

ОСНОВЫ НОВОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

© 2012 г. А. А. Жилин*, канд. хим. наук; Д. К. Таганцев**, доктор хим. наук;
М. П. Шепилов*, канд. физ.-мат. наук; С. С. Запалова*; М. Ю. Алемаскин**;
М. Е. Сазонов**

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Всероссийского научного центра “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,
Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

E-mail: tagan@dt1386.spb.edu (Д.К. Таганцев); m.shep@mail.ru (М.П. Шепилов)

Метаматериалы, представляющие собой сетчатые серебряно-диэлектрические структуры, являются в настоящее время наиболее перспективными для наблюдения отрицательного показателя преломления в оптической области спектра. В данной работе предложен метод формирования таких метаматериалов на основе серебростержащих стекол. Метод основан на процедуре полинга серебростержащих стекол с использованием электрода (анода) с рельефным рисунком на контактной поверхности. При термообработках поляризованных стекол в атмосфере водорода на поверхности стекла образуется металлическая (серебряная) пленка, повторяющая рельеф электрода. Соответствующие рисунок и глубина модуляции рельефа электрода позволяют создавать на поверхности стекла регулярные сетчатые структуры серебряных нанопленок (либо систему дисков, либо сплошную пленку с отверстиями) с характерным размером элементов периодической структуры менее 500 нм. Объединение полученных таким образом структур в сэндвичи позволяет получать двухслойные метаматериалы.

Ключевые слова: метаматериал, полинг, нелинейные оптические свойства.

Коды OCIS: 160.1245, 160.3918, 160.236, 160.4670, 160.4760

Поступила в редакцию 19.10.2011

Введение

В течение последнего десятилетия ведется интенсивная работа по созданию и исследованию метаматериалов – искусственных материалов, состоящих из структурных элементов, вид и взаимное расположение которых можно задавать в процессе изготовления. Первоначально разработка метаматериалов была связана с идеей создания электромагнитных сред с отрицательным показателем преломления [1, 2], а позднее и с перспективой реализации суперлинзы, невидимых объектов и других оптических устройств [3–5]. В результате возникли новый раздел материаловедения и неразрывно связанный с ним новый раздел оптики – оптика преобразований. Отметим также, что идея метаматериалов оказалась плодотворной

не только для оптики и электромагнетизма, но и для акустики.

Изготовление оптических метаматериалов осуществляется с использованием сложных и дорогостоящих нанотехнологических процессов [6], так что получаемые образцы являются уникальными. В связи с этим важное значение имеет вопрос разработки новых методов получения метаматериалов.

В данной работе предлагается метод, применение которого позволило бы относительно простое тиражирование метаматериалов после проведения предварительной подготовки. Метод предназначен для получения сетчатых серебряно-диэлектрических структур – метаматериалов, которые, как показывает анализ литературных данных [7], представляют в настоящее время наибольший интерес.

Основы нового метода получения метаматериалов с сетчатой структурой

Экспериментальные факты, приводящие к идее использования термической поляризации стекол и ионного обмена для создания метаматериалов

В основе предлагаемого метода получения метаматериалов лежит базирующаяся на экспериментальных фактах идея использования термической поляризации стекол и ионного обмена.

Обобщая требования к технологической процедуре создания коммерческих метаматериалов, функционирующих в оптическом диапазоне длин волн, мы неизбежно приходим к трем наиболее общим выводам. Технологическая процедура должна обеспечивать возможность

- записи в оптической среде оптических и/или электрических пространственных неоднородностей (базовых элементов) субмикронных размеров (и хотя бы в одном направлении – нанометровый размер),

- записи регулярных (периодических) структур субмикронного разрешения и заданной симметрией расположения и геометрией формы базовых элементов,

- дешевого тиражирования структур, что осуществимо при использовании зондовых методов записи.

С этой точки зрения имеет смысл рассмотреть возможности использования термической поляризации стекол для создания метаматериалов. Ограничимся метаматериалами, в функциональной основе которых лежат регулярные оптические структуры, представляющие собой либо двумерные ансамбли металлических (в нашем случае серебряных) нанопленок на поверхности диэлектрика (в нашем случае оксидного стекла). В группу метаматериалов такого типа входят и метаматериалы с сетчатой структурой, рассмотренные в предыдущей статье [7] и представляющиеся в настоящий момент наиболее перспективными. Кроме того, с помощью термической поляризации в стекле можно получить поверхностный слой, в котором имеется глубокая модуляция показателя преломления (аналог двумерного фотонного кристалла с субмикронной постоянной решетки). Ниже будет продемонстрирована перспективность использования процедуры термической поляризации стекол в сочетании с возможностями ионного обмена и реактив-

ной диффузии в стеклах для получения упомянутых структур заданной конфигурации и глубины.

