\nu, \quad 3.2.14$$

где  $R_n(l)$  – критерий гладкости,  $n_{rec}(\nu, l)$  – восстановленный показатель преломления образца,  $n_{smooth}(\nu, l)$  – сглаженный восстановленный показатель преломления образца,  $\nu_{min}$  – минимальная частота исследуемого спектра, Гц,  $\nu_{max}$  – максимальная частота исследуемого спектра, Гц.

Значение толщины, при котором критерий гладкости принимает наименьшее значение, является истинным. Пример уточнения толщины образца приведен на Рис.12.

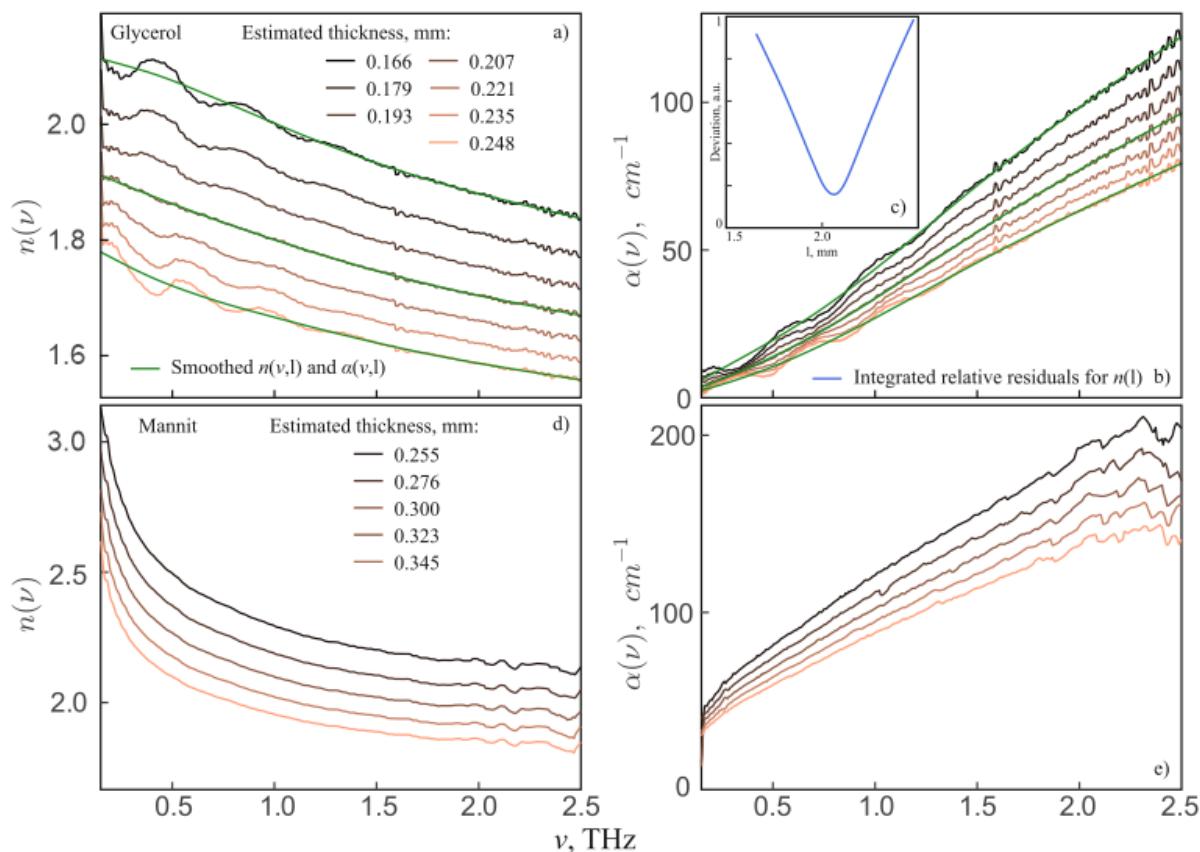


Рисунок 12. Реализация программного уточнения толщины образца на примере ТГц характеристик глицерина (сверху) и маннита (снизу) [58].

Справа представлены спектральные зависимости для показателей преломления, слева – для амплитудных коэффициентов поглощения для разных модельных толщин образца. Маннит представляет собой сильнопоглощающий образец, в котором уточнение толщины провести

НЕВОЗМОЖНО.

### 3.3 Результаты терагерцовой диэлектрической спектроскопии опаловых матриц

С помощью описанного выше метода из сигналов ТГц импульсного спектрометра была восстановлена комплексная диэлектрическая проницаемость (КДП) опаловых матриц из 4 типов глобул для разных температур отжига (Рис.13.). В графиках КДП I типа глобул присутствуют образцы, начиная с температуры отжига 600°C, на всех остальных типах глобул представлены зависимости для температур отжига 200-1500°C. Отображенные на графиках доверительные интервалы соответствуют  $\pm 3\sigma$ , где  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение. Для каждой кривой производилось несколько измерений; спектры были восстановлены путем вышеописанного алгоритма с учетом оптимизации зависимостей по толщине образца.

Чем темнее кривая, тем более высокая температура отжига образца. Видно, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению мнимой части КДП. В действительной части напротив, повышение температуры увеличивает значение проницаемости, также можно отметить, что на низкотемпературных образцах присутствует заметная дисперсия в низкочастотной области спектра. Это связано с наличием связанной воды в глобулах матрицы, которая существенно поглощает падающее ТГц излучение. Межглобулярная пористость уменьшается с отжигом и совсем исчезает на температурах 800-900°C. В высокочастотной области напротив, незначительная дисперсия присутствует для высокотемпературных образцов в действительной части КДП. Это связано с наличием кристаллических фаз в образцах, как было показано на (Рис.7.).



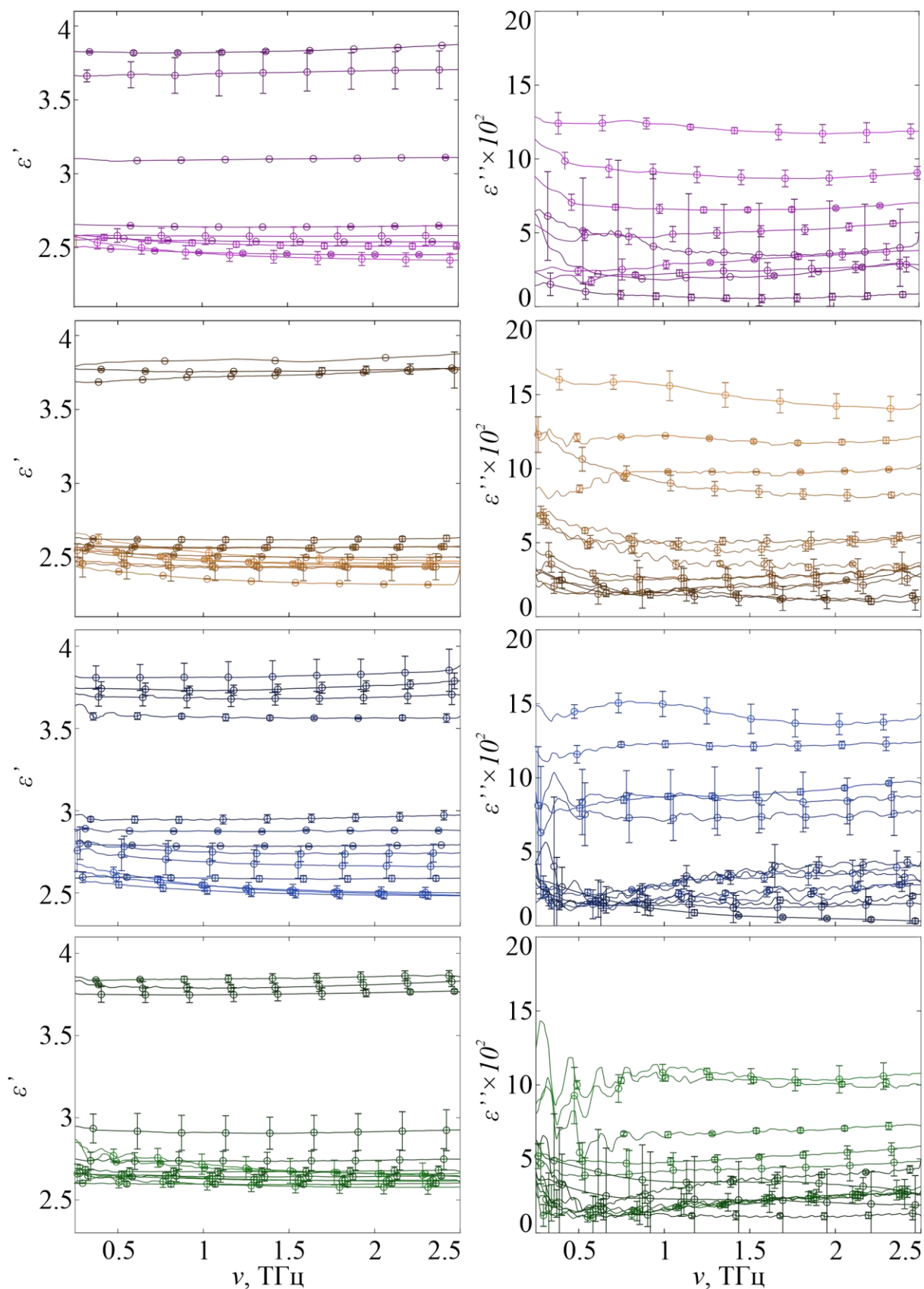


Рисунок 13. Восстановленные спектры действительной (слева) и мнимой (справа) части КДП опаловых матриц для 4 типов глобул. Более темные кривые соответствуют более высоким температурам отжига.

Разделение на «верхнюю» и «нижнюю» части в действительной части КДП связано с наличием двух «плато» в температурных зависимостях пористостей для 4 типов глобул, как показано на Рис.6. Таким образом, «верхняя» часть соответствует беспористому состоянию матрицы или же кристаллическим фазам.

Таким образом можно заключить, что с помощью отжига опаловых матриц можно получить материал для ТГц оптики с перестраиваемыми оптическими и диэлектрическими характеристиками. Видно, что при отжиге действительная часть КДП изменяется с 2.5 до 4. Т.к. поглощение в ТГц области незначительно (мнимая часть КДП менее 0.2 даже для самых сильнопоглощающих образцов) и дисперсия действительной части КДП отсутствует, такой материал удовлетворяет всем критериям эффективного материала для ТГц областей применений.

### 3.4 Инфракрасная Фурье спектроскопия

Спектры отражения в ИК диапазоне были сняты на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS-113v, схема которого приведена на Рис.14.

