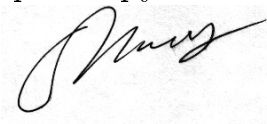


На правах рукописи



Микляев Юрий Владимирович

**ФОТОННЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ
МЕТОДОМ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ**

Специальность 01.04.07 — "Физика конденсированного состояния"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Челябинск 2015

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ).

Научный консультант — доктор физико-математических наук
Кундикова Наталия Дмитриевна.

Официальные оппоненты: Пожидаев Евгений Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, лаборатории оптоэлектронных процессов ФГБУН "Физический институт имени П.Н. Лебедева" РАН.

Шур Владимир Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет им. 1-го президента РФ Б.Н.Ельцина".

Шандаров Владимир Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры СВЧ и КР ФГБОУ ВПО "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники".

Ведущая организация — ФГАОУ ВО "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики"

Защита состоится 24 июня 2015 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет"(НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет"(НИУ), а также по адресу:
<http://susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/miklyaev-yuriy-vladimirovich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу диссертационного совета на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук



С.И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Исследования искусственных фотонных материалов, работающих на субволновом уровне, первоначально были вызваны появившейся несколько лет назад возможностью разработки сред с отрицательным показателем преломления [1,2]. Понятие «метаматериалы» быстро вошло в широкое употребление. Сегодня этот термин применяется не только для обозначения материалов с отрицательным показателем преломления, но и любых других, искусственно созданных сред, обладающих необычными свойствами благодаря их структурированию в масштабах, существенно меньших характерных масштабов внешнего воздействия (например, таких, как длина волны излучения). Это понятие относится как к материалам с экстремально высокими [3], так и с нулевыми [4] показателями преломления и диэлектрическими проницаемостями. С метаматериалами связаны эффекты оптической маскировки [5], сверхдисперсии [6], сверхразрешения [7] в микроскопии и литографии.

Развитие направлений исследований в области материалов способствует прогрессу в различных областях науки и техники – медицине, биологии, микроэлектронной промышленности, солнечной энергетике, нанотехнологии, микроскопии и литографии.

Одной из важнейших разновидностей метаматериалов являются фотонные кристаллы. Под фотонным кристаллом понимается материал с периодически структурированным распределением показателя преломления или диэлектрической проницаемости [8,9]. Интерес к фотонным кристаллам связан, прежде всего, с возможностью управления при их помощи процессами спонтанного и вынужденного излучения. При определенных условиях в таких средах возможно существование области частот электромагнитного спектра, в пределах которого невозможно существование - распространение и излучение - фотонов. Эта область частот получила название фотонной запрещенной зоны. Кроме управления излучением и поглощением фотонов, такие материалы могут служить оптическими изоляторами, а также позволяют управлять в широких пределах дисперсионными свойствами и эффективным показателем преломления среды. Период такой структуры обычно сопоставим с длиной волны используемого излучения.

Прогресс в направлении разработки фотонных структур может привести к созданию новых источников высокой яркости, альтернативных лазерным, повысить КПД существующих источников излучения и эффективность солнечных батарей и детекторов излучения. Однако, несмотря на существенные успехи в теоретических исследованиях, развитие фотонных кристаллов сдерживается проблемами в области разработки технологии синтеза таких структур. Сложность вызвана

необходимостью трехмерного структурирования материала с субмикронной точностью. Использование методов послойного нанесения структуры с применением двумерной литографии, аналогичной микроэлектронной [10], затруднено потребностью в слишком большом количестве слоев и высокой стоимостью процесса при производстве образцов макроскопических размеров. Использование стереолитографии на основе двухфотонного поглощения [11] ограничено низкой скоростью процесса, а синтез искусственных опалов подвержен наличию большого количества структурных дефектов [12]. На данный момент самым перспективным методом синтеза фотонных кристаллов является метод интерференционной литографии, заключающийся в экспонировании объема фотоматериала картиной интерференции двух или нескольких волн [13].

Интерференционная литография возникла как метод синтеза дифракционных решеток и дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [14]. Начиная с 2000 г. этот метод начал применяться для синтеза трехмерных фотонных кристаллов [13,15]. Последующие исследования показали его существенные преимущества. Отличительными особенностями интерференционной литографии являются строгая периодичность структуры, низкая концентрация локальных дефектов, гибкость в выборе симметрии решетки и возможность получения образцов большой площади при низкой стоимости процесса [16]. Однако, к настоящему моменту существует ряд проблем, препятствующих широкому внедрению данного метода.

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературы показывает, что до сих пор метод интерференционной литографии развивался в направлении синтеза тех структур, которые были получены другими методами. Однако, изменение количества интерферирующих волн и углов между ними позволяет получать большое разнообразие фотонно-кристаллических решеток, свойства которых остаются не изученными. В частности, недостаточно изучен вопрос об оптимизации схемы интерференции для получения максимальной запрещенной зоны и изотропии зон. В этом случае важным преимуществом метода является возможность простого получения квазипериодических структур с произвольной вращательной симметрией при использовании геометрии интерференции волн этой же симметрии.

Все работы, посвященные синтезу трехмерных структур этим методом, были направлены исключительно на получение периодических решеток с заданной симметрией. До сих пор не уделялось внимания на возможность управления формой узлов решетки, и, соответственно, не рассматривалась возможность получения этим методом структур произвольной формы.

В методе интерференционной литографии можно использовать только фоточувствительные материалы, показатель преломления которых лежит в пределах 1,45-1,7, т.е. недостаточно высок для формирования запрещенной зоны. Поэтому,

при создании фотонных кристаллов полимерные материалы использовались лишь в качестве матрицы, на основе которой получали решетки из материала с более высоким показателем преломления [17]. В тоже время, существует возможность увеличения показателя преломления самого фоточувствительного материала за счет применения нанокompозитных составов.

Использование фотонных кристаллов позволяет управлять дисперсионными свойствами материала, в том числе фазовым синхронизмом и групповой скоростью. Это позволяет создать оптимальные условия для протекания нелинейных взаимодействий световых волн, таких, как, например, генерация второй гармоники. Генерация гармоник излучения в фотонных кристаллах на основе кристаллического материала с анизотропией неоднократно исследовалась как теоретически, так и экспериментально [18]. Однако синтез фотонных кристаллов из кристаллического материала возможен весьма в ограниченных пределах. Наиболее широко используемым материалом для синтеза фотонных структур служит стекло, полимеры, и другие оптически изотропные материалы. Генерация гармоник в таких веществах возможна на основе оптически наведенной анизотропии, например, $\chi^{(2)}$ - решеток [19]. Однако, генерация гармоник в фотонном кристалле из аморфного материала на основе наведенной $\chi^{(2)}$ - нелинейности на сегодняшний день не исследована.

Цель работы

Исследование и поиск новых фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии.

Задачи диссертации

1. Исследование схемы экспонирования для получения фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.
2. Выбор параметров и увеличение разрешающей способности при получении фотонных кристаллов в фоторезисте SU-8 методом интерференционной литографии.
3. Поиск и исследование двумерных и трехмерных аппроксимантов квазикристаллов с фотонной запрещенной зоной, получаемых методом интерференционной литографии.
4. Поиск и исследование фотонных кристаллов с большим количеством узлов в элементарной ячейке трансляции, обладающих запрещенной зоной.
5. Разработка метода получения трехмерных объектов произвольной формы при помощи интерференционной литографии.
6. Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 для получения фотонных кристаллов.

7. Исследование свойств фотонных кристаллов с наведенной нелинейностью.