Термическая поляризация стекол – это термообработка стекла в постоянном электрическом поле с последующим охлаждением в присутствии поля. В международной литературе для обозначения этого процесса используется термин “полинг” (*poling*), который будет использован в дальнейшем. Эксперименты по полингу стекол имели своей целью создание поверхностных (прианодных) слоев, демонстрирующих нелинейные оптические свойства (генерацию второй гармоники, линейный электрооптический эффект Поккельса, др.) [8], характерные исключительно для анизотропных материалов (кристаллов). Возникновение нелинейных оптических свойств объясняется разрушением центральной симметрии (изотропии) стеклообразного материала и появлением в этих слоях полярной оси, существующей благодаря “замороженному” электрическому полю. Это поле возникает из-за смещения под действием приложенного при высокой температуре постоянного электрического поля заряженных частиц (ионов, заряженных дефектов, немостиковых атомов кислорода) стекла в сторону катода [9–11]. После охлаждения образца эти частицы не могут вернуться в исходное положение вследствие чрезвычайно низких при комнатной температуре коэффициентов диффузии, а также частичной компенсации дефицита заряда в поляризованном слое ионами водорода, которые, как было показано в работе [12], поступают из атмосферы в виде ионов гидрония H_3O^+ .

В последних работах [13–15], выполненных при участии одного из авторов настоящей статьи, было показано, что полинг может быть успешно применен для записи амплитудных/фазовых оптических структур в оксидных стеклах, включая регулярные структуры субмикронного разрешения и периодичности. Для записи таких структур появление при полинге полярной оси рассматривалось как побочный эффект. Принципиальным было то, что прианодные поверхностные слои поляризованных стекол обеднены высокоподвижными катионами, т. е. имеют состав, отличный от состава исходного стекла и, следовательно, их физические и химические свойства также отличаются от свойств исходного стекла. Очевидно, что длительность полинга и значение приложенного при полинге электрического

поля определяют толщину обедненного слоя; кинетические закономерности формирования обедненных слоев в зависимости от продолжительности полинга и напряженности поля подробно рассмотрены в работе [13]. Однако для управления толщиной обедненного слоя можно использовать еще один параметр, а именно, толщину воздушного зазора между поверхностями стекла и электрода (анода). Этот параметр лег в основу новой технологии записи амплитудных и фазовых оптических структур субмикронного разрешения, в частности, амплитудных и фазовых дифракционных решеток, пространственных модуляторов оптической плотности, литографических фотошаблонов, оптических носителей цифровой информации и др. [13].

Чтобы оценить применимость этой технологии к созданию метаматериалов, вкратце рассмотрим ее теоретический базис. В основе технологии лежит идея использовать анод с рельефным рисунком на поверхности. Напомним, что напряженность электрического поля E в пластинке однородного диэлектрика (в данном случае оксидного стекла) равна $E = U/D$, где D – толщина пластинки, а U – электрическое напряжение, приложенное к плоским электродам, плотно прилегающим к поверхностям пластинки. Однако, если между электродом и поверхностью пластинки имеется воздушный зазор, приложенное напряжение должно распределиться между образцом и воздушным зазором в соответствии с выражением $U = ED + E_{\text{в}}\delta$, где δ – толщина воздушного зазора, а $E_{\text{в}}$ – напряженность поля в воздушном зазоре. При условии $\varepsilon E = \varepsilon_{\text{в}}E_{\text{в}}$ (сохранение нормальной компоненты вектора электрической индукции на плоской границе двух диэлектриков), где ε и $\varepsilon_{\text{в}}$ – диэлектрические проницаемости стекла и воздуха ($\varepsilon_{\text{в}} = 1$), проделав простые преобразования, получаем гиперболическую функцию $E(\delta) = U(\varepsilon\delta + D)^{-1}$, которая устанавливает связь между величиной δ и напряженностью электрического поля в диэлектрике $E(\delta)$. Именно под действием этого поля подвижные катионы стекла двигаются к катоду, оставляя в прианодном пространстве обедненный этими катионами слой. Их дрейфовая скорость v определяется соотношением $v(\delta) = \mu qE(\delta)$, где μ – подвижность катионов стекла, q – их заряд, а произведение $qE(\delta)$ равно силе, действующей на катионы с зарядом q . Очевидно, что толщина обедненного слоя определяется произведением $v(\delta)t$,