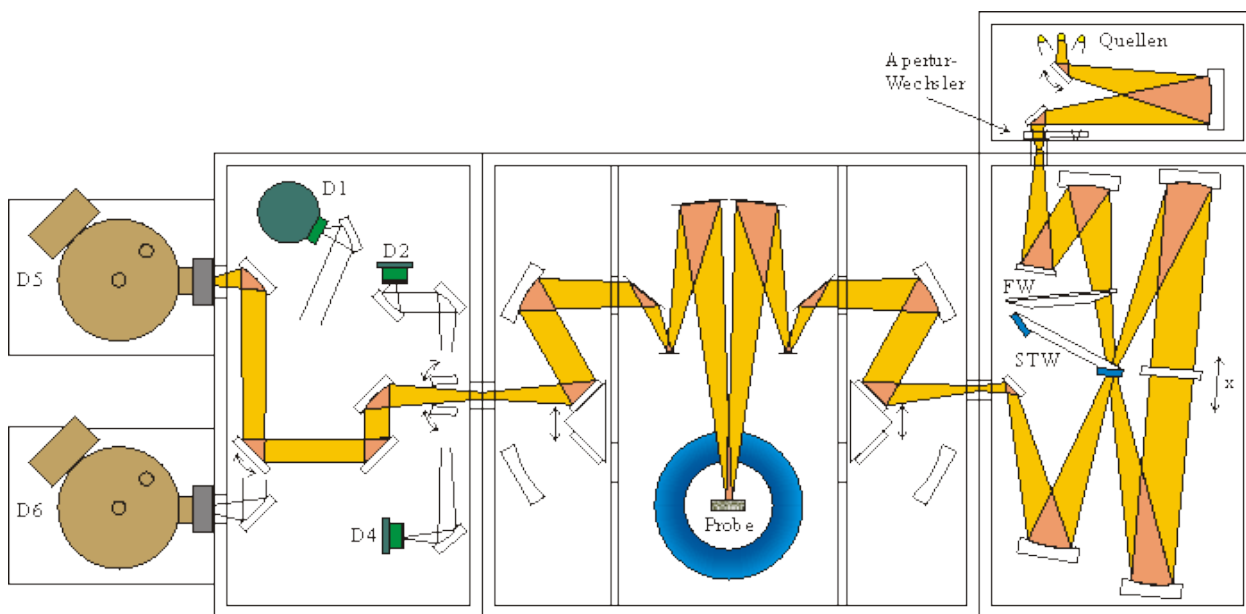


Рисунок 14. Оптическая схема ИК-Фурье спектрометра Bruker IFS-113v для схемы измерения «на пропускание»

Спектры отражения были сняты при угле падения излучения не более  $6^\circ$ . Для измерения референтного спектра отражения использовалось отполированное серебряное зеркало. Спектральное разрешение во всем диапазоне составило  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ . Все измерения были проведены при комнатной температуре при давлении в камере  $\sim 1$  мбар. Спектрометр имеет 3 источника излучения: ртутная лампа в качестве источника дальнего инфракрасного излучения (FIR), глобар в качестве источника среднего инфракрасного диапазона (MIR), вольфрамовая лампа в качестве источника ближнего инфракрасного диапазона (NIR). Для каждого спектра были использованы разные покрытия майларового фильтра (Mylar): Ge/KBr, Si/Ca для MIR и NIR соответственно. Для FIR использовался майлар без покрытия. В качестве

приемника излучения использовался DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) детектор, два кремниевых болометра и один МСТ (Mercury Cadmium Telluride) детектор. Максимальный частотный диапазон такого детектора составляет от 5 до  $8000\text{ см}^{-1}$ , что соответствует частотам 0.15-240 ТГц.

Таблица 2.

Характерные моды резонансного поглощения для аморфного диоксида кремния, тридимита и низкотемпературного кристобалита.

| Аморфный $\text{SiO}_2$ (52) | Тридимит (53)         | Низкот. Кристобалит (53) |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| $480\text{ см}^{-1}$         | $480\text{ см}^{-1}$  | $487\text{ см}^{-1}$     |
| $805\text{ см}^{-1}$         | $536\text{ см}^{-1}$  | $701\text{ см}^{-1}$     |
| $1105\text{ см}^{-1}$        | $791\text{ см}^{-1}$  | $789\text{ см}^{-1}$     |
|                              | $1105\text{ см}^{-1}$ | $1115\text{ см}^{-1}$    |
|                              |                       | $1208\text{ см}^{-1}$    |

Большой массив полученных данных по ИК-спектроскопии опаловых матриц в дальнейшем позволит восстановить комплексные диэлектрические параметры таких композитов во всем широкополосном диапазоне частот с помощью восстановленных ранее ТГц КДП.

Снятые спектры отражения для 4 типов матриц представлены на Рис.15. (I и II типа) и на Рис.16. (III и IV типа). В литературе можно найти ИК-измерения спектров опаловых матриц [59], а также кристаллических фаз, таких как тридимит и кристобалит [60]. В Табл.2. приведены характерные полосы резонансного поглощения для аморфной опаловой матрицы, тридимита и кристобалита.

В высокотемпературных образцах опаловых матриц можно наблюдать ярко выраженный резонанс на частоте  $\sim 300\text{ см}^{-1}$ , который соответствует фазе низкотемпературного кристобалита. Также при переходе от аморфного состояния к кристаллическим фазам характерный для  $\text{SiO}_2$  пик на частоте  $\sim$

480  $\text{cm}^{-1}$  уширяется за счет добавления новых пиков с близкими частотами, максимумы этих пиков соответствуют частотам 500 и 520  $\text{cm}^{-1}$ . Также появляются небольшие максимумы, соответствующие частотам  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ . Аналогичное поведение обнаруживается около характерной частоты для аморфного  $\text{SiO}_2$  в 1105  $\text{cm}^{-1}$ . При появлении кристаллических фаз в образцах появляются максимумы на частотах  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Дальнейших анализ этих спектров должен включать в себя моделирование экспериментальных кривых теоретическими функциями для резонансов и связанных мод в веществе. Полученные таким образом данные дадут полное представление об кинетике прохождения процессов структурных превращений в опаловых матрицах при увеличении температуры отжига с опорой на литературные данные.

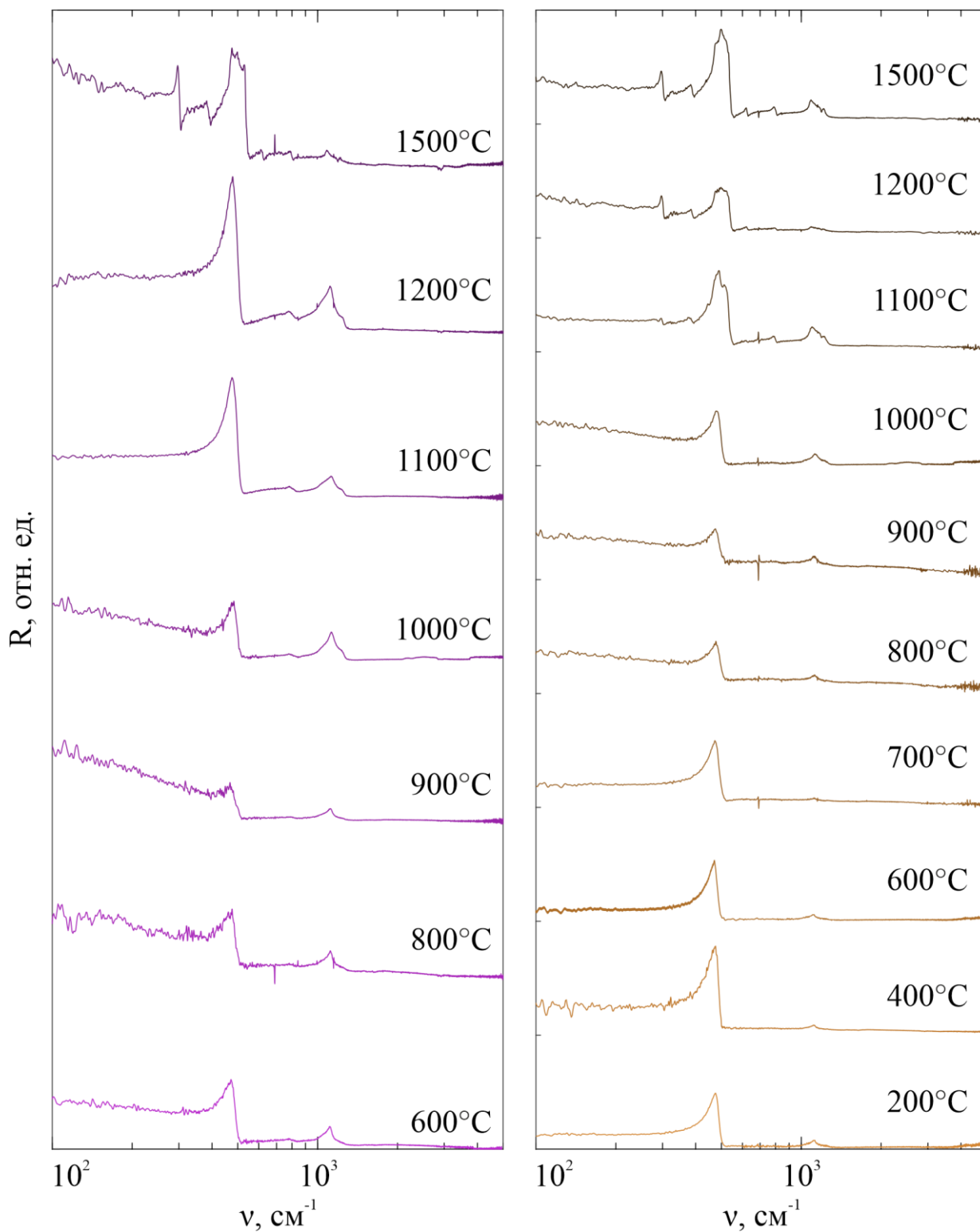


Рисунок 15. Коэффициент отражения для опаловых матриц из глобул I (слева) и II (справа) типов для разных температур отжига.

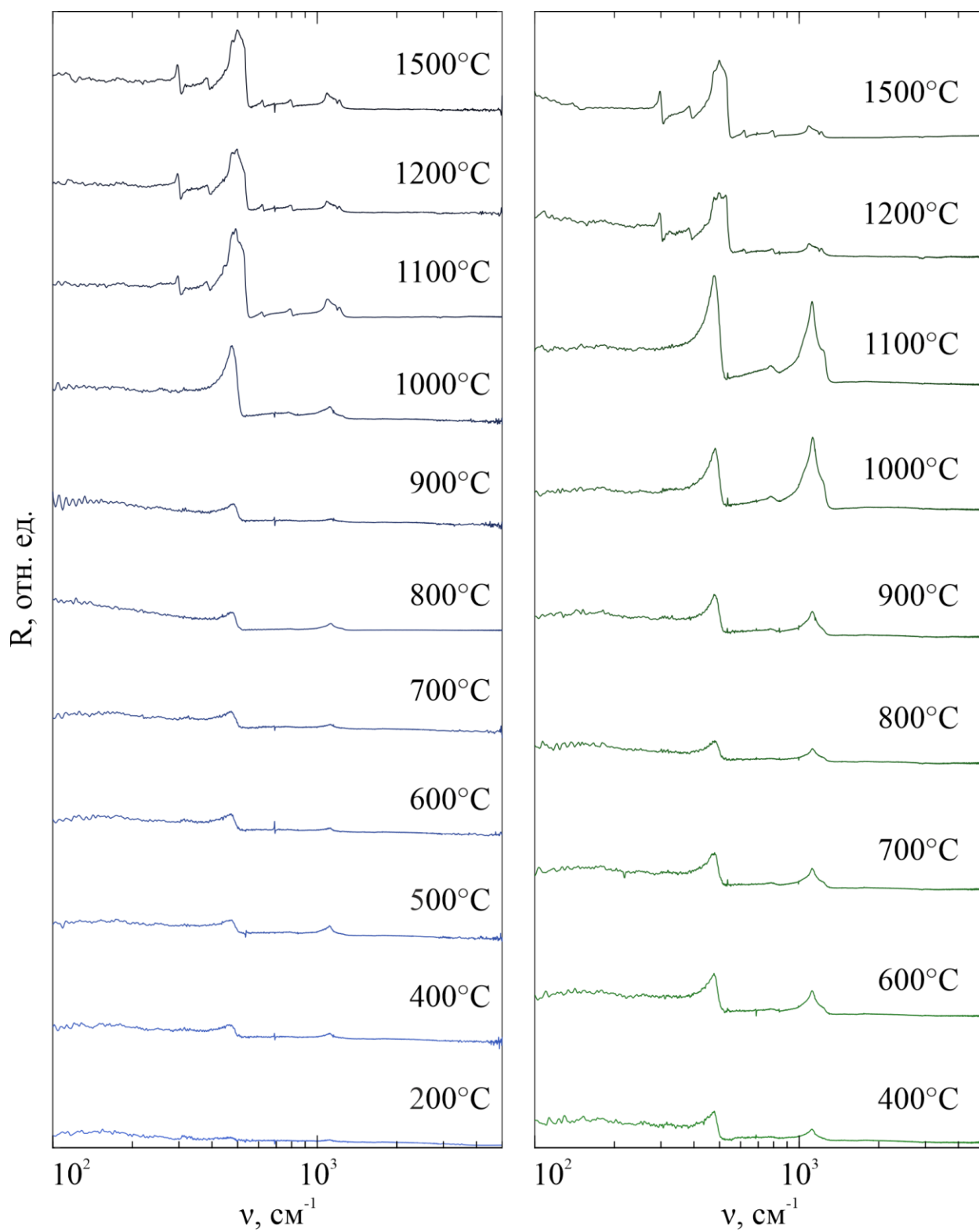


Рисунок 16. Коэффициент отражения для опаловых из глобул III (слева) и IV (справа) типов для разных температур отжига.