Используемые методы исследований

Для решения сформулированных задач в работе использовались как экспериментальные методы, так и методы компьютерного моделирования:

- для исследования разрешающей способности метода и поиска оптимальных параметров использовалась схема трехкратного экспонирования фоторезиста SU-8 излучением непрерывного He-Cd лазера
- для исследования различных структур и исследования зонной структуры получаемых решеток использовался алгоритм разложения по плоским волнам на основе программы MPB
- для моделирования процесса формирования $\chi^{(2)}$ - решеток использовался метод конечных разностей во временном домене (программа MEER)
- для расчета координат узлов решетки в аппроксимантах квазикристаллов помимо голографического подхода использовался проекционный метод.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Ранее неизвестные запрещенные зоны расположены между зонами 3-4 и 8-9. Величина зон составляет 2,1 % и 1,8 % соответственно при показателе преломления 3,45. Найденные зоны существуют при угле базисных векторов с тройной биссектрисой θ , меньших угла 35,3 градуса, соответствующего ГЦК симметрии.

2. Для получения методом интерференционной литографии решеток с различным периодом необходимо определять оптимальные условия синтеза (дозу экспонирования и время запекания) для каждого периода решетки. Решетки с меньшим периодом требуют меньшей плотности поглощенной энергии для получения пористой структуры, чем решетки с большим периодом.

3. Ширина запрещенной зоны и порог её возникновения по диэлектрической постоянной у самых низких аппроксимантов приближается к соответствующим значениям у двумерных квазикристаллов. Ширина запрещенной зоны уменьшается, а порог её возникновения по диэлектрической постоянной снижается при возрастании порядка аппроксиманта.

4. Существует запрещенная зона фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si-34, составляющая =15,6% при $\varepsilon = 12$.

5. Фотонные квазикристаллы и их аппроксиманты могут обладать фотонной запрещенной зоной. Размер запрещенной зоны аппроксиманта квазикристалла может составлять 18%.

6. Разработанный метод микростереолитографии - синтеза трехмерных структур произвольной формы - позволяет синтезировать структуры на основе однофотонного поглощения при одновременном синтезе многих идентичных объектов.

7. Полученный на основе разработанного метода нанокompозитный материал наночастицы-фоторезист обладает высоким показателем преломления (1,97), прозрачен в видимой области и сохраняет свойство фотополимеризации.

8. Эффективность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала на наведенной нелинейности может достигать 0,22%.

Достоверность научных положений и других полученных результатов

1. Достоверность защищаемого положения 1,3,4,5 основана на том, что для расчета зонной структуры использовался способ разложения по плоским волнам и соответствующее программное обеспечение, многократно проверенные в экспериментальных и теоретических работах других авторов.

2. Достоверность защищаемого положения 2 подтверждена экспериментально, вывод сделан на основе анализа около 60 синтезированных решеток.

3. Достоверность защищаемого положения 3 основано на экстраполяции результатов расчета аппроксимантов при увеличении размера ячейки трансляции. Данный подход на сегодняшний день признан как наиболее приемлемый и достоверный как при анализе свойств обычных (электронных) квазикристаллов, так и фотонных квазикристаллов.

4. Достоверность защищаемых положений 6 и 8 основана на том, что выводы сделаны на основе расчетов, выполненных в рамках строгой математической модели, и многократно проверены на различных тестовых объектах, в том числе с применением программного обеспечения, проверенного в экспериментальных и теоретических работах других авторов.

5. Достоверность выводов в защищаемом положении 7 основана на экспериментальных результатах и расчетах с использованием модели эффективной среды Бругемана. Параметры среды, использованные в модели, получены экспериментально при помощи нескольких методов, в том числе и при помощи стандартных способов, на откалиброванных приборах. Применимость самой модели обоснована результатами расчетов.

Научная новизна защищаемых положений и других полученных результатов

1. Научная новизна защищаемого положения 1 заключается в том, что впервые обнаружено наличие фотонных запрещенных зон между зонами 3-4 и 8-9.

2. Научная новизна защищаемого положения 2 заключается в том, что впервые обнаружена зависимость оптимальных параметров синтеза решеток от периода решетки, выявлена закономерность зависимости оптимальной дозы экспонирования от периода решетки.

3. Научная новизна защищаемого положения 3 заключается в том, что впервые исследована зонная структура последовательности аппроксимантов квази-

кристаллов определенной. Впервые предсказано существование у соответствующего квазикристалла запрещенной зоны.

4. Научная новизна защищаемого положения 4 заключается в том, что впервые обнаружена запрещенная зона у фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si₃4.

5. Научная новизна защищаемого положения 5 заключается в том, что впервые получена зонная структура аппроксимантов трехмерных фотонных квазикристаллов и обнаружены фотонные запрещенные зоны.

6. Научная новизна защищаемого положения 6 заключается в том, что предложен принципиально новый метод стереолитографии.

7. Научная новизна защищаемого положения 7 заключается в том, что найден способ получения оптически однородного композитного материала фоторезист-наночастицы с показателем преломления 1,97.

8. Научная новизна защищаемого положения 8 заключается в том, что впервые продемонстрирована возможность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, изготовленном из изотропного материала.

Научная ценность защищаемых положений и других полученных результатов

1. Защищаемые положения 1-5 демонстрируют новые свойства фотонных кристаллов и квазикристаллов, позволяют улучшить параметры фотонных кристаллов и расширить диапазон изменения их свойств.

2. Показана перспективность использования квазипериодической структуры для синтеза структур с фотонной запрещенной зоной как в двумерном, так и в трехмерном случаях (защищаемые положения 3 и 5).

3. Предложен способ расчета амплитуд интерферирующих волн по наперед заданному распределению интенсивности, которое получается при сложении последовательности интерференционных картин (защищаемое положение 6).

4. Найдена схема интерференции, позволяющая получать, с одной стороны, произвольное распределение интенсивности, с другой – обеспечить периодическое повторение этого распределения (защищаемое положение 6).

5. Найден способ синтеза нанокompозитного фотоматериала, который может расширить выбор структур фотонных кристаллов, обладающих фотонной запрещенной зоной, а также расширить спектр свойств таких структур (защищаемое положение 7).

6. Найдены условия, при которых может обеспечиваться генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала на основе записи $\chi^{(2)}$ -решетки (защищаемое положение 8).

Практическая значимость научных положений и полученных результатов

1. Оптимизация структуры фотонных кристаллов расширяет спектр материалов, из которых могут быть синтезированы структуры с фотонной запрещенной

зоной. Такие структуры могут быть использованы для создания новых источников излучения высокой яркости, альтернативные лазерным, повышения КПД солнечных батарей и полупроводниковых лазеров, управления излучением (сканирования), спектроскопии, тепловой маскировки военной техники.

2. Новый метод стереолитографии позволяет получать трехмерные изделия с субмикронной точностью в массовом масштабе. На текущем этапе развития технологии аналогичные методы отсутствуют. Эти изделия могут служить, например, деталями микроэлектромеханических систем (сенсоров, микродвигателей и пр.) и микрооптических схем, а также микроимплантами (в медицинских целях) и пр.

3. Разработка нанокompозитного фотоматериала с высоким показателем преломления позволяет изготавливать фотонные кристаллы с запрещенной зоной напрямую фотолитографическим способом, без процедуры репликации структуры.

4. Синтез фотонных кристаллов с наведенной $\chi^{(2)}$ -решеткой может быть использован для создания генераторов гармоник лазерного излучения, обладающих низкой себестоимостью и высокой эффективностью при низких интенсивностях входного излучения.

Внедрение результатов работы и рекомендации по их использованию

Результаты диссертационной работы используются в лаборатории нелинейной оптики ИЭФ и на кафедре оптики и спектроскопии ЮУрГУ для исследования фотонных кристаллов и синтеза структур методами фотолитографии.

Результаты работы могут быть использованы для получения фотонных кристаллов с запрещенной зоной в Самарском государственном авиационном университете, Сибирском федеральном университете и Белорусском государственном университете, Физический институт РАН, Институт общей физики РАН.

По результатам работы получено два патента.