где t – длительность полинга. Таким образом, использование анода с рельефом, модуляция глубины которого задана функцией $\delta(x, y)$, позволяет создавать в образце модуляцию электрического поля, которая при полинге обеспечит формирование обедненного слоя, поверхность дна которого будет представлять собой трансформированную реплику рельефа анода $d(\delta)$, где d – толщина обедненного слоя, которая является функцией x и y посредством функции $\delta(x, y)$. Здесь x и y – координаты, лежащие в плоскости образца. В работе [13] было теоретически показано, что для больших времен полинга функция $d(x, y)$ с хорошей точностью может быть представлена выражением

$$d(x, y) = \sqrt{\alpha \frac{Ut}{\delta(x, y) + \beta}}, \quad (1)$$

где $\alpha = 2q\mu_{\text{H}}D/\varepsilon$, $\beta = D/\varepsilon$, μ_{H} – подвижность катионов гидрония. При выводе этой формулы считалось, что $\mu \gg \mu_{\text{H}}$. По сути $d(x, y)$ – это трехмерный латентный образ рельефа поверхности анода.

Технология подразумевает преимущественное использование стекол, содержащих высокоподвижные одновалентные катионы, такие как Li^+ , Na^+ , K^+ или Ag^+ . В таких стеклах именно этими катионами обеднены поляризованные прианодные слои, которые могут достигать толщин до 100 мкм [16]. Благодаря более высокой поляризуемости ушедших в глубь образца одновалентных катионов стекла по сравнению с катионами H_3O^+ , показатель преломления $n_{\text{д}}$ обедненных слоев должен отличаться от показателя преломления n внутренних областей стекла. Таким образом, полинг стекол должен приводить к образованию фазовых оптических структур с модуляцией показателя преломления, однозначно связанной с рельефным рисунком анода, и фазовым контрастом Φ_{max} , который определяется выражением $\Phi_{\text{max}} = 2\pi d_{\text{max}}\Delta n/\lambda$, где $\Delta n = n - n_{\text{д}}$, d_{max} – максимально достижимая толщина обедненного слоя при $\delta = 0$, λ – длина волны света. Сегодня наибольшее значение фазового контраста достигнуто в натриевом алюмосиликатном стекле состава 12,5SiO₂-15B₂O₃-37,5Al₂O₃-35Na₂O, и она составляет $\approx 2\pi$ (это результат настоящей работы). На рис. 1 представлена интерферограмма пластинки этого стекла, поляризованного с использованием плоского графитового анода цилиндрической

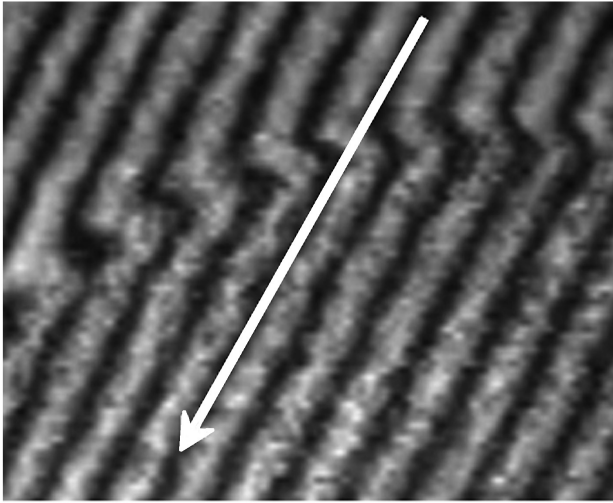


Рис. 1. Фрагмент интерферограммы пластинки силикатного стекла (содержащего 35 мол % Na_2O), поляризованного с использованием плоского графитового анода цилиндрической формы. Излом интерференционных полос находится на границе поляризованной (поданодной) и неполяризованной областей (белая стрелка начинается в неполяризованной области). Учитывая, что каждая интерференционная полоса показывает совокупность точек на поверхности пластинки, из которых когерентный пучок пробного луча интерферометра выходит из пластинки в одной фазе, а фазы двух соседних полос отличаются на 2π , по белой стрелке на интерферограмме легко определить, что на границе поляризованной и неполяризованной областей фаза пробного луча испытывает скачок в 2π . Величину этого скачка мы называем фазовым контрастом. Измерения выполнены с помощью интерферометра Маха-Цендера при $\lambda = 0,63$ мкм.