### 3.5 Построение аналитической модели эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц в терагерцовом диапазоне

Для моделирования зависимости эффективного диэлектрического отклика опаловых матриц от температуры отжига была использована теория эффективной среды [61]. Из многих моделей в этой теории была выбрана модель Бруггемана из-за изотропии исследуемых образцов. В этой модели образец представляется как несколько объемных долей различных фаз, у каждой из которых есть свои диэлектрические характеристики. Для упрощения модели разбиение было произведено на 2 фазы (см. Рис.17.) – пустоты внутри матрицы и глобул с КДП  $\epsilon_{vac} = 1 - 0i$  и наиболее плотного состояния матрицы (при температуре отжига  $1500^\circ\text{C}$ ) с КДП  $\epsilon_{SiO_2}$ , полученной экспериментально.

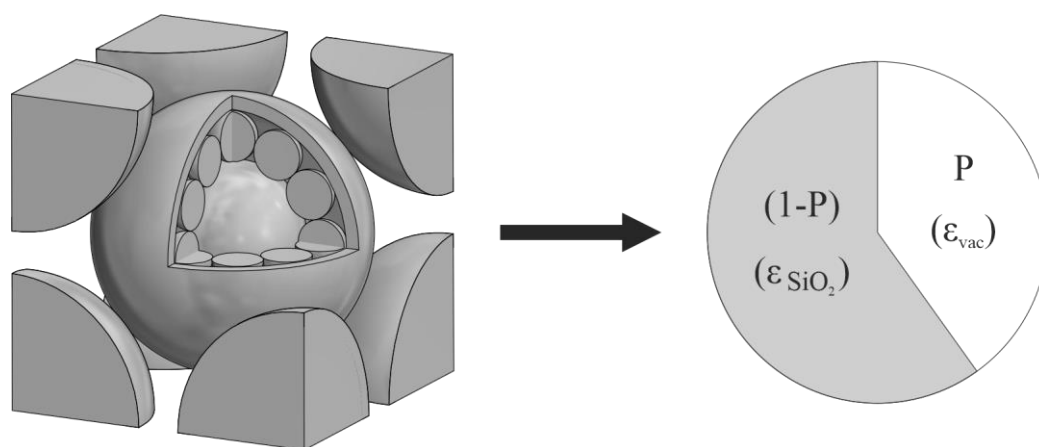


Рисунок 17. Представление опаловой матрицы в виде объемных долей составляющих компонентов: пустоты в порах и диоксида кремния.

Несмотря на то, что в опаловой матрице присутствует два типа пор – внутриглобульные и межглобульные, в рамках данной задачи эти две системы пор равнозначны и их можно объединить в общую пористость, температурная зависимость которой была получена ранее и представлена на Рис.6.



Таким образом, уравнение Бруггемана для температурных зависимостей КДП опаловых матриц имеет вид:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{SiO_2} - \tilde{\epsilon}(T)}{\tilde{\epsilon}_{SiO_2} + 2\tilde{\epsilon}(T)} \cdot (1 - P(T)) + \frac{\tilde{\epsilon}_{vac} - \tilde{\epsilon}(T)}{\tilde{\epsilon}_{vac} + 2\tilde{\epsilon}(T)} \cdot P(T) = 0, \quad 3.5.1$$

где  $\tilde{\epsilon}(T)$  – искомая эффективная КДП опаловой матрицы,  $P(T)$  – объемная доля пор в матрице.

Решение данного уравнения в сравнении с экспериментально полученными КДП опаловых матриц на частоте 1 ТГц представлено на Рис.18. Справа показаны результаты для действительной части КДП, слева – для мнимой.

Сильное расхождение с теоретической моделью, особенно в мнимой части КДП, наблюдается в диапазоне температур до 800-900°C. Подобное различие объясняется наличием связанной воды внутри глобул. С исчезновением внутриглобульной пористости на температурах 800-900°C это различие уходит; также видно, что чем больше у самой глобулы внутренняя пористость (уменьшение от I типа к IV), тем сильнее это различие. В данной модели, кроме связанной воды также не были учтены кристаллические фазы, что может влиять на несовпадение экспериментальных и расчетных значений на высокотемпературных значениях.

Особый интерес вызывает образец I типа глобул, отожженный при 1100°C в течении 24 часов (Рис.10.). При измерении пористости такого образца методом гидростатического взвешивания невозможно определить скрытую пористость из-за того, что пикнометрическая жидкость не может зайти в поры, поэтому на Рис.6. показано, что пористость такого образца составляет 0%. Таким образом, модель Бруггемана можно дополнить не только кристаллическими фазами и связанной водой, но еще и скрытой пористостью, которая может быть найдена с помощью других методов гидростатического взвешивания.

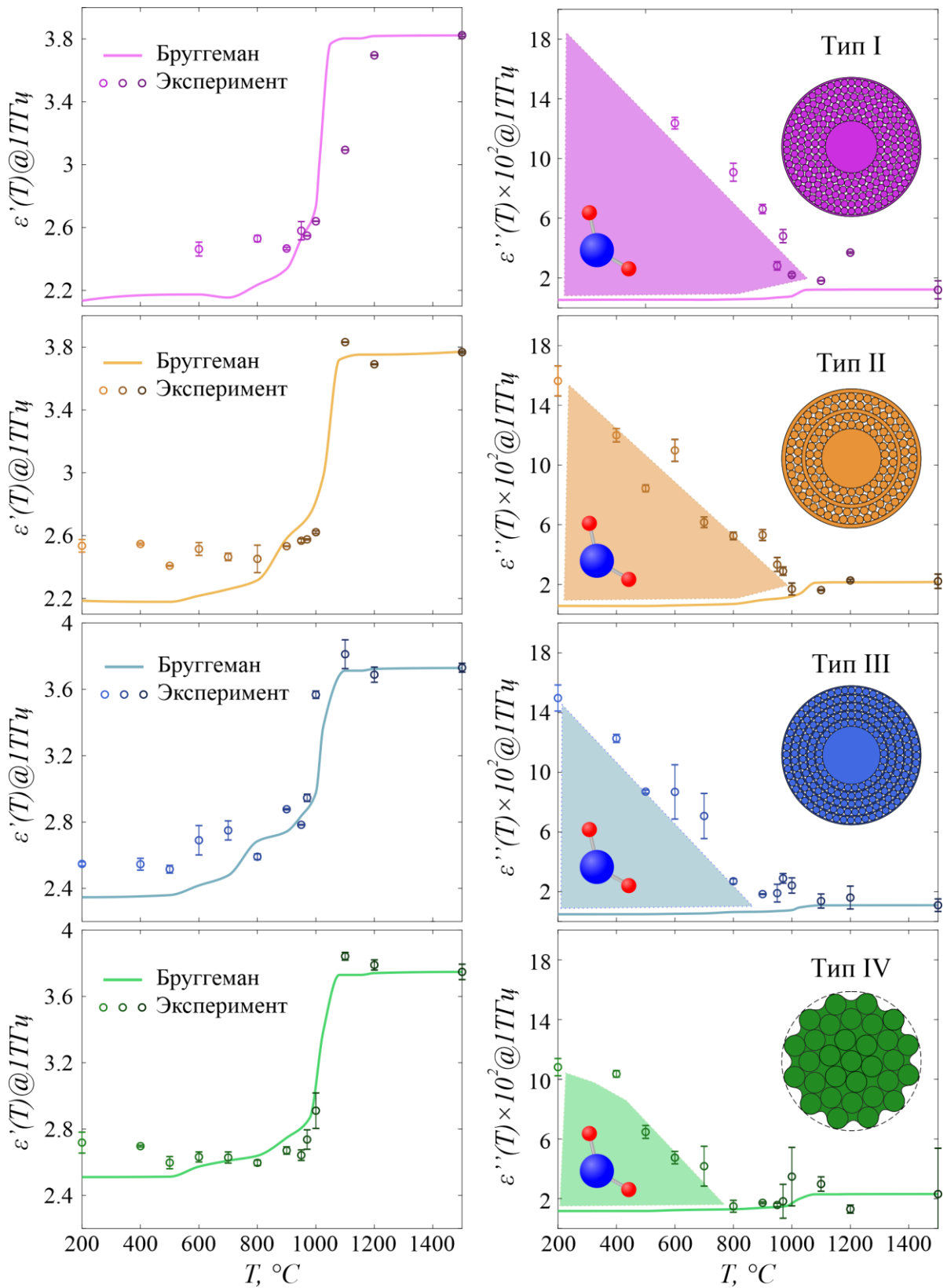


Рисунок 18. Сравнение моделирования КДП опаловых матриц с результатами эксперимента. Линией показана модельная зависимость, точками – эксперимент. Указанные доверительные интервалы соответствуют  $\pm 3\sigma$ , где  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение.

### 3.6 Выводы по главе

С помощью ТГц импульсной спектроскопии были восстановлены КДП опаловых матриц из 4 типов глобул, отожденных в диапазоне температур 200-1500°C. Показано, что действительная часть диэлектрической проницаемости изменяется от 2.5 до 4, в то время как сами образцы обладают низким поглощением (до значения мнимой части КДП в 0.2) и не обладают существенной дисперсией.

С помощью уравнения Бруггемана было проведено моделирование эффективных оптических свойств опаловых матриц в зависимости о температуры отжига. Показано, что эффективные оптические свойства таких структур могут быть предсказуемо заданы в зависимости от режима термообработки.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии получены спектры отражения опаловых матриц для температур отжига 200-1500°C. В дальнейшем эти данные будут использованы для восстановления КДП опаловых матриц в широком спектральном диапазоне без использования уравнений Крамерса-Кронига путем подгонки параметров под восстановленные КДП в ТГц области частот. Дальнейший анализ параметров резонансных кривых для каждого максимума на экспериментальном спектре позволит пролить свет на прохождение диффузных процессов и изменения структуры в опаловых матрицах, полученных разными методами синтеза при повышении температуры отжига.

## Глава 4. Элементы терагерцовой оптики на основе опаловых матриц

### 4.1 Материалы терагерцовой оптики

Терагерцовая (ТГц) область электромагнитного излучения располагается в диапазоне частот между инфракрасным и микроволновым диапазонами и занимает от 0.1 до 10 ТГц. На протяжении последних десятилетий ТГц технологии зарекомендовали себя в решении многих актуальных проблем прикладной и теоретической физики с выходом на различные фундаментальные и практические приложения [54]. ТГц излучение нашло свое применение в решении задач контроля безопасности [62], фармакологии [63], и астрофизики [64], [65], физики конденсированного состояния [66-68], биологии и медицины [69-72] и многих других областей науки и техники [73], [74]. Несмотря на большой прогресс и перспективы, дальнейшее развитие ТГц технологий тормозится недостатком ТГц материалов для синтеза и оптимизации ТГц систем. В настоящее время существует лишь ограниченное количество полимеров и кристаллических материалов, подходящих для применения в ТГц диапазоне. Такие материалы обычно выбираются из-за их небольшой или умеренной дисперсии групповых скоростей и низкого поглощения электромагнитных волн [75-79].

Среди полимеров, используемых в ТГц системах можно выделить высокоплотный полиэтилен (HDPE), политетрафлуороэтилен (PTFE/Teflon), полиметилпентен (PMP/TPX), биаксиально-ориентированный полиэтилен терефталат (BoPET/Mylar), и цикло-лефин полимер (COP/Zeonor). ТГц компоненты со сложной формой оптических поверхностей могут быть получены механической обработкой полимеров, а также путем вытягивания, литья под давлением и 3D печати [80-85]. Однако полимеры, как правило, не обладают химической стойкостью и термостойкостью, а также имеют низкие значения коэффициентов преломления, что усложняет синтез и оптимизацию оптических систем на их основе.