Дальнейшее использование результатов работы предполагает реализацию метода стереолитографии, разработку технологии на его основе и внедрении такой технологии в промышленности. Кроме того, предполагается использовать метод синтеза нанокompозитного фотоматериала в работах по изготовлению фотонных структур с фотонной запрещенной зоной и с гипердисперсионными свойствами.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были изложены в докладах, представленных на 5-ой международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2007» (Санкт-Петербург, октябрь 2007), на международной конференции Photonic Europe 2008 (Франция, г. Страсбург, апрель 2008), на третьем российском семинаре по волоконным лазерам, (г. Уфа, март - апрель 2009), на международной научно-технической конференции Металлдеформ-2009 (г. Самара, июнь 2009), на международной конференции Photonic Europe 2010 (Бельгия, г. Брюссель, апрель 2010), на международной конференции с элементами научной

школы для молодежи «Перспективные информационные технологии для авиации и космоса» 2010 (г. Самара, октябрь 2010) и обсуждались на научных семинарах кафедры оптики и спектроскопии ЮУрГУ и семинарах ИЭФ УрО РАН.

Публикации по теме работы

Основное содержание работы представлено в докладах на международных, всероссийских и региональных конференциях, в 18 публикациях включая одну коллективную монографию, 11 статей в рецензируемых журналах, из них 9 – международные издания, 2 патента и одну главу в монографии, 6 статей в системе цитирования Web of Science, 3 статьи в списке цитирования Scopus, 3 статьи в списке цитирования РИНЦ.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке моделей, участие в разработке программ расчета, получении теоретических результатов, создании экспериментальных установок и проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировки основных научных выводов. Вклад основных соавторов в опубликованных работах заключается в следующем. В работах 5,10,12 из списка публикаций, посвященных оптимизации структуры фотонных кристаллов и синтезу $\chi^{(2)}$ решеток разработка программного кода, построение математической модели и расчеты зонной структуры выполнены Пихулей Д.Г., постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов выполнены Микляевым Ю.В.. Экспериментальные работы по синтезу нанокompозитных материалов были выполнены совместно с Герасимовым А.М., расчеты зонной структуры фотонных квазикристаллов и клатратов были выполнены Дьяченко П.Н. (работы 1,3,4,8,9,14,15), экспериментальное исследование синтезированных образцов фотонных кристаллов было выполнено Дьяченко П.Н. (работы 6,7,13,16). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами Пихулей Д.Г., Герасимовым А.М., Кундиковой Н.Д., причем вклад диссертанта в материалы, представленные в диссертации, был определяющим.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы, содержащего 141 наименований цитируемой литературы. Общий объем диссертации, включая 71 иллюстрацию и 5 таблиц, составил 223 машинописных страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи, изложена научная новизна, практическая значимость, защищаемые положения, описаны содержание и структура диссертации.

Первая глава содержит обзор имеющихся литературных данных по тематике исследования. В первой части обзора введены понятия фотонного кристалла,

фотонной запрещенной зоны. Во втором и третьем параграфах приведено описание основных методов синтеза трехмерных и двумерных фотонных кристаллов и выполнено сравнение их преимуществ и недостатков. В четвертом параграфе главы рассмотрены основные симметричные свойства квазипериодических структур, способы вычисления координат атомов в решетке квазикристаллов и работы по синтезу фотонных квазикристаллов. В пятой, шестой и седьмой частях проведен обзор работ по стереолитографии, синтезу $\chi^{(2)}$ решеток и оптическим нанокомпозитным материалам, соответственно.

В первом параграфе **второй главы** приведены результаты оптимизации симметрии решетки трехмерного фотонного кристалла при синтезе по методу трехкратного экспонирования фоторезиста. Рассмотрены варьирование угла между векторами обратной решетки, соответствующей орторомбической симметрии. Исследовано поведение запрещенных зон между первыми 12-ю фотонными зонами. Найдены параметры, соответствующие максимальному размеру запрещенных зон.

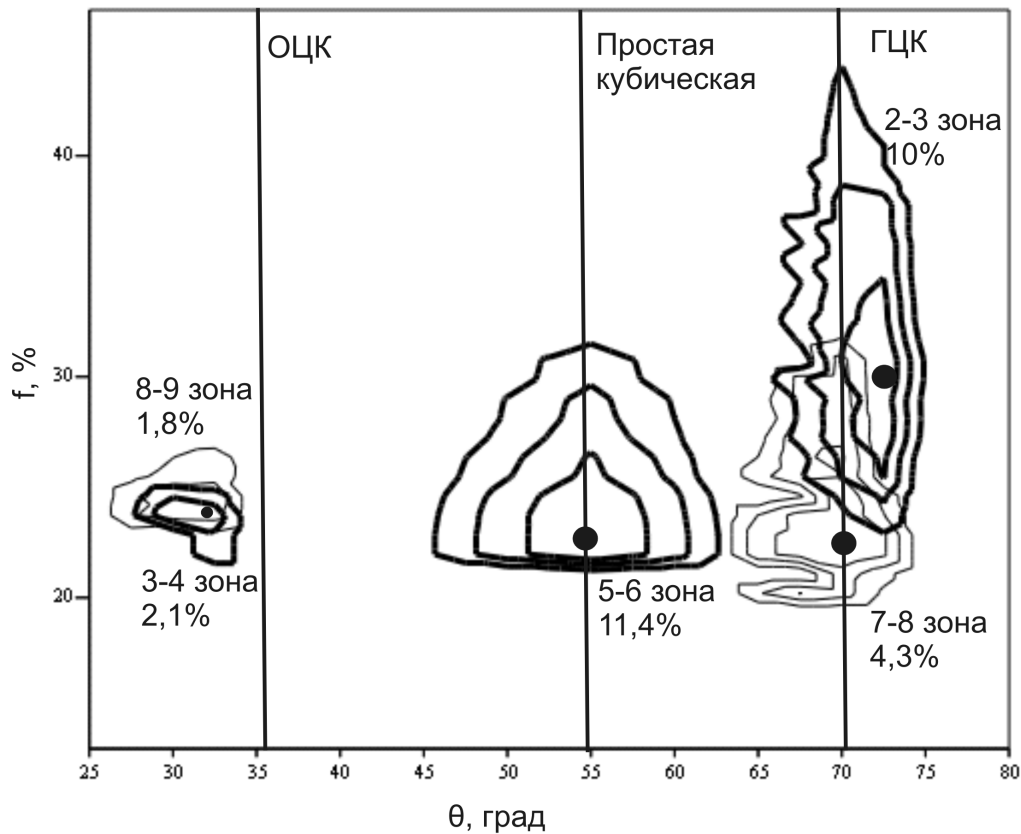


Рис. 1. Области существования запрещенных зон в фотонных кристаллах, получаемых методом интерференционной литографии, при различных углах между базисными векторами и факторах заполнения f . Показатель преломления $n = 3,45$

На рисунке 1 представлена "карта" существования запрещенных зон в координатах фактора заполнения пространства диэлектриком f и угла θ , образуемого каждым из трех векторов обратной решетки с тройной биссектрисой этих же векторов. Ширина запрещенной зоны $(i) - (i + 1)$ определялась выражением:

$$\Delta\omega_{i,i+1}/\omega_m = 2 \frac{\min(\omega_{i+1}) - \max(\omega_i)}{\min(\omega_{i+1}) + \max(\omega_i)} 100\%$$

где $\min(\omega_{i+1})$ и $\max(\omega_i)$ минимальная и максимальные частоты зон i и $i + 1$, соответственно, $i = 1, 2, \dots, 11$. Непрерывные линии на рис. 1 представляют собой линии постоянного уровня ширины запрещенной зоны. Внешние линии, ограничивающие области существования запрещенных зон, соответствуют величине запрещенной зоны равной нулю из выражения (1).