формы ($\varnothing 7$ мм). Полинг проводился в течение 900 мин на образце толщиной 0,65 мм при температуре 300 °С и приложенном напряжении 2 кВ. Как видно из этого рисунка, в поляризованной области вся интерференционная картина сдвинута на одну полосу, чему соответствует фазовый контраст 2π (точное значение фазового контраста для представленной интерференционной картины составляет $1,96\pi$). Как и в работе [13], значение фазового контраста линейно зависело от протекшего через образец заряда (рис. 2), который определялся путем интегрирования зависимости тока поляризации от времени полинга. Отметим, что линейный характер этой зависимости упрощает технологическую процедуру формирования фазовых структур с заданным фазовым контрастом.

Справедливость полученной в работе [13] формулы (1) была проверена экспериментально также с помощью интерферометрического метода. Полинг стекла проводился с использованием модельного металлического анода прямоугольной формы с клиновидным рельефом (клиновидным воздушным зазором), для которого $\delta(x, y) = 0,02x$ (мм), по методике, описанной в работе [13]. При такой постановке эксперимента формула (1) приобретает вид $d(x) = [\alpha Ut / (0,02x + \beta)]^{1/2}$. Используя эту зависимость $d(x)$, легко теоретически показать, что форма интерференционной полосы (полосы постоянной фазы, что равносильно условию $\Phi = \text{const}$), которая в неполяризованной области является прямой линией, ориентированной вдоль оси x , в поля-

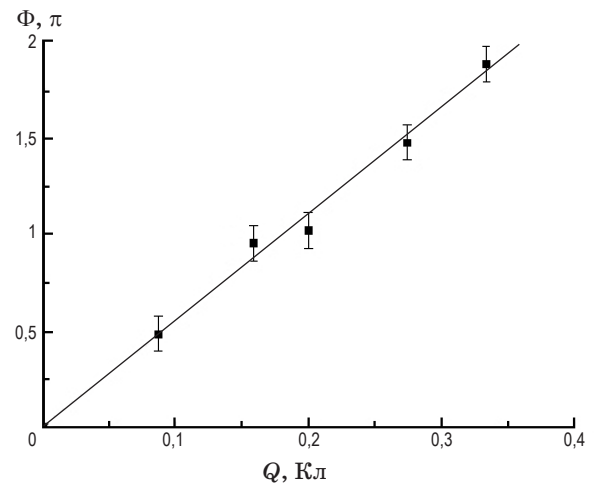


Рис. 2. Зависимость фазового контраста Φ от электрического заряда Q , протекшего через образец при полинге.

ризованной области должна описываться выражением

$$y(x) = C \left(Dn - \sqrt{\alpha \frac{Ut}{0,02x + \beta}} \Delta n \pm \text{const} \right), \quad (2)$$

где C – известная постоянная интерферометра, определяющая частоту полос в неполяризованной области образца. На рис. 3 изображен фрагмент интерференционной картины пластинки стекла, поляризованной с использованием модельного анода с клиновидным рельефом. Множество точек (x, y) , составляющих “хребет” выбранной черной полосы, аппроксимировалось функцией (2); на рисунке результат аппроксимации представлен толстой белой

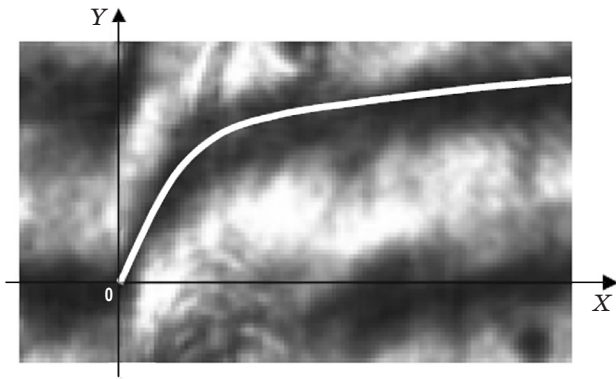


Рис. 3. Фрагмент интерференционной картины пластинки стекла, поляризованного с использованием модельного металлического прямоугольного анода с клиновидным рельефом (клиновидным воздушным зазором). Координаты X и Y представлены в безразмерных единицах. Координата $X = 0$ соответствует положению ребра анода, лежащего непосредственно на поверхности стекла, для которого $\delta = 0$. Положение этого ребра анода совпадает с осью Y . Белая линия – результат аппроксимации по максимуму черной полосы функцией (2).