Среди кристаллических ТГц материалов стоит выделить монокристаллы высокоомного кремния, полученные методом зонной плавки (HRFZ-Si), кристаллический кварц, сапфир и алмазы, выращенные CVD-методом. Технологические сложности получения и обработки кристаллических материалов, а также дороговизна оборудования для их синтеза существенно увеличивает стоимость самих кристаллических материалов и изготовленных из них элементов ТГц оптики.

В работах [84-86] в качестве альтернативы традиционным материалам ТГц оптики продемонстрирована перспектива использования пористых сред для разработки и усовершенствования оптических элементов ТГц диапазона. Пространственно изменяемая субволновая пористость и аддитивные технологии были использованы для разработки оптических компонентов ТГц диапазона, таких как линзы и фазовые пластины. Этот подход открывает новые возможности в управлении ТГц характеристиками за счет контролируемого изменения пористости, но требует использование 3D-принтеров с высоким разрешением, для которых, как правило, характерно отсутствие материалов с низкими потерями в ТГц диапазоне, совместимых с аддитивным производством.

## 4.2 Опаловые матрицы как новый материал терагерцовой оптики с управляемыми оптическими свойствами

В настоящей работе предлагается в качестве нового перспективного материала ТГц оптики использовать хорошо изученные искусственные пористые опаловые матрицы и композиты на их основе, которые синтезируются путем осаждения коллоидной суспензии аморфных глобул  $\text{SiO}_2$  с последующим отжигом при температурах 200–1500°C [41], [87]. Пористость в исходных структурах может достигать 50% по объему в зависимости от условий синтеза, а дальнейший отжиг может уменьшать пористость вплоть до ее исчезновения, что позволяет контролируемым образом в широком диапазоне изменять оптические свойства. Для исследуемых нами опаловых матриц диаметр глобул составляет 300 нм, что на 3 порядка меньше характерной длины волны ТГц излучения (1 ТГц  $\sim$  0.3 мм). Благодаря этому можно игнорировать структурные неоднородности, принять, что рассеяние является Релеевским, и перейти от сложных структурно-зависимых к эффективным оптическим свойствам.

Рис.19. демонстрирует изменение действительной части показателя преломления  $n$  и амплитудный коэффициент поглощения  $\alpha$  для опаловых матриц различного типа в зависимости от температуры отжига.

Здесь комплексный показатель преломления представлен в виде:

$$\tilde{n} = n' - in'' = n - i \frac{c_0}{2\pi\nu} \alpha, \quad 4.2.1$$

где  $n$  – действительная часть показателя преломления,  $\alpha$  – амплитудный коэффициент поглощения,  $c_0$  – скорость света в вакууме,  $\nu$  – частота.

Показано, что при помощи отжига можно изменять оптические характеристики опаловых матриц в широком диапазоне. Так показатель преломления изменяется от 1.6 до 1.95, при небольших амплитудных коэффициентах поглощения (на частоте 1 ТГц при увеличении температуры

отжига амплитудный коэффициент поглощения уменьшается с 10 до 1 см<sup>-1</sup>). Стоит отметить, что наибольший интерес вызывают образцы с температурами отжига выше 800°C, т.к. в этих образцах практически отсутствует связанная вода, которая сильно влияет на эффективное поглощение в образце и на дисперсию в низкочастотной части спектра. Небольшая дисперсия в высокочастотной области для высокотемпературных образцов объясняется наличием резонансов в дальнем ИК диапазоне, т.к. в таких образцах присутствуют кристаллические фазы, а не аморфный диоксид кремния.

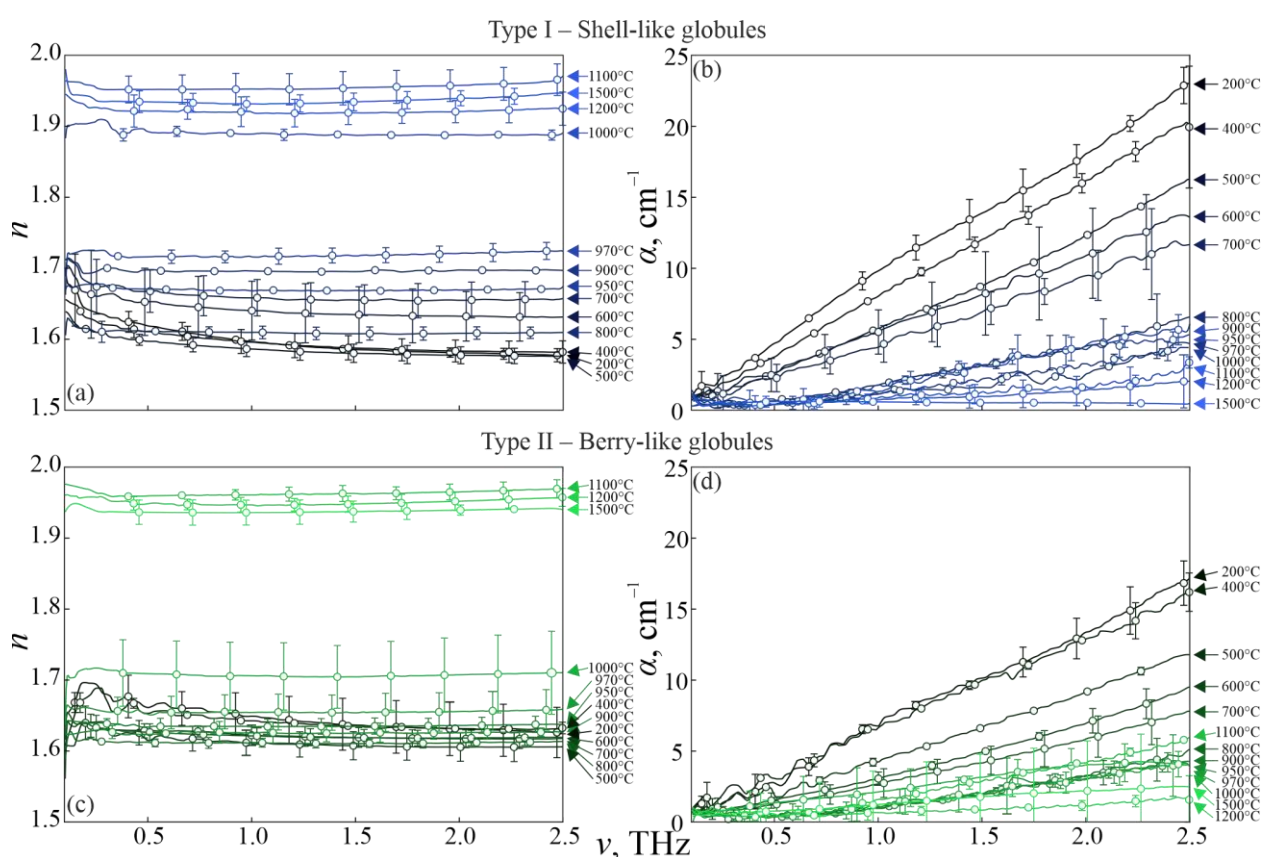


Рисунок 19. ТГц показатель преломления  $n$  и амплитудный коэффициент поглощения  $\alpha$  образцов опаловых матриц для разных температур отжига [41]. «Shell-like globules» представляют собой глобулы III типа данной работы, а «Berry-like globules» – IV типа. Планки погрешностей соответствуют интервалу  $\pm 3\sigma$ .

Также важным является возможность простого моделирования оптических свойств таких структур в зависимости от температуры отжига. Используя модель Бруггемана, описанную в 3.5, были получены результаты, показанные на Рис.20.

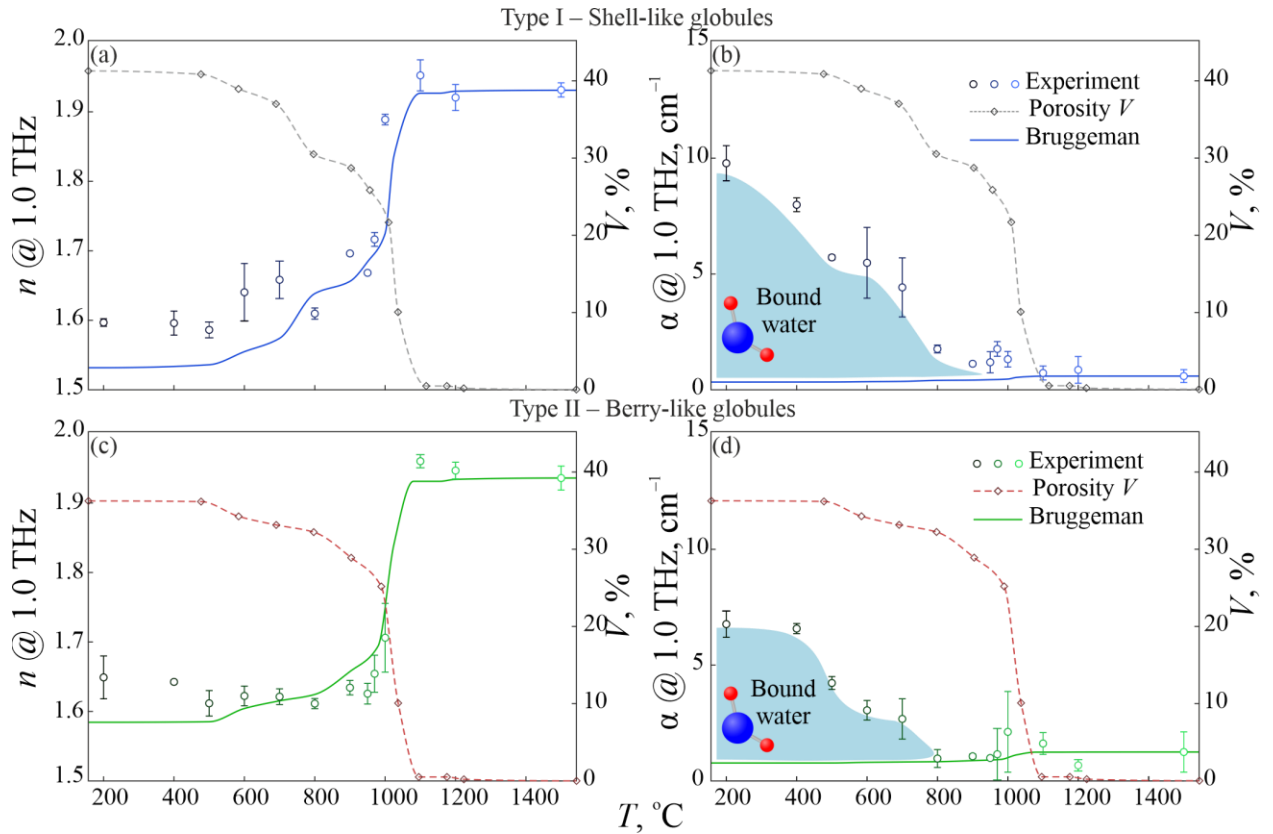


Рисунок 20. Измеренная пористость  $V$  (пунктиром), экспериментально полученный показатель преломления  $n$  и амплитудный коэффициент поглощения  $\alpha$  (кружочками) на частоте 1 ТГц в сравнении с моделью Бруггемана для опаловых матриц [41]. «Shell-like globules» представляют собой глобулы III типа, а «Berry-like globules» – IV типа. Планки погрешностей соответствуют интервалу  $\pm 3\sigma$ .



## 4.3 Методы получения оптических элементов на основе опаловых матриц

### 4.3.1 Механическая обработка объемных образцов

Как было показано в [41], [87], материал на основе опаловых матриц из аморфного диоксида кремния позволяет формировать оптические компоненты с помощью механической обработки.