Как можно видеть из рис.1, при малых углах θ существуют ранее не известные запрещенные зоны между 3-й и 4-й зонами, и 8-й и 9-й зонами.

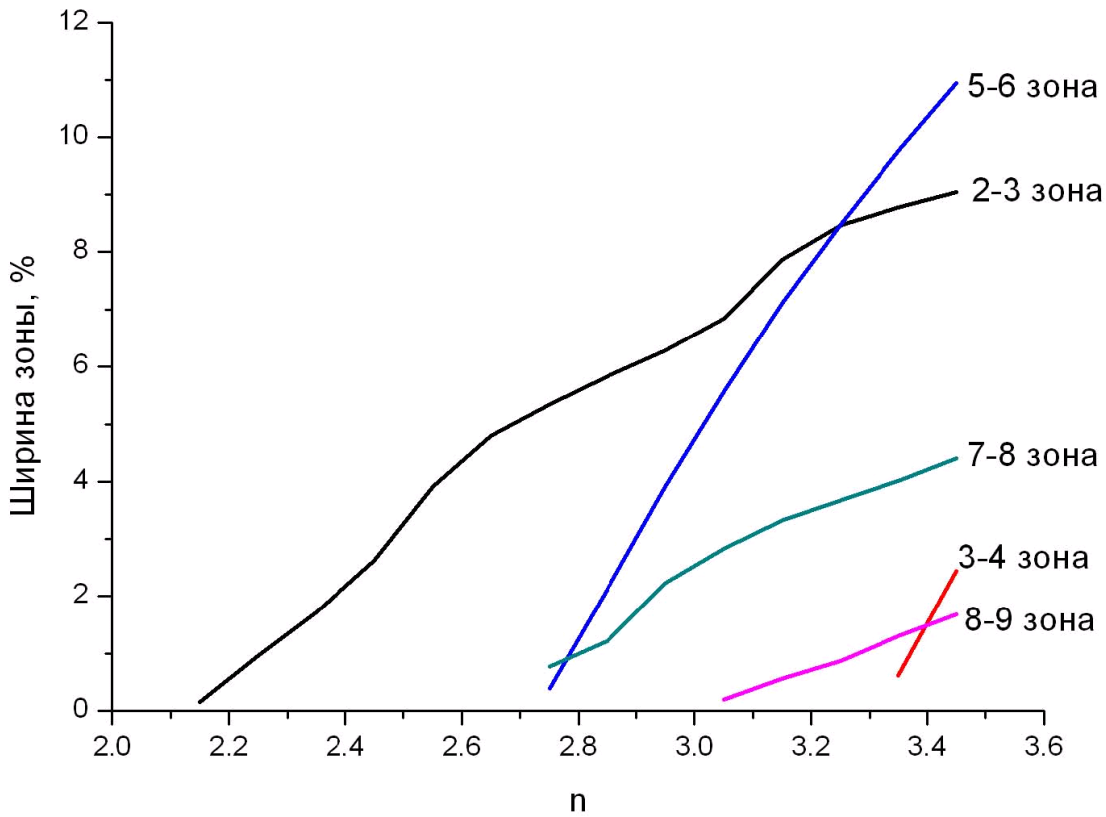


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны от контраста показателя преломления n

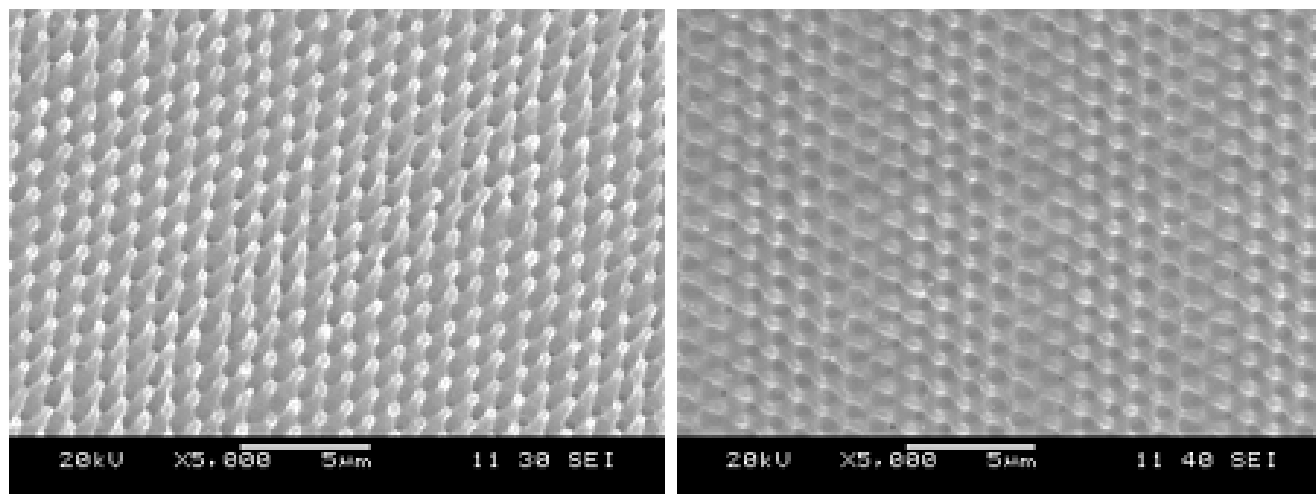
На рисунке 2 представлены графики зависимости ширины запрещенных зон от величины показателя преломления n . Здесь для каждого значения показателя

преломления указан размер запрещенной зоны, максимальный при всех возможных значениях фактора заполнения f и угла θ . Можно видеть, что минимальное значение показателя преломления для возникновения запрещенной зоны в исследованных структурах равно $n_{th} = 2,14$. При значениях $n_{th} > 2,14$ запрещенная зона возможна при симметрии, близкой к ГЦК решетке. Возникновение запрещенных зон при малых углах θ возможно только при значениях $n_{th} = 3,0$. Однако, такая симметрия наиболее просто реализуема исследуемым методом интерференционной литографии – для ввода излучения в фотоматериал не требуется иммерсии, поскольку углы не превышают угол полного внутреннего отражения на границе фотоматериал-воздух. Этот угол составляет от 36 до 43 градусов для различных фоторезистов.

Во втором параграфе приведено описание результатов экспериментального исследования разрешающей способности метода синтеза трехмерных решеток при помощи интерференционной литографии. Синтез осуществлялся при помощи трехкратного экспонирования фоторезиста SU-8 непрерывным излучением He-Cd лазера. Варьировался как период решетки, так и ее симметрия. При различных периодах подбирались параметры синтеза (время экспонирования, время температурной обработки фоторезиста), оптимальные с точки зрения получения механически устойчивых, периодических пористых структур фоторезист-воздух (рис.3,4). На основе анализа массива синтезированных образцов сделаны выводы о закономерностях процесса синтеза при изменении периода решетки, таких, как уменьшение оптимального времени экспонирования при уменьшении периода решетки. Так, из сравнения рис.3 и рис.4 можно видеть, что при периоде решетки 2,5 мкм оптимальное время экспонирования составляет около 15 мин, а при периоде 1,2 мкм – уже 10 мин. При этом небольшие отклонения данного параметра при малом периоде приводят к исчезновению пористой структуры поверхности, а при больших периодах этого не происходит в достаточно широком диапазоне времен экспозиции.