кривой, которая точно повторяет форму выбранной интерференционной полосы. При аппроксимации величина α использовалась как подгоночный параметр. Результаты аппроксимации показывают, что теоретическая модель процесса полинга стекол с помощью рельефных анодов [13], приводящая к формуле (2), адекватно описывает происходящее, а формула (1), из которой вытекает формула (2), является тем “инструментом”, который может быть использован при проектировании формы рельефа поверхности анода $\delta(x, y)$ для получения оптических структур с заданной модуляцией глубины обедненного слоя $d(x, y)$. Из формулы (1) получаем: $\delta(x, y) = \alpha Ut/d(x, y)^2 - \beta$. Здесь следует отметить, что интерференционная картина поляризованных с помощью клиновидного анода стекол может быть легко использована для получения информации о подвижности катионов гидрония или других катионов, поступающих из атмосферы, которые лимитируют скорость роста обедненного слоя. Так как $\alpha = 2q\mu_{\text{H}}D/\varepsilon$, а все величины кроме μ_{H} , входящие в α , вообще говоря, известны, единственным реальным подгоночным параметром, который использовался при аппроксимации функцией (2), следует считать подвижность иона гидрония μ_{H} .

Использование стекол, содержащих катионы серебра, открывало возможность применения полинга для записи амплитудных оптических структур [13, 15], т. е. структур с модуляцией оптической плотности. Запись таких структур основана на том, что термообработка серебросодержащих стекол в атмосфере водорода, который проникает в образец исключительно через его поверхность, приводит к восстановлению одновалентных катионов серебра в поверхностном слое стекла с последующим образованием наночастиц металлического серебра [17]. Как известно [18], присутствие наночастиц металлического серебра в стеклах проявляется в спектрах поглощения в виде широкого пика с максимумом на 430 нм, обусловленного поверхностным плазмонным резонансом. Так как водород может проникать только через поверхность стекла, образование наночастиц серебра в образцах, поляризованных с помощью рельефного анода, происходит в первую очередь в тех областях, где глубина рельефа анода δ максимальна, чему соответствует минимальная толщина слоя d_{min} , обедненного катионами серебра. Ранее авторами статьи [15] и другими исследователями [19] было продемонстрировано, что термообработка серебросодержащих оксидных стекол в атмосфере водорода, поляризованных с помощью рельефного анода, позволяет получать амплитудные оптические структуры высокого разрешения, включая регулярные структуры субмикронного разрешения (менее 250 нм). Микрофотография регулярной структуры (амплитудной дифракционной решетки), представленной в работе [19], позволяет сделать заключение, что разрешение регулярных фазовых/амплитудных оптических структур, полученных с помощью обсуждаемой технологии, может быть увеличено более чем в 5 раз.

Проблема синтеза силикатных стекол, содержащих высокие концентрации ионов серебра,¹ решается с помощью ионного обмена. Сперва синтезируют стекло, которое содержит вместо требуемого количества ионов серебра то же количество ионов натрия. Затем синтезированное стекло подвергается ионному обмену в расплаве нитрата серебра. В силу высокого

¹ Введение большого количества серебра в состав силикатных стекол при высокотемпературном синтезе приводит к образованию крупных частиц металлического серебра, при этом реальная концентрация оксида серебра в стекле не превышает 1 мол %.

значения константы ионного обмена Na^+/Ag^+ в силикатных стеклах при ионном обмене ионы натрия в синтезированном стекле практически полностью замещаются ионами серебра; эта процедура называется ионной набивкой (*ion stuffing*) [20].