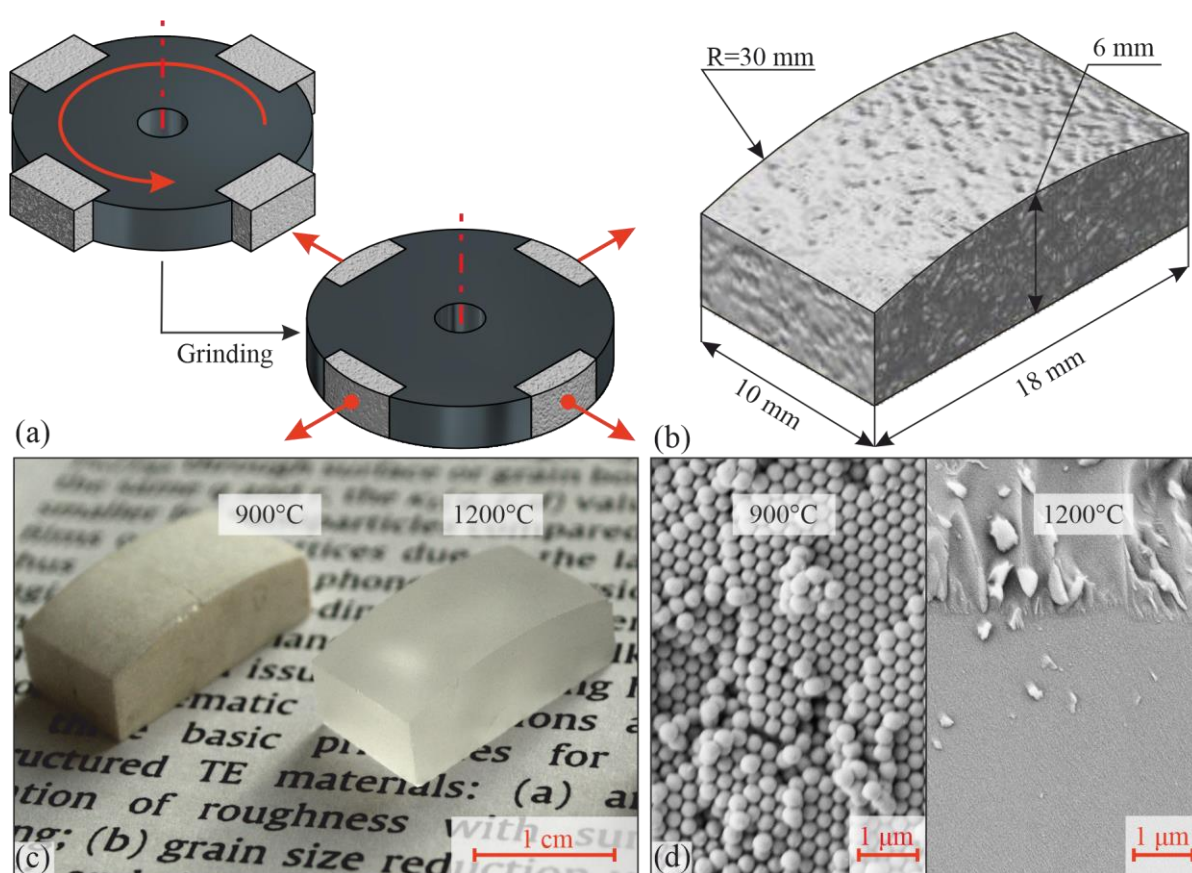


Рисунок 21. Процесс изготовления плоскоцилиндрических линз из отожженных опаловых матриц [87]. (a) – механическая обработка объемных образцов; (b) – линейные размеры изготовленных линз; (c), (d) – фотография и СЭМ-изображения изготовленных линз.

Для демонстрации были изготовлены плоскопараллельные цилиндрические линзы. Объемные опаловые матрицы, отожженные при температурах 900°C и 1200°C были обработаны механически до параллелограммов. Далее эти образцы были закреплены во вращающийся держатель с помощью клея, как показано на Рис.21(а). При вращении шлифовальный круг медленно приближался к поверхности держателя до достижения нужной формы цилиндрической поверхности, которая определялась цилиндрической поверхностью держателя.

Изготовленные линзы с толщиной по оси линз 6 мм, длиной 18 мм, шириной 10 мм и радиусом скругления 30 мм показаны на Рис.21(с). Оба образца представляют собой аморфный диоксид кремния, несмотря на это при отжиге в 1200°C линза стала оптически прозрачной, т.к. пористость такой структуры равна нулю, а образец, отожженный при 900°C обладал пористостью ~ 30%, что отображено на СЭМ-изображениях на Рис.21(d). Большая разница в пористости при такой термообработке согласуется с результатами из [41] и приводит к различным оптическим свойствам:  $n_{900^\circ\text{C}} = 1.65$ ,  $n_{1200^\circ\text{C}} = 1.97$  на частоте 0.55 ТГц.

Для экспериментального исследования преобразования ТГц поля линзами использовалась установка ТГц имиджинга, описанная в работах [87], [88]. Генерация излучения на частоте 0.55 ТГц осуществлялась при помощи лампы обратной волны, выходной пучок «очищался» от боковых лепестков индикатриссы излучения источника с помощью телескопической системы линз из ТРХ и металлической диафрагмы в её фокусах. Вся оптическая система генерировала гауссов пучок диаметром ~ 22 мм, который падал на исследуемую опаловую линзу. Разные показатели преломления материалов исследуемых линз привели к тому, что у них были различные фокальные расстояния, теоретические значения которых могут быть найдены, основываясь на результатах ТГц импульсной спектроскопии, следующим образом:

$$f = \frac{R}{n - 1}, \quad 4.3.1.1$$

где  $R$  – радиус кривизны линзы,  $n$  – показатель преломления материала линзы на частоте 0.55 ТГц (получен экспериментально).

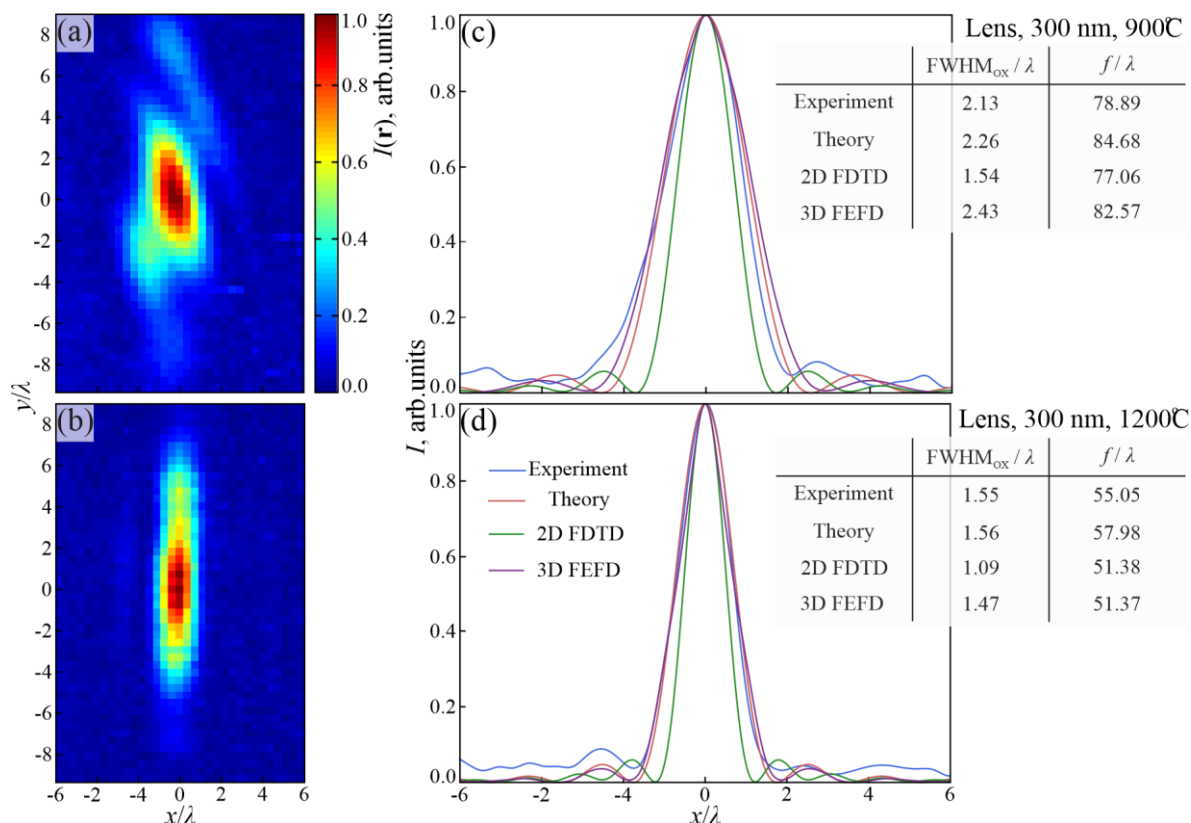


Рисунок 22. Сравнение экспериментального распределения интенсивности ТГц поля от исследуемых опаловых линз с разными методами моделирования [87]. (a), (b) – экспериментально снятые картины распределения ТГц поля в фокальных плоскостях линз 900°C и 1200°C соответственно; (c), (d) – сечение экспериментального рассеяния в плоскости  $y = 0$  и теоретические кривые для пятна рассеяния, полученные разными методами моделирования.

Так для линзы, отожженной при 900°C фокусное расстояние составило 43 мм, в то время как для 1200°C – 30 мм. Полученные экспериментально

картины рассеяния ТГц излучения в сечении можно сравнить с результатами 2D и 3D численного моделирования методами FDTD и FEFD [87], как показано на Рис.22.

Теоретическая геометрия пятна рассеяния в фокальной плоскости линзы может быть найдена с помощью скалярной теории дифракции [89]:

$$I(x) \sim \frac{\sin^2\left(\frac{R}{f\lambda}x\right)}{\left(\frac{R}{f\lambda}x\right)^2}, \quad 4.3.1.2$$

где  $f$  – фокальное расстояние линзы,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Видно хорошее согласование теоретического моделирования с экспериментальными данными. Перекос изображения, который сильнее заметен для 900°С линзы, объясняется искажением падающего пучка на линзу.

### 4.3.2 Метод прямой седиментации коллоидной суспензии в форму

В качестве альтернативного подхода к изготовлению оптических компонентов ТГц диапазона можно рассмотреть прямое осаждение водной коллоидной суспензии в форму с геометрией, обратной желаемой форме оптического элемента. Чтобы продемонстрировать универсальность этого метода, мы изготовили аксикон для генерации пучков Бесселя [90], который имеет коническую оптическую поверхность, сформированную без использования механической обработки. В частности, использовалась седиментация наночастиц диаметром 600 нм в полую коническую форму. Форма была изготовлена из объемного куса полиметилметакрилата (ПММА) на токарном станке; она имеет внутренний диаметр 30 мм, толщину по оси 10 мм и угол при вершине  $160^\circ$ . Вершина формы и, таким образом, оптическая поверхность аксикона слегка закруглена, но это существенно не повлияет на качество распределения выходного пучка [91]. В процессе седиментации форму помещали в трубку высотой 7,5 см, заполненную водной суспензией наночастиц  $\text{SiO}_2$ , Рис.23(а). Концентрация суспензии составила 10% (по объему), в результате чего толщина аксикона составила 7,5 мм. После осаждения аксикон извлекали из формы, сушили, а затем отжигали при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. При высыхании осадок усаживается незначительно; в то время как при отжиге линейная усадка составила  $\approx 14\%$ . Стоит отметить, что на этих этапах изготовления не наблюдалось трещин или других механических повреждений оптического элемента. Наконец, после сушки и отжига, небольшой мениск на плоской поверхности был удален с помощью полировки. Получившийся аксикон имел диаметр 26.58 мм и угол при вершине  $160^\circ$ .