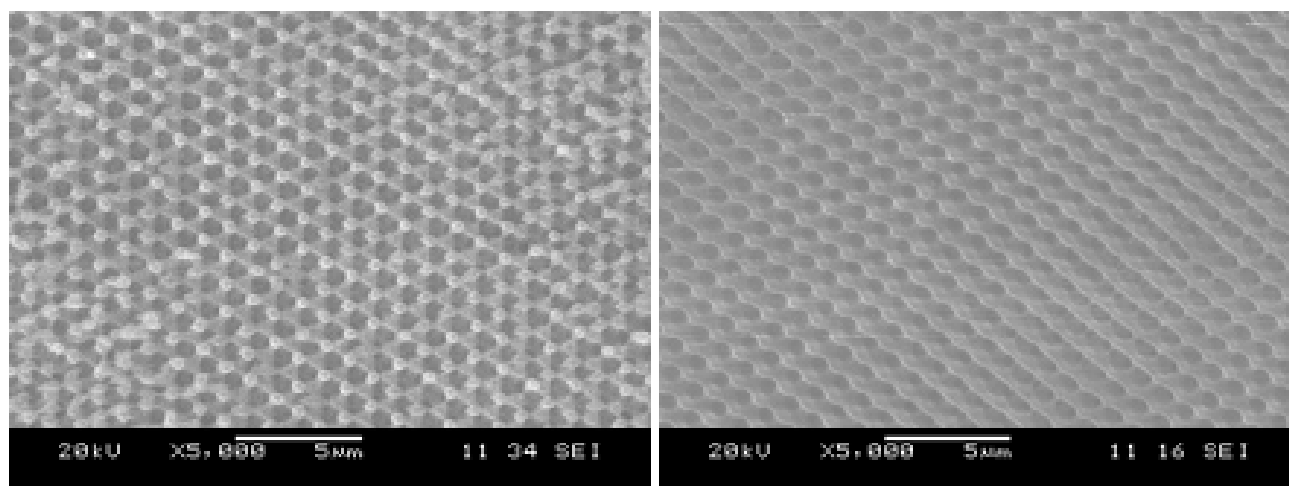
В третьей главе приведены результаты теоретического исследования возможности использования квазипериодической симметрии для получения фотонных запрещенных зон. В частности, рассмотрены двумерные решетки с формой и расположением узлов, соответствующих распределению материала при синтезе методом голографической литографии. Для исследования квазипериодических решеток использовался подход, основанный на анализе аппроксимантов квазикристалла. На рис. 5 показаны распределения диэлектрика, которые могут быть получены при помощи экспонирования фотоматериала интерференционными картинками.

В работе описан метод синтеза таких решеток, состоящий в многократном экспонировании фоторезиста синусоидальным распределением интенсивности, полу-



a)

б)



в)

г)

Рис. 3. Снимки, полученные при помощи растрового электронного микроскопа трёхмерной решётки с периодом 5,5 мкм при времени экспонирования а) 6 мин, б) 15 мин, в) 17 мин, г) 20 мин.

чаемым при интерференции двух когерентных волн и повороте картины интерференции на угол, соответствующий симметрии квазикристалла. Проведен сравнительный анализ решеток различной симметрии (различной степени аппроксиманта квазикристалла и порядка оси симметрии), найдены пороговые значения показателя преломления материала для возникновения запрещенной зоны (Табл.1). Как можно видеть из таблицы, использование квазипериодичности позволяет снизить порог возникновения запрещенной зоны, однако размер самой запрещенной зоны при снижении степени периодичности уменьшается. Таким образом, можно

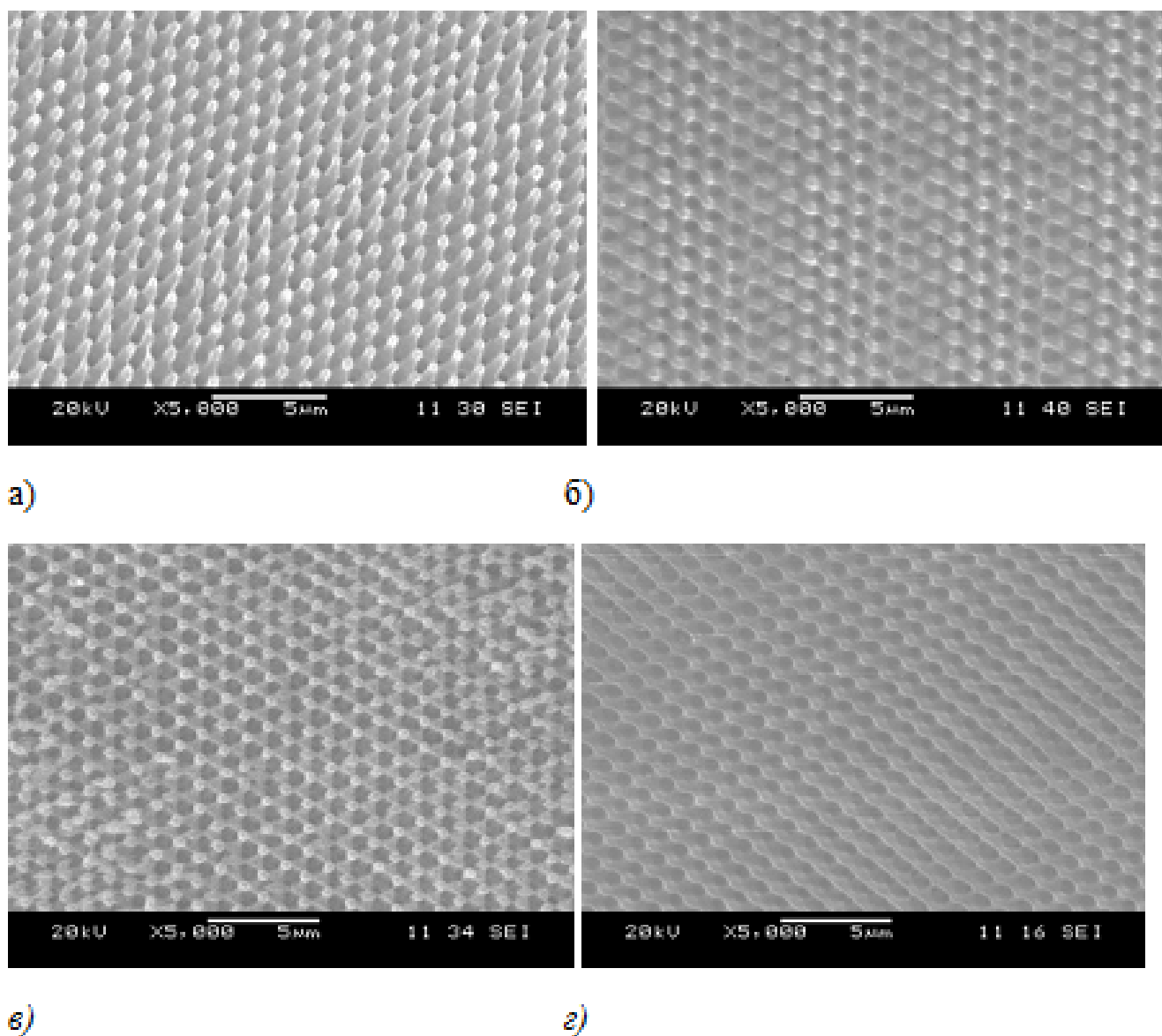


Рис. 4. Снимки, полученные при помощи растрового электронного микроскопа трёхмерной решётки с периодом 1,2 мкм при времени экспонирования а) 5 мин, б) 7 мин, в) 10 мин, г) 27 мин.

сделать вывод о преимуществах использования квазипериодической симметрии для достижения фотонной запрещенной зоны при использовании полимеров в качестве материала решетки.