Перспективы термического полинга для создания метаматериалов

Процесс формирования амплитудного изображения довольно сложен. В результате реакции восстановления катионов серебра водородом, диффундирующим с поверхности стекла в глубь образца, локальные концентрации разных типов частиц, участвующих в процессе, меняются, что приводит к возникновению градиентов их концентраций и диффузии. Все это в процессе участвуют частицы четырех типов: молекулярный водород, ионы водорода (или гидрония), одновалентные ионы серебра Ag^+ и атомы серебра Ag^0 [21]. Процесс диффузии, в котором диффундирующие частицы могут исчезать или появляться в результате химической реакции, называется реактивной диффузией или диффузией со стоками и источниками. Направление потоков диффундирующих частиц разного типа зависит от многих факторов, обсуждение которых лежит за рамками настоящего сообщения. В данном случае существенным является то, что можно создать такие условия реактивной диффузии, при которых поток атомов серебра будет направлен к поверхности стекла. При выходе на поверхность атомы серебра сперва объединяются в кластеры, которые затем срстаются, образуя на поверхности стекла непрерывные металлические пленки толщиной до 30 нм [21].

Этот эффект в сочетании с полингом через рельефный электрод (анод) может быть использован для разработки новой дешевой технологии изготовления и тиражирования метаматериалов. Как было показано в работе [7], большой интерес в настоящее время представляют сетчатые структуры, составленные из двух разделенных слоев диэлектрика серебряных пленок с регулярной системой прямоугольных, круглых или эллипсоидальных отверстий. Именно такие структуры (сэндвичи) могут быть получены с помощью предлагаемой методики.

Действительно, проводя полинг серебросодержащих стекол с использованием электрода

с определенным рельефом поверхности и последующую термообработку в атмосфере водорода, можно получить образцы со структурированными серебряными пленками заданной конфигурации на поверхности стекла. Наноса (напыляя) на одну из этих поверхностей диэлектрический слой необходимой толщины и совмещая с ней вторую поверхность, можно получить требуемый сэндвич.

Следует отметить, что изготовление одного электрода требует больших затрат, однако будучи изготовленным, такой электрод может быть использован для тиражирования структур. Возможность тиражирования выгодно отличает предлагаемый метод от существующих, которые в силу своей сложности и дороговизны позволяют получать только уникальные образцы.

Предлагаемый метод может быть использован также для получения структур из пар серебряных наностержней, аналогичных структуре из пар золотых наностержней, для которой впервые наблюдался отрицательный показатель преломления в инфракрасной области спектра [22], и систем из пар серебряных “наноточек”, аналогичных системе из пар золотых наноточек, полученной и исследованной в работе [23].

Кроме того, подходы, используемые в предлагаемом методе, могут быть востребованы для изготовления случайных и регулярных серебродиэлектрических композитов на основе стекла, которые представляют интерес для различных оптических приложений [24].

Следует также отметить, что полинг оксидного стекла приводит к модуляции показателя преломления, определяемой конфигурацией анодного электрода [14]. Этот факт может быть использован для разработки технологии тиражирования двумерных фотонно-кристаллических структур, которые при определенных условиях демонстрируют отрицательный показатель преломления и свойства суперлинзы [25, 26].

Заключение

Предложен метод формирования метаматериалов, представляющих собой сетчатые серебродиэлектрические структуры на основе серебросодержащих стекол.

В основе метода лежит процедура полинга серебросодержащих стекол с использованием электрода (анода) с рельефным рисунком на

контактной поверхности. При полинге образуется поверхностный слой, обедненный ионами серебра, модуляция глубины которого однозначно связана с модуляцией глубины рельефного рисунка поверхности электрода. Термообработка поляризованного стекла в атмосфере водорода, в первую очередь, приводящая к восстановлению ионов серебра, оставшихся вблизи поверхности (где глубина рельефа электрода была максимальной), сопровождается образованием поверхностной металлической пленки, повторяющей рисунок рельефа электрода. Соответствующие рисунок и глубина модуляции рельефа электрода позволяют создавать на поверхности стекла регулярные структуры металлических (серебряных) пленок (либо систему островков заданной формы и размера, либо

сплошную пленку с отверстиями). Толщина пленок может достигать 30 нм, а характерный размер элементов периодической структуры – менее 500 нм. Будучи объединенными в сэндвич, содержащий диэлектрическую прослойку заданной толщины, два таких элемента представляют собой двухслойный сетчатый метаматериал.