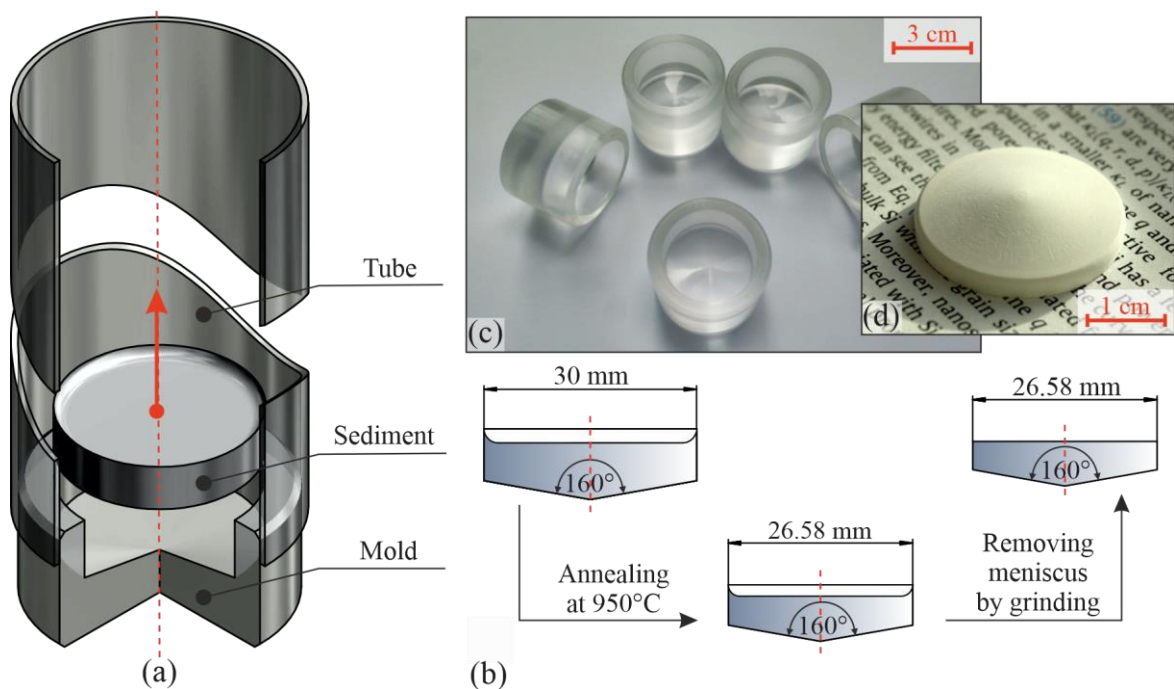


Рисунок 23. Процесс изготовления аксикона путем седиментации коллоидной суспензии в форму [87]; (a) – схема установки седиментации, которая представляет собой форму и трубку; (b) – схема пост-обработки осажденного аксикона, которая включает в себя отжиг при определенной температуре, для получения нужных ТГц оптических свойств, и механическим удалением менисков на плоской поверхности; (c), (d) – фотографии изготовленных форм и полученного таким методом аксикона, соответственно.

В эксперименте по формированию пучка Бесселя с помощью изготовленного аксикона на установке ТГц имиджинга, описанной главой ранее, генерация пучка Бесселя начиналась на расстоянии 15-20 мм от задней поверхности аксикона и дистанция коллимации пучка Бесселя составляла 55-65 мм. Результаты сравнения эксперимента и теоретического моделирования приведены на Рис.24. Экспериментальное сечение рассеяния сравнивается с теоретическим моделированием, которое может быть описано следующим образом [92]:

$$I(x) \sim J_0^2 \frac{2\pi \sin(\beta)}{\lambda} r, \quad 4.3.2.1$$

где  $r$  – радиус на плоскости изображений,  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка,  $\beta$  – численная апертура аксикона, которая удовлетворяет условию:

$$n \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right) = \cos\left(\beta - \frac{\gamma}{2}\right), \quad 4.3.2.2$$

где  $\gamma$  – угол аксикона.

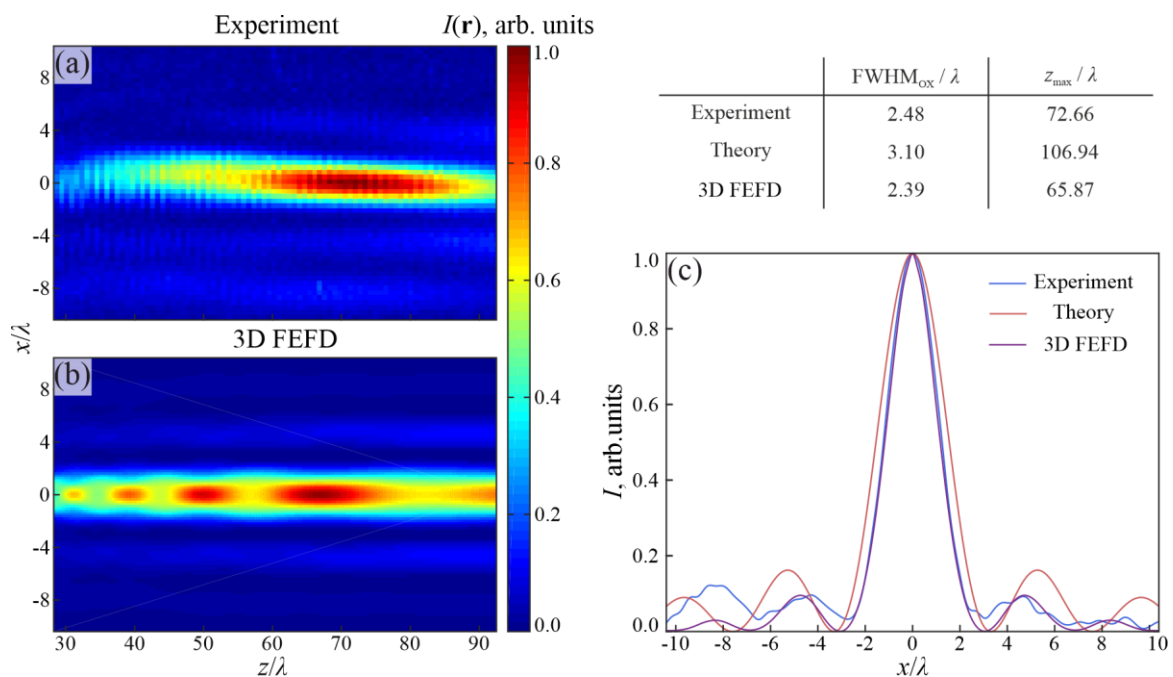


Рисунок 24. Сравнение экспериментального распределения интенсивности ТГц поля от исследуемого аксикона с разными методами моделирования [87]; a,b – распределение ТГц поля от аксикона, снятое экспериментально и смоделированное методом 3D FEFD соответственно; c – сечение экспериментального рассеяния в плоскости  $z = 72$  мм и теоретические кривые для пучка Бесселя, полученные разными методами моделирования.

Расхождение теоретической и экспериментальной картин заключается в продольной осцилляции интенсивности пучка Бесселя в моделировании. Причиной этому может быть дифракция ТГц пучка на апертуре аксикона в

моделировании, также как и продольные осцилляции внутри аксикона, которые рассмотрены в [93]. В тоже время этих осцилляций не видно в эксперименте, что может быть связано с недостаточным качеством ТГц пучка, испускаемого аксиконом.



#### 4.4 Выводы по главе

Показано, что опаловые матрицы являются новым материалом ТГц оптики с возможностью изменения оптических свойств в широком диапазоне, т.к. исследуемые материалы обладают низким поглощением излучения и малой дисперсией. С помощью отжига можно изменять показатель преломления опаловых матриц от 1.6 до 1.95. Наиболее интересным является диапазон температур отжига 900-1200°C по двум причинам:

1. до температуры 800-900°C (зависит от условий синтеза) существует внутриглобулярная пористость, в которой присутствует связанная вода, которую опаловая матрица адсорбирует из атмосферы. Связанная вода повышает поглощение ТГц излучения.

2. в диапазоне температур 1000-1200°C происходит наиболее интенсивное изменение пористости всей матрицы, связанное с уменьшением пор между глобулами, которое приводит к наибольшему изменению в эффективном показателе преломления.

Тем не менее превышать температуру перехода к стеклообразному состоянию в рамках подхода к изменению показателя преломления опаловой матрицы путем отжига не является оптимальным из-за наличия кристаллических фаз в высокотемпературных образцах. Температура такого перехода также зависит от условий синтеза, что должно быть учтено при разработке технологического процесса при дальнейшем развитии ТГц опаловых материалов.

Показано, что опаловые матрицы позволяют изготавливать ТГц компоненты механически. Разработан свой способ формирования рабочих оптических поверхностей путем седиментации коллоидной суспензии в заранее подготовленную форму. Этот метод позволяет формировать сложные оптические поверхности, которые сложно или же вообще невозможно получить механически, например, дифракционные решетки или фазовые транспаранты.

Важным фактором для технологических применений данного материала является возможность простого моделирования эффективных оптических свойств при заданной температуре и времени отжига матрицы.

## ВЫВОДЫ

Исследованы опаловые матрицы, полученные золь-гель методом из 4 различных типов глобул. Получены три типа глобул с помощью метода Штобера-Финка-Бона гомогенного гидролиза TEOS, четвертый тип был получен с помощью метода Йоккой гетерогенного гидролиза TEOS. Матрицы были отожжены при температуре 150°C для удаления связанной воды из пор матриц. Далее матрицы были отожжены в диапазоне 200-1500°C в течении 24 часов. Структурные свойства опаловых матриц исследованы на сканирующем электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре. Было показано, что структурные изменения происходят по-разному в зависимости от условий синтеза. В частности, схлопывание пор в матрице происходит при разных температурах, так же, как и переход из аморфного в кристаллические состояния. Фазовый состав при повышении температуры отжига также изменяется по-разному, но в итоге все образцы перешли в низкотемпературный кристобалит.

С помощью ТГц импульсного спектрометра восстановлены КДП образцов опаловых матриц из 4 типов глобул для всех температур отжига. Показано, что схлопывание пор приводит к изменению в действительной части КДП с 2.5 до 4, в то время как мнимая часть не превышает 0.2. Также спектры действительной части КДП образцов опаловых матриц не обладают существенной дисперсией. Эти условия являются ключевыми для использования опаловых матриц в качестве материала для применений ТГц оптики.

С помощью теории эффективной среды было показано, что эффективные оптические свойства опаловых матриц могут быть качественно промоделированы в зависимости от режима термообработки. В данной модели использовалось уравнение Бругемана с учетом наличия двух фаз в образце: наиболее более плотного образца в серии (отожженного при температуре

1500°C), и пустого пространства. Расхождения с теорией объясняются наличием связанной воды, которая не была учтена моделью, как и кристаллические фазы в высокотемпературных образцах.

Показано, что элементы ТГц оптики из исследуемого материала предсказуемо и эффективно преобразуют ТГц пучок. В частности, ТГц плоскоцилиндрические линзы были изготовлены механической обработкой образцов, отожженных при разных температурах, что привело к разнице в показателе преломления линз и, как следствие, в длине задних фокальных отрезков линз. Экспериментальное исследование на установке ТГц имиджинга изготовленных линз показало хорошее согласование с несколькими методами FDTD моделирования прохождения ТГц излучения через компонент.

Был исследован новый метод формирования оптических поверхностей ТГц компонент из опаловых матриц путем седиментации коллоидной суспензии сферических частиц диоксида кремния на заранее подготовленную поверхность, которая является обратной к необходимой оптической поверхности. Получен аксикон, который также был исследован на установке ТГц имиджинга и показал хорошее согласование с теорией.