Кроме двумерных квазикристаллов, также рассмотрены аппроксиманты трехмерных (не голографических) квазикристаллов, и решетки, содержащие большое количество узлов в элементарной ячейке трансляции. Исследована возможность снижения порога возникновения запрещенной зоны по показателю преломления материала за счет более высокой изотропией решетки в таких структурах. Для

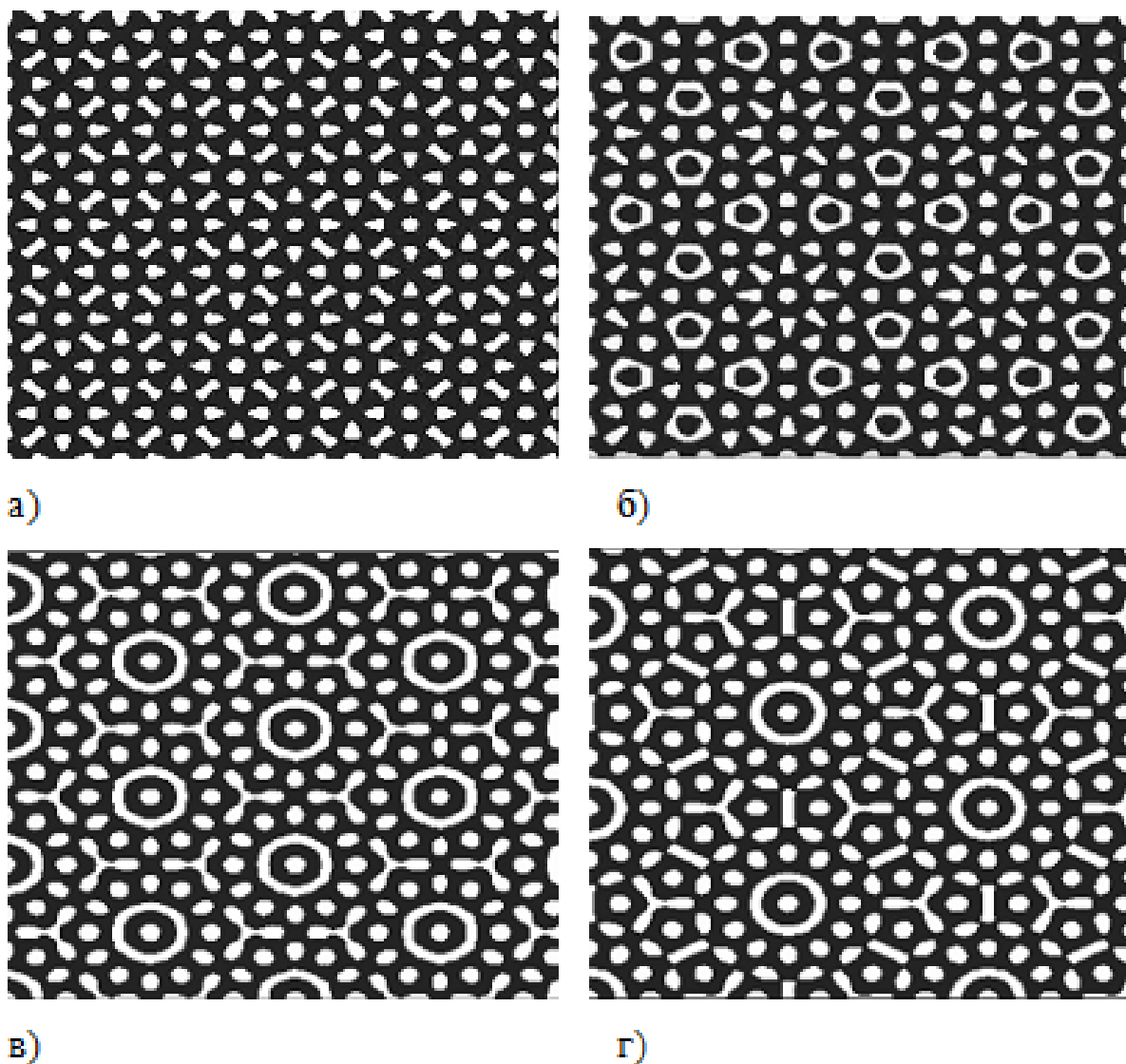


Рис. 5. Распределение диэлектрика а) и б) - для первого и второго аппроксимантов квазикристалла 8-го порядка, в) и г) для первого и второго аппроксимантов квазикристалла 12-го порядка.

ответа на вопрос о том, что более перспективно для создания фотонных структур – строгая периодичность или квазипериодичность, проведено исследование условий возникновения запрещенных зон. Как оказалось, данные структуры хоть и не позволяют достичь более низких порогов показателя преломления по сравнению с обычными фотонными кристаллами, но обладают таким важным свойством формы запрещенной зоны, как более высокая изотропия.

Для анализа зонной структуры квазикристалла были выбраны решетки с координатами атомов аппроксимантов икосаэдрического квазикристалла при проектировании шестимерной объемно-центрированной кубической (ОЦК). Как было

Таблица 1. Порог возникновения и величина запрещенной зоны для нескольких аппроксимантов квазикристаллов различной вращательной симметрии

Порядок оси вращательной симметрии решетки	4 (куб.)	6 (гекс.)	8 (1-ый аппр.)	8 (2-й аппр.)	8 (3-й аппр.)	12 (1-й аппр.)	12 (2-й аппр.)
Порог возникновения запрещенной зоны по диэлектрической постоянной	3,0	1,75	1,7	1,55	1,55	1,5	1,35
Размер запрещенной зоны при $\varepsilon = 12$ (%)	36	38	31	33	33	15	16

показано ранее [18], этим аппроксимантам соответствует реально существующая фаза кремния и германия BC8 и гипотетическая структура BC32. Аппроксимант 1/0 содержит 8 атомов в примитивной ромбоэдрической ячейке ОЦК решетки, а 1/1 аппроксимант - 32 атома, отсюда названия этих структур. Кубические элементарные ячейки аппроксимантов 1/0 и 1/1 содержат 16 и 64 атома, соответственно. На рис.6 показана зонная структура аппроксиманта 1/0 из диэлектрических стержней при значении диэлектрической постоянной $\varepsilon = 12$ и найденном оптимальном факторе заполнения диэлектриком $f=22,7\%$. Полная запрещенная зона размером $\Delta\omega/\omega_m=17,6\%$ расположена между 8 и 9 зонами.

В качестве периодической решетки с большим количеством атомов в элементарной ячейке также была исследована структура решетки кремниевого клатрата Si34. На рис. 7 показана структура решетки Si34 и зонная структура фотонного кристалла с симметрией такой решетки.

В четвертой главе описан новый способ интерференционной литографии, позволяющий осуществлять синтез структур наперед заданной формы. Данный подход является новым методом микростереолитографии, основанным на экспонировании фотоматериала последовательностью картин многолучевой интерференции. Освещение фотоматериала производится последовательностью экспозиций группами взаимно когерентных волн. Выбор амплитуды (интенсивность и фаза) каждой волны в группе осуществляется таким образом, чтобы обеспечивать максимальный контраст получаемого распределения при одновременном выполнении условия отсутствия побочных фурье-гармоник распределения.

Амплитуды волн в каждой группе, соответствующей одной из экспозиций, определяются как амплитуды волн, возникающих в результате дифракции на объекте одной из волн в N определенным образом выбранных направлений. Таким образом, для j -ой группы амплитуда i -ой волны равна:

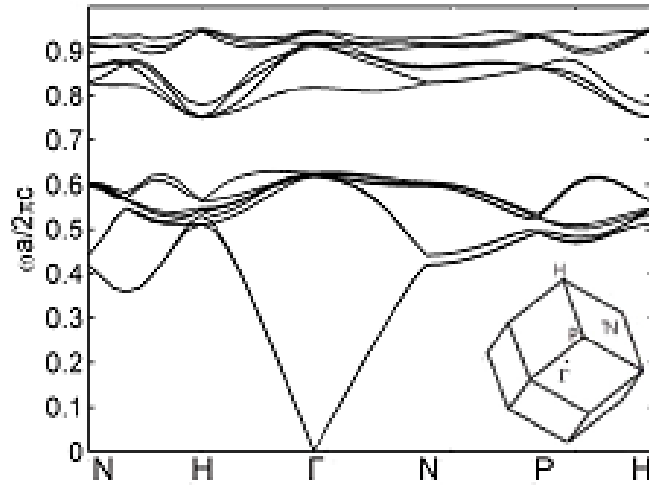
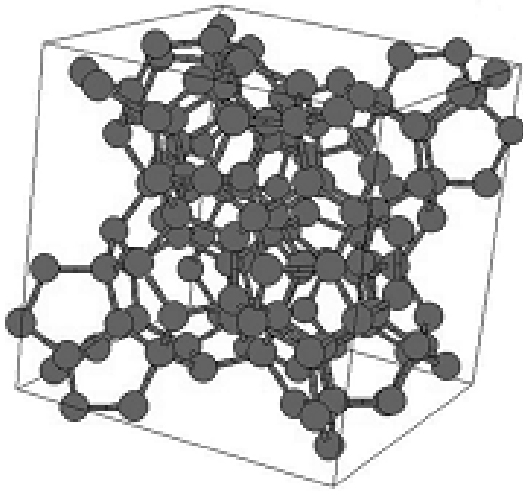
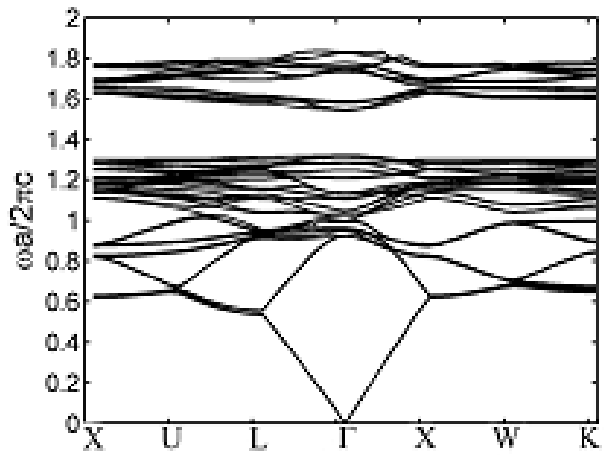


Рис. 6. Зонная структура аппроксиманта 1/0, составленного из диэлектрических стержней (первые 15 зон). Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, где ω - циклическая частота, a - размер кубической ячейки аппроксиманта 1/0, c - скорость света в вакууме. По горизонтали отмечены точки высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК решетки, точки обозначены на вставке к рисунку.



а)



б)

Рис. 7. Клатрат Si34: а) четыре примитивных ячейки решетки, б) зонная структура фотонно-кристаллической решетки при диэлектрической постоянной, равной $\varepsilon = 12$, факторе заполнения $f = 22\%$. Размер запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m = 15,6\%$.

$$A_{i,j} = \int \varepsilon(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

где $\varepsilon(r) = 1$ внутри объекта, $\varepsilon(r) = 0$ вне объекта, k_i - волновой вектор i -ой волны в группе. В результате N экспонирований получается следующее распределение плотности поглощенной энергии:

$$E(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^N \left| \sum_{i=0}^N A_{i,j} \cdot \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \right|^2$$

Ожидается, что таким образом в трехмерном случае можно получить около $N^3/2$ вокселей объекта с разрешением порядка длины волны (двухмерному случаю соответствует N^2 пикселей). Проведено моделирование процесса формирования различных структур, подтвердившее работоспособность как предложенного метода, так и найден и протестирован способа расчета амплитуд волн, которыми осуществляется экспонирование. Пример одной из таких модельных структур показан на (рис.8).

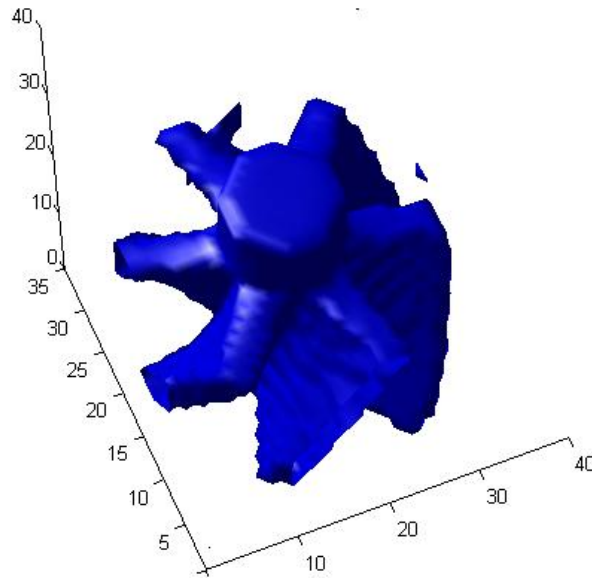


Рис. 8. Поверхность уровня в трехмерном распределении плотности поглощенной энергии излучения. Результат моделирования сложения картин интерференции, рассчитанных для синтеза трехмерной структуры - турбины.

Проведено моделирование процесса формирования различных структур, найден и протестирован способ расчета амплитуд волн, которыми осуществляется экспонирование.

Моделирование осуществлялось с учетом выбора оптимальной поляризации волн и ориентации волновых векторов. Продемонстрирован способ ориентации волновых векторов, позволяющий осуществлять одновременный синтез многих идентичных объектов. Реализован способ расчета непериодических трехмерных картин с использованием двухмерного быстрого Фурье-преобразования. Показа-

но, что разрешающая способность метода соответствует дифракционному пределу оптики. Предложены способы технической реализации данной технологии микро-стереолитографии, проведен анализ преимуществ метода.

В первом параграфе **пятой главы**, рассмотрены возможности получения новых фотоматериалов для литографии, позволяющие избежать процесса репликации. С этой целью экспериментально исследован метод синтеза нанокompозитного метаматериала – наночастицы-фоторезист. Измерены показатели преломления синтезированных суспензий наночастиц диоксида титана и уровень их рассеяния. На рис.9 показаны результаты измерения показателя преломления суспензий при разных концентрациях частиц. На основе этих измерений и при использовании модели эффективной среды определен показатель преломления частиц, который составил $n = 2,49$.

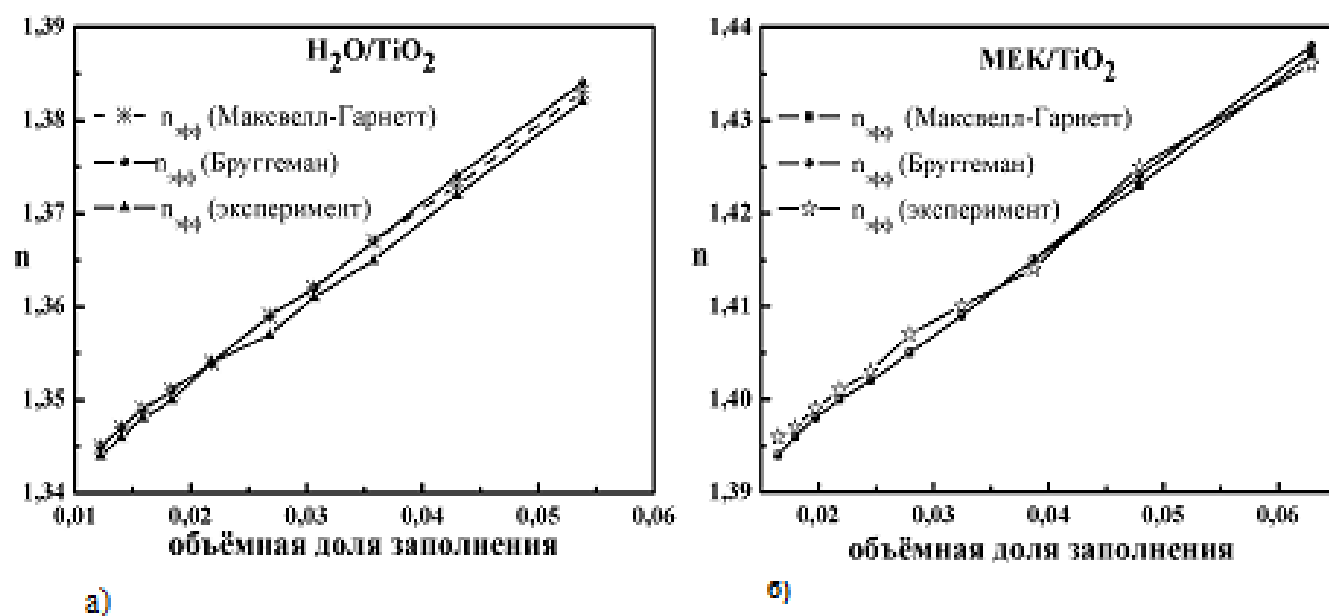


Рис. 9. а) Измерение показателя преломления суспензий наночастиц TiO_2 в воде (а) и метил-этил-кетоне (МЕК) (б) на длине волны 589нм.

При помощи суспензий частиц в метил-этил кетоне получен новый метаматериал, который является прозрачным в видимой области спектра при рекордно высоких концентрациях наночастиц, и соответственно, обладающий высоким показателем преломления. Продемонстрировано, что данный материал сохраняет способность к фотополимеризации.

Во втором параграфе описаны результаты моделирования процесса записи $\chi^{(2)}$ – решеток в одномерном фотонном кристалле, выполненном из изотропного ма-

териала, например, стекла или фотополимера. Выполнен расчет распределения полей первой и второй гармоник в данном материале. На основе приближения, что наведенная в поле двух гармоник нелинейная восприимчивость материала пропорциональна среднему по времени кубу поля $\chi^{(2)} \propto \langle E \rangle^3$ получено распределение наведенной нелинейности. На рис.10 показано распределение полей гармоник и наведенная решетка $\chi^{(2)}$.

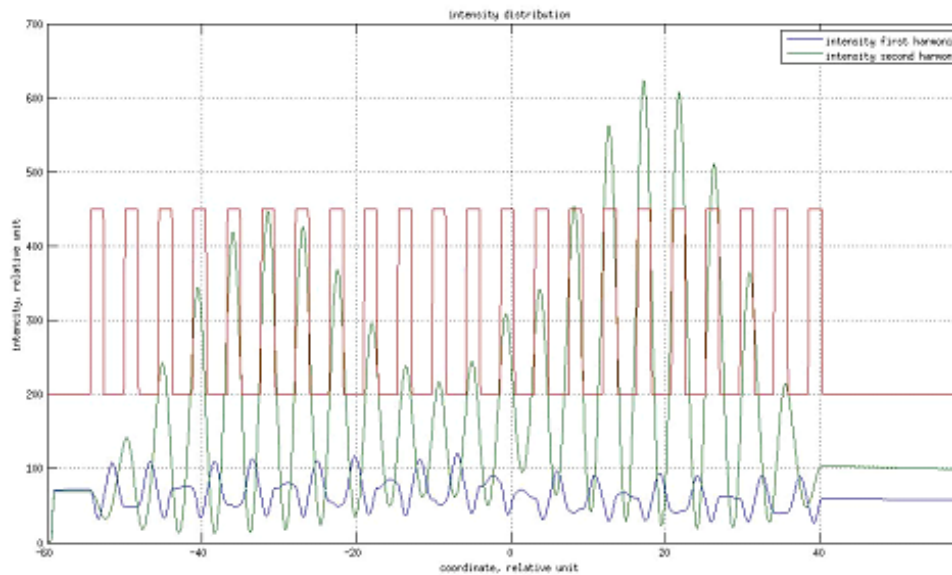


Рис. 10. Распределение интенсивностей первой и второй гармоник при длине волны первой гармоники, равной 1,266мкм.

Исследовано влияние фотонной запрещенной зоны на эффективность генерации второй гармоники на записанной решетке. За счет рассмотрения спектра волн, формирующих решетку найдены оптимальные длины волн излучения, определяемые структурой фотонного кристалла.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

1. В результате оптимизации структуры фотонных кристаллов, получаемых методом двухволновой интерференционной литографии:

- определены условия существования запрещенных зон при различных значениях угла между векторами, фактора заполнения диэлектриком и показателя преломления материала;
- обнаружены новые, ранее неизвестные запрещенные зоны между зонами 3 и 4 и зонами 8 и 9;

2. Продемонстрирована возможность синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии в фоторезисте SU-8 при помощи

излучения, соответствующего области низкого поглощения фоторезиста и обнаружено:

- для получения методом интерференционной литографии решеток с различным периодом следует определять оптимальные условия синтеза (дозу экспонирования и время запекания) для каждого периода решетки;
- решетки с меньшим периодом требуют меньшей плотности поглощенной энергии для получения пористой структуры, чем решетки с большим периодом;
- разрешающая способность интерференционной литографии при использовании катионной полимеризации существенно ниже разрешающей способности в этом же фоторезисте при других способах экспонирования;

3. В результате исследования двумерных и трехмерных аппроксимантов квазикристаллов с фотонной запрещенной зоной, получаемых методом интерференционной литографии:

- показано, что ширина запрещенной зоны и порог её возникновения по диэлектрической постоянной даже у самых низких аппроксимантов, приближается к соответствующим значениям у квазикристаллов. Причем ширина запрещенной зоны уменьшается, а порог её возникновения по диэлектрической постоянной снижается при возрастании порядка аппроксиманта;
- обнаружена двумерная структура, являющаяся аппроксимантом квазикристалла, обладающая самым низким порогом запрещенной зоны для ТМ-поляризации излучения, равным 1,35;
- впервые обнаружена фотонная запрещенная зона в аппроксиманте трехмерного фотонного квазикристалла величиной до 18%, продемонстрирована возможность существования запрещенных зон в трехмерных фотонных квазикристаллах.

4. В результате исследования зонной структуры фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si_{34} , содержащего 34 узла в примитивной ячейке в диапазоне диэлектрической постоянной $\varepsilon = 7 - 12$:

- обнаружена запрещенная зона размером 15,6%;
- показано, что изотропность фотонных запрещенных зон лежит в пределах 3-8% и возрастает при росте диэлектрической постоянной.

5. Продемонстрирована возможность синтеза трехмерных объектов произвольной формы при помощи многократного экспонирования фотоматериала картиной интерференции многих волн:

- разработан способ расчёта амплитуд и фаз волн по заданной форме объекта таким образом, что сложение набора картин интерференции этих волн обеспечит трехмерное распределение плотности поглощенной энергии, поверхность постоянного уровня которого будет совпадать с поверхностью синтезируемого объекта;
- предложена схема экспонирования фотоматериала интерферирующими волнами, позволяющая выполнять одновременный (параллельный) синтез многих идентичных объектов.

6. Получен новый нанокompозитный материал, состоящий из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана с объёмной концентрацией наночастиц около 38%, со следующими свойствами:

- способность к фотополимеризации;
- низкий уровень рассеяния света;
- показатель преломления 1,97.

7. Методом конечных разностей во временном домене исследованы свойства одномерного фотонного кристалла, изготовленного из centrosymmetricного материала:

- рассчитано распределение наведенной $\chi^{(2)}$ – нелинейности при распространении волн;
- обнаружена генерация второй гармоники на наведенной нелинейности с максимальной эффективностью 0,22%;
- продемонстрирована принципиальная возможность генерации третьей и четвертой гармоник.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселаго В. Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ε и μ // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 92. – №. 7. – С. 517-526.
2. Pendry J. B., Smith D. R. Reversing light with negative refraction // Physics Today. – 2004. – Т. 57. – С. 37-43.

3. Choi M. et al. A terahertz metamaterial with unnaturally high refractive index //Nature. – 2011. – T. 470. – №. 7334. – C. 369-373.
4. Kocaman S. et al. Zero phase delay in negative-refractive-index photonic crystal superlattices //Nature Photonics