Подходы, используемые в предлагаемом методе, могут быть использованы при изготовлении случайных и регулярных серебряно-диэлектрических композитов на основе стекла для различных оптических приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-03-00458-а и № 10-02-91755) и Минобрнауки (ГК № 02.740.11.0799).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramakrishna S.A. Physics of negative refractive index materials // Reports on Progress in Physics. 2005. V. 68. № 2. P. 449–521.
2. Жилин А.А., Шепилов М.П. Метаматериалы с отрицательным показателем преломления // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 4. С. 57–70.
3. Шепилов М.П., Жилин А.А. Метаматериалы и проблема создания невидимых объектов: 2. Невидимые оболочки, скрывающие содержащиеся в них объекты от внешнего наблюдателя // Оптический журнал. 2009. Т. 76. № 6. С. 40–58.
4. Cai W., Shalaev V. Optical metamaterials. Fundamentals and applications. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. 200 p.
5. Жилин А.А., Шепилов М.П. Метаматериалы – новое направление в материаловедении // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 36. № 5. С. 657–702.
6. Boltasseva A., Shalaev V.M. Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook // Metamaterials. 2008. V. 2. № 1. P. 1–17.
7. Жилин А.А., Таганцев Д.К., Шепилов М.П., Запалова С.С., Алемаскин М.Ю., Сазонов М.Е. Метаматериалы с сетчатой структурой // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 4. С. 62–68.
8. Takebe H., Kazansky P.G., Russell P.St.J., Morinaga K. Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica // Opt. Lett. 1996. V. 21. № 7. P. 468–470.
9. An H., Fleming S. Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. № 11. P. 2303–2309.
10. Kameyama A., Yokotani A., Kurosawa K. Second-order optical nonlinearity and change in refractive index in silica glasses by a combination of thermal poling and x-ray irradiation // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 8. P. 4000–4006.
11. Quiquempois Y., Godbout N., Lacroix S. Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity // Phys. Rev. A. 2002. V. 65. № 4. 043816 (14).
12. Doremus R.H. Mechanism of electrical polarization of silica glass // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 23. 232904 (2).
13. Lipovskii A.A., Rusan V.V., Tagantsev D.K. Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 17–18. P. 849–855.
14. Русан В.В., Таганцев Д.К., Липовский А.А., Пайвасаару К. Новый метод записи фазовых оптических структур в стеклах // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 641–644.

15. *Русан В.В., Таганцев Д.К.* Новый метод записи изображений в стеклах // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 2. С. 293–296.
 16. *Qiu M., Mizunami T., Vilaseca R., Pi F., Orriols G.* Bulk and near-surface second-order nonlinearities generated in a BK7 soft glass by thermal poling // J. Opt. Soc. Am. B. 2002. V. 19. № 1. P. 37–42.
 17. *Roy B., Jain H., Roy S., Chakravorty D.* The development of nanosize silver particles in an ion exchanged silicate glass matrix // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 222. P. 102–112.
 18. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
 19. *Lipovskii A.A., Kuittinen M., Karvinen P., Leinonen K., Melekhin V.G., Zhurikhina V.V., Svirko Yu.P.* Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 41. P. 415304.
 20. *Ohmi S., Sakai H., Asahara Y., Nakayama S., Yoneda Y., Izumitani T.* Gradient-index rod lens made by a double ion-exchange process // Appl. Opt. 1988. V. 27. № 3. P. 496–499.
 21. *Kaganovskii Y., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V.* Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: The model // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. № 22–23. P. 2263–2271.
 22. *Shalaev V.M., Cai W., Chettiar U.K., Yuan H.K., Sarychev A.K., Drachev V.P., Kildishev A.V.* Negative index of refraction in optical metamaterials // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 24. P. 3356–3358.
 23. *Grigorenko A.N., Geim A.K., Gleeson H.F., Zhang Y., Firsov A.A., Khrushchev I.Y., Petrovic J.* Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies // Nature. 2005. V. 438. № 7066. P. 335–338.
 24. *Thoreson M.D., Fang J., Kildishev A.V., Prokopenko L.J., Nyga P., Chettiar U.K., Shalaev V.M., Drachev V.P.* Fabrication and realistic modeling of three-dimensional metal-dielectric composites // J. Nanophotonics. 2011. V. 5. P. 051513.
 25. *Ozbay E., Bulu I., Aydin K., Caglayan Y., Alici K.B., Guven K.* Highly directive radiation and negative refraction using photonic crystals // Laser Phys. 2005. V. 15. № 2. P. 217–224.
 26. *Moussa R., Foteinopoulou S., Zhang L., Tuttle G., Guven K., Ozbay E., Soukoulis C.V.* Negative refraction and superlens behavior in a two-dimensional photonic crystal // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 8. P. 085106 (5).
-