## Список литературы

- 1) V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, and G.A. Emelchenko. Colloidal Particles of Silicon Dioxide for the Formation of Opal-Like Structures // *Physics of the Solid State*. – 2010. – v.6 - pp. 1135-1139.
- 2) S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinskiy, E.V. Charnaya, A.S. Bugaev, and M.I. Samoylovich. Dielectric studies of ferroelectric NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> nanoparticles embedded into porous matrices // *Ferroelectrics*. – 2016. – v.493 - № 1 - pp. 85-92.
- 3) V.S. Gorelik, A.D. Kudryavtseva, M.V. Tareeva, and N.V. Tcherniega. Stimulated Light Scattering in Synthetic Opal Filled with Dielectrics // *Inorganic Materials*. – 2014. – v.50 - №12 - pp. 1217-1221.
- 4) S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, and V.G. Solov'ev. The giant dielectric constant of opal containing sodiumnitrate nanoparticles // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1996. – v.8 - pp. 203-206.
- 5) I. Šimkiene, A. Reza, A. Kindurys, V. Bukauskas, J. Babonas, R. Szymczak, P. Aleshkevych, M. Franckevicius, and R. Vaišnoras. Magneto-optics of Opal Crystals Modified by Cobalt Nanoparticles // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2010. –v.50 - №1 - pp. 7-15.
- 6) S.N. Ivicheva, Yu. F. Kargin, E.A. Ovchenkov, Yu.A. Koksharov, and G.Yu. Yurkov. Properties of three-dimensional composites based on opal matrices and magnetic nanoparticles // *Physics of the Solid State*. – 2011. – v.53 - №6 – pp. 1114-1120.
- 7) V.V. Ustinov, A.B. Rinkevich, D.V. Perov, M.I. Samoilovich, S.M. Klescheva. Anomalous magnetic antiresonance and resonance in ferrite nanoparticles embedded in opal matrix // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – v.324 - №1 - pp. 78-82.

- 8) A.J. Carmona-Carmona, M.A. Palomino-Ovando, O. Hernández-Cristobal, E. Sánchez-Mora, M. Toledo-Solano. Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal crystal // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – v.462 - pp. 6-11.
- 9) B. Shao, Z. Yang, Y. Wang, J. Li, J. Yang, J. Qiu, and Z. Song. Coupling of Ag Nanoparticle with Inverse Opal Photonic Crystals as a Novel Strategy for Upconversion Emission Enhancement of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> Nanoparticles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – v.7 - pp. 25211-25218.
- 10) B. Shao, Z. Yang, J. Li, J. Yang, Y. Wang, J. Qiu, Z. Song. Au nanoparticles embedded inverse opal photonic crystals as substrates for upconversion emission enhancement // *Journal of American Chemical Society*. – 2017. – v.100 - pp. 988-997.
- 11) F. Temerov, B. Ankudze, J.J. Saarinen. TiO<sub>2</sub> inverse opal structures with facile decoration of precious metal nanoparticles for enhanced photocatalytic activity // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – v.242 – pp.122471.
- 12) F. Garcia-Santamaria, V. Salgueirino-Maceira, C. Lopez, and L.M. Liz-Marzan. Synthetic Opals Based on Silica-Coated Gold Nanoparticles // *Langmuir*. – 2002. – v.18. - pp. 4519-4522.
- 13) Y. Yao, Z. Chen, A. Zhang, J. Zhu, X. Wei, J. Guo, W.D. Wu, X.D. Chen, and Z. Wu. Surface-coating synthesis of nitrogen-doped inverse opal carbon materials with ultrathin micro/mesoporous graphene-like walls for oxygen reduction and supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – v.5 - №48. – pp.25237-25248.
- 14) J.-H. Kim, S.H. Kang, K. Zhu, J.Y. Kim, N.R. Neale, and A.J. Frank. Ni–NiO core–shell inverse opal electrodes for supercapacitors // *Chemical Communications*. – 2011. – v.47 - №18 – pp.5214.
- 15) N.S. Sukhinina, V.M. Masalov, A.A. Zhokhov, I.I. Zverkova, G.A. Emelchenko. C-IOP/NiO/Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub> composite with the inverse opal lattice as an electrode for

supercapacitors // Proceedings of SPIE. – 2015. – v.9519 – pp.95190N-1-95190N-6.

16) R.C. Schroden, M. Al-Daous, C.F. Blanford, and A. Stein. Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals // Chemistry of Materials. – 2002. – v.14. - №8.

17) S.V. Frolov, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. Laser-like emission in opal photonic crystals // Optics Communications. – 1999. – v.162 - №4-6 - pp. 241-246.

18) H. Xing, J. Li, Y. Shi, J. Guo, and J. Wei. Thermally Driven Photonic Actuator Based on Silica Opal Photonic Crystal with Liquid Crystal Elastomer // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – v.8 - №14 - pp. 9440-9445.

19) M. Ebelmen. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers // Ann. Chimie. Phys. – 1846. – v.16 - pp.129-166.

20) M. Ebelmen. Sur l'hyalite artificielle et l'hydrophane // C R Hebd Seances Acad Sci. – 1847. – v.25 – pp.854-856.

21) T. Graham. On the Properties of Silicic Acid and other Analogous Colloidal Substances // Journal of the Chemical Society. – 1864. – v.17 - №318 - pp. 318-327.

22) D. Roy and R. Roy. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals // American Mineralogist. – 1954. – v.39 - №11-12 - pp. 957-975.

23) R. Roy. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies // Journal of the American Ceramic Society. – 1956. – v.39 - №4 - pp. 145-146.

24) R. Roy. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation // Journal of the American Ceramic Society. – 1969. – v.52 - №6 – pp.344.

25) R.K. Iler. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. - 1955.

- 26) W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *Journal of the Colloidal and Interface Sciences*. – 1968. – v.26 - pp. 62-69.
- 27) S.S. Kistler. Coherent Expanded Aerogels and Jellies // *Nature*. – 1931. – v.127 - №3211 – pp.741-741.
- 28) J. Phalippou, M. Prassas, and J. Zarzycki. Crystallization of gels and glasses made from hot-pressed gels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – v.48 - №1 - pp. 17-30.
- 29) B.E. Yoldas. A Transparent Porous Alumina // *American Ceramical Society Bulletin*. – 1975. - v.54 - №3 - pp. 286-288.
- 30) G.H. Zukoski, C.F. Bogush. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1991. – v.142 - №1 - pp. 1-18.
- 31) L. Kangtaek, A.N. Sathyagal, and A.V. McCormic. A closer look at an aggregation model of the Stöber process // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1998. – v.144 - №1-3 - pp. 115-125.
- 32) W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. s.l. - 1991.
- 33) V.K. LaMer and R.H. Dinegar. Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – v.72 - №11 - pp. 4847-4854.
- 34) T. Matsoukas and E. Gulari. Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides // *Journal of Colloid Interface Sciences*. – 1989. – v.132 - №1 - pp.13-21.
- 35) V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, and G.A. Emelchenko. Mechanism of formation and nanostructure of Stober silica particles // *Nanotechnology*. – 2011. – v.22 – pp.275718.



- 36) V.M. Masalov, E.A. Kudrenko, N.A. Grigoryeva, K.V. Ezdakova, V.V. Roddatis, N.S. Sukhinina, M.V. Arefev, A.A. Mistonov, S.V. Grigoriev, and G.A. Emelchenko. Direct Observation of the Shell-Like Structure of SiO<sub>2</sub> Particles Synthesized by the Multistage Stober Method // *NANO: Brief Reports and Reviews*. – 2013. – v.8 - №4.
- 37) T. Yokoi, T. Karouji, S. Ohta, J.N. Kondo, and T. Tatsumi. Synthesis of Mesoporous Silica Nanospheres Promoted by Basic Amino Acids and their Catalytic Application // *Chemistry of Materials*. – 2010. – v.22 - №13 – pp.3900-3908.
- 38) T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, and T. Okubo. Mechanism of Formation of Uniform-Sized Silica Nanospheres Catalyzed by Basic Amino Acids // *Journal of Chemical Materials*. – 2009. – v.21 - №15 – pp.3719-3729.
- 39) V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, and G.A. Emel'chenko. Synthesis of Monodisperse Silica Nanoparticles via Heterogeneous Tetraethoxysilane Hydrolysis Using L-Arginine as a Catalyst // *Inorganic Materials*. – 2018. – v.54 - №2 – pp.156-162.
- 40) H.N. Yow and S. Biggs. Probing the Stability of Sterically Stabilized Polystyrene Particles by Centrifugal Sedimentation // *Soft Matter*. – 2013. – v.9 - №42 – pp.10031-10041.
- 41) V.E. Ulitko, A.K. Zotov, A.A. Gavdush, G.M. Katyba, G.A. Komandin, I.E. Spector, I.M. Shmytko, G.A. Emelchenko, I.N. Dolganova, M. Skorobogatiy, V.N. Kurlov, V.M. Masalov and K.I. Zaytsev. Nanoporous SiO<sub>2</sub> based on Annealed Artificial Opals as a Favorable Material Platform of Terahertz Optics // *Optical Materials Express*. – 2020. – v.10 - №9 – pp.2100-2113.
- 42) A. Arasuna, M. Okuno, H. Okudera, T. Mizukami, S. Arai, S. Katayama, M. Koyano, and N. Ito. Structural changes of synthetic opal by heat treatment // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2013. – v.40 – pp.747-755.

- 43) D.K. Smith. Opal, cristobalite, and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography // Powder Diffraction. – 1998. – v.13 - №01.
- 44) W. Nieuwenkamp. Die Kristallstruktur des Tief-Cristobalits SiO<sub>2</sub> // Zeitschrift für Kristallographie. – 1935. – v.92 – pp.82-88.
- 45) R. Wyckoff. Die Kristallstruktur von β-Cristobalit SiO<sub>2</sub> (bei hohen Temperaturen stabile Form) // Zeitschrift für Kristallographie. – 1925. – v.62 – pp.189-200.
- 46) K. Kihara, T. Matsumoto, and M. Imamura. Structural change of orthorhombic-I tridymite with temperature: A study based on second-order thermal-vibrational parameters // Zeitschrift für Kristallographie. – 1986. – v.177 – pp.27-38.
- 47) S.M. Antao, I. Hassan, J. Wang, P.L. Lee, and B.H. Toby. State-Of-The-Art High-Resolution Powder X-Ray Diffraction (HRPXRD) Illustrated With Rietveld Structure Refinement Of Quartz, Sodalite, Tremolite, And Meionite // The Canadian Mineralogist. – 2008. – v.46. - №6 – pp.1501-1509.
- 48) A.A. Mankova, A.V. Borodin, A.V. Kargovsky, N.N. Brandt, Q. Luo, I.K. Sakodynskaya, K. Wang, H. Zhao, A. Yu. Chikishev, A.P. Shkurinov, and X.-C. Zhang. Terahertz time-domain and FTIR spectroscopic study of interaction of α-chymotrypsin and protonated tris with 18-crown-6 // Chemical Physics Letters. – 2013. – v.560. - №27 – pp.55-59.
- 49) Y. Zhang, X.-H. Peng, Y. Chen, J. Chen, A. Curioni, W. Andreoni, S.K. Nayak, and X.-C. Zhang. A first principle study of terahertz (THz) spectra of acephate // Chemical Physics Letters. – 2008. – v.452 - №1-3 – pp.59-66.
- 50) T. Ding, R. Li, J.A. Zeitler, T.L. Huber, L.F. Gladden, A.P.J. Middelberg, and R.J. Falconer. Terahertz and far infrared Spectroscopy of alanine-rich peptides having variable ellipticity // Optics Express. – 2010. – v.18 - №26 – pp.27431-27444.

- 51) D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, A.Y. Pavlov, R.A. Khabibullin, Y.G. Goncharov, I.E. Spektor, G.A. Komandin, S.O. Yurchenko, N.V. Chernomyrdin, and K.I. Zaytsev. Shaping the spectrum of terahertz photoconductive antenna by frequency-dependent impedance modulation // *Semiconductor science and Technology*. – 2019. – v.34 - №034005.
- 52) N.T. Yardimci, D. Turan, S. Cakmakyapan, and M. Jarrahi. A high-responsivity and broadband photoconductive terahertz detector based on a plasmonic nanocavity // *Applied Physics Letters*. – 2018. – v.113 - №25 – pp.251102.
- 53) D.S. Ponomarev, A. Gorodetsky, A.E. Yachmenev, S.S. Pushkarev, R.A. Khabibullin, M.M. Grekhov, K.I. Zaytsev, D.I. Khusyainov, A.M. Buryakov, and E.D. Mishina. Enhanced terahertz emission from strain-induced in GaAs/InAlAs super lattices // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – v.125 - №15 – pp.151605.
- 54) Y.-S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. - 2009.
- 55) A. Nahata, A.S. Weling, and T.F. Heinz. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling // *Applied Physics Letters*. – 1996. – v.69 - №16 – pp.2321.
- 56) J. Vázquez-Cabo, P. Chamorro-Posada, F.J. Fraile-Peláez, Ó. Rubiños-López, J.M. López-Santos, and P. Martín-Ramos. Windowing of THz time-domain spectroscopy signals: A study based on lactose // *Optics Communications*. – 2016. – v.336 – pp.386-396.
- 57) F.J. Harris. On the Use of Windows for Harmonic Analysis with the Discrete Fourier Transform // *Proceedings of the IEEE*. – 1978. – v.66 - №1 – pp.51-83.
- 58) A.A. Gavdush, V.E. Ulitko, G.R. Musina, I.N. Dolganova, N.V. Chernomyrdin, V.N. Kurlov, G.A. Komandin, V.V. Tuchin, and K.I. Zaytsev. A method for reconstruction of terahertz dielectric response of thin liquid samples // *Proceedings of SPIE*. – 2019. – v.11060.

- 59) M. Ocana, V. Fornes, and C.J. Serna. The Variability of the Infrared Powder Spectrum of Amorphous SiO<sub>2</sub> // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – v.107 – pp.187-192.
- 60) M. Sitarz, M. Handke, and W. Mozgawa. Identification of silicoxygen rings in SiO<sub>2</sub> based on IR spectra // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2000. – v.56 – pp.1819-1823.
- 61) C.C. Tuck. *Effective Medium Theory*. - 1999.
- 62) I.N. Dolganova, K.I. Zaytsev, S.O. Yurchenko, V.E. Karasik, and V.V. Tuchin. The Role of Scattering in Quasi-Ordered Structures for Terahertz Imaging: Local Order Can Increase an Image Quality // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. – 2018. – v.8 - №4 – pp.403-409.
- 63) J.A. Zeitler, P.F. Taday, D.A. Newnham, M. Pepper, K.C. Gordon, and T. Rades. Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting – a review // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. – 2007. – v.59 – pp.209-223.
- 64) C. Walker. *Terahertz Astronomy*. - 2015.
- 65) B.M. Giuliano, A.A. Gavdush, B. Müller, K.I. Zaytsev, T. Grassi, A.V. Ivlev, M.E. Palumbo, G.A. Baratta, C. Scirè, G.A. Komandin, S.O. Yurchenko, and P. Caselli. Broadband spectroscopy of astrophysical ice analogues // *Astronomy & Astrophysics*. – 2019. – v.629 - №A112.
- 66) I.V. Minin, O.V. Minin, G.M. Katyba, N.V. Chernomyrdin, V.N. Kurlov, K.I. Zaytsev, L. Yue, Z. Wang, and D.N. Christodoulides. Experimental observation of a photonic hook // *Applied Physics Letters*. – 2019. – v.114 - №031105.
- 67) G. M. Katyba, K.I. Zaytsev, N.V. Chernomyrdin, I.A. Shkunova, G.A. Komandin, V.B. Anzin, S.P. Lebedev, I.E. Spector, V.E. Karasik, S.O. Yurchenko, I.V. Reshetov, V.N. Kurlov, and M. Skorobogatiy. Sapphire Photonic Crystal Waveguides for Terahertz Sensing in Aggressive Environments // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – v.1800573.

- 68) M.G. Burdanova, A.P. Tsapenko, D.A. Satco, R. Kashtiban, C.D.W. Mosley, M. Monti, M. Staniforth, J. Sloan, Y.G. Gladush, A.G. Nasibulin, and J. Lloyd-Hughes. Giant Negative Terahertz Photoconductivity in Controllably Doped Carbon Nanotube Networks // ACS Photonics. – 2019. – v.6 – pp. 1058-1066.
- 69) O.A. Smolyanskaya, N.V. Chernomyrdin, A.A. Konovko, K.I. Zaytsev, I.A. Ozheredov, O.P. Cherkasova, M.M. Nazarov, J.-P. Guillet, S.A. Kozlov, Yu.V. Kistenev, J.-L. Coutaz, P. Mounaix, V.L. Vaks, J.-H. Son, H. Cheon, V.P. Wallace, Yu. Feldman, I. Popov, A.N. Yaroslavsky, A.P. Shkurinov, and V.V. Tuchin. Terahertz biophotonics as a tool for studies of dielectric and spectral properties of biological tissues and liquids // Progress in Quantum Electronics. – 2018. – v.62 – pp. 1-77.
- 70) K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, N.V. Chernomyrdin, G.M. Katyba, A.A. Gavdush, O.P. Cherkasova, G.A. Komandin, M.A. Shchedrina, A.N. Khodan, D.S. Ponomarev, I.V. Reshetov, V.E. Karasik, M. Skorobogatiy, V.N. Kurlov, and V.V. Tuchin. The progress and perspectives of terahertz technology for diagnosis of neoplasms: A review // Journal of Optics. – 2019. – v.22 - №1 – pp. 013001.
- 71) X. Yang, X. Zhao, K. Yang, Y. Liu, Y. Liu, W. Fu, and Y. Luo. Biomedical Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging // Trends in Biotechnology. – 2016. – v.34 - №10.
- 72) G.R. Musina, I.N. Dolganova, N.V. Chernomyrdin, A.A. Gavdush, V.E. Ulitko, O.P. Cherkasova, D.K. Tuchina, P.V. Nikitin, A.I. Alekseeva, N.V. Bal, G.A. Komandin, V.N. Kurlov, V.V. Tuchin and K.I. Zaytsev. Optimal hyperosmotic agents for tissue immersion optical clearing in terahertz biophotonics // Journal of Biophotonics. – 2020. – v.13 - №12 – pp. e202000297.
- 73) A.A. Gavdush, N.V. Chernomyrdin, D.V. Lavrukhin, Y. Cao, G.A. Komandin, I.E. Spektor, A.N. Perov, I.N. Dolganova, G.M. Katyba, V.N. Kurlov, D.S. Ponomarev, M. Skorobogatiy, I.V. Reshetov, and K.I. Zaytsev. Proof of concept for

continuously-tunable terahertz bandpass filter based on a gradient metal-hole array // *Optics Express*. – 2020. – v.28 - №18 – pp. 26228-26238.

74) K.I. Zaytsev, G.M. Katyba, N.V. Chernomyrdin, I.N. Dolganova, A.S. Kucheryavenko, A.N. Rossolenko, V.V. Tuchin, V.N. Kurlov, and M. Skorobogatiy. Overcoming the Abbe Diffraction Limit Using a Bundle of Metal-Coated High-Refractive-Index Sapphire Optical Fibers // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – v.8 - №18 – pp. 2000307.

75) A. Gallot and G. Podzorov. Low-loss polymers for terahertz applications // *Applied Optics*. – 2018. – v.47 - №18 – pp. 3254-3257.

76) S. Atakaramians, S.V. Afshar, T.M. Monro, and D. Abbott. Terahertz dielectric waveguides // *Advances in Optics and Photonics*. – 2013. – v.5 - №2 – pp. 169-215.

77) M. Singh and R. Manjappa. Materials for Terahertz Optical Science and Technology // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – v.8 - №3 – pp. 1901984.

78) K.I. Zaytsev, G.M. Katyba, V.N. Kurlov, I.A. Shikunova, V.E. Karasik, and S.O. Yurchenko. Terahertz Photonic Crystal Waveguides Based on Sapphire Shaped Crystals // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. – 2016. – v.6 - №4 – pp. 576-582.

79) G.M. Katyba, K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, I.A. Shikunova, N.V. Chernomyrdin, S.O. Yurchenko, G.A. Komandin, I.V. Reshetov, V.V. Nesvizhevsky, and V.N. Kurlov. Sapphire shaped crystals for waveguiding, sensing and exposure applications // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2018. – v.64 - №4 – pp. 133-151.

80) B. Scherger, M. Scheller, C. Jansen, M. Koch, and K. Wiesauer. Terahertz lenses made by compression molding of micropowders // *Applied Optics*. – 2011. – v.50 - №15 – pp. 2256-2262.

81) K. Nielsen, H.K. Rasmussen, P.U. Jepsen, and O. Bang. Porous-core honeycomb bandgap THz fiber // *Optics Letters*. – 2011. – v.36 - №5 – pp. 666-668.

- 82) H. Bao, K. Nielsen, H.K. Rasmussen, P.U. Jepsen, and O. Bang. Fabrication and characterization of porous-core honeycomb bandgap THz fibers // *Optics Express*. – 2012. – v.20 - №28 – pp. 29507-29517.
- 83) J. Li, K. Nallappan, H. Guerboukha, and M. Skorobogatiy. 3D printed hollow core terahertz Bragg waveguides with defect layers for surface sensing applications // *Optics Express*. – 2017. – v.25 - №4 – pp. 4126-4144.
- 84) H. Guerboukha, K. Nallappan, Y. Cao, M. Seghilani, J. Azaña, and M. Skorobogatiy. Planar Porous Components for Low-Loss Terahertz Optics // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – v.7 - №15 – pp. 1900236.
- 85) A. Dupuis, A. Mazhorova, F. Désévéday, M. Rozé, and M. Skorobogatiy. Spectral characterization of porous dielectric subwavelength THz fibers fabricated using a microstructured molding technique // *Optics Express*. – 2010. – v.18 - №13 – pp. 13813-13828.
- 86) F. Zhou, W. Cao, B. Dong, T. Reissman, W. Zhang, and C. Sun. Additive Manufacturing of a 3D Terahertz Gradient-Refractive Index Lens // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – v.4 - №7.
- 87) V.E. Ulitko, G.M. Katyba, V.A. Zhelnov, I.M. Shmytko, G.A. Emelchenko, I.E. Spector, V.M. Masalov, V.N. Kurlov, K.I. Zaytsev, and M. Skorobogatiy. Opal-based terahertz optical elements fabricated by self-assembly of porous SiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Optics Express*. – 2011. – v.29 - №9 – pp. 13764.
- 88) G. Komandin, S. Chuchupal, S. Lebedev, Y. Goncharov, A. Korolev, O. Porodinkov, I. Spector, and A. Volkov. BWO generators for terahertz dielectric measurement // *IEEE Transactions of THz Science and Technology*. – 2013. – v.3 - №4 – pp. 440-444.
- 89) Colin J.R. Sheppard. Cylindrical lenses—focusing and imaging: a review [Invited] // *Applied Optics*. – 2013. – v.52 - №4 – pp. 538-545.

- 90) G. Sokolovskii, V. Dudelev, S. Losev, K. Soboleva, A. Deryagin, K. Fedorova, V. Kuchinskii, W. Sibbett, and E. Rafailov. Bessel beams from semiconductor light sources // *Progress of Quantum Electronics*. – 2014. – v.38 - №4 – pp. 157-188.
- 91) O. Brzobohaty, T. Cizmar, and P. Zemanek. High quality quasi-Bessel beam generated by round-tip axicon // *Optics Express*. – 2008. – v.16 - №17 – pp. 12688-12700.
- 92). R. Arimoto, C. Saloma, T. Tanaka, and S. Kawata. Imaging properties of axicon in a scanning optical system // *Applied Optics*. – 1992. – v.31 - №31 – pp. 6653-6657.
- 93) P.L. Kenney, C.S. Overfelt. Comparison of the propagation characteristics of Bessel, Bessel–Gauss, and Gaussian beams diffracted by a circular aperture // *Journal of the Optical Society of America A*. – 1991. – v.8 - №5 – pp. 732-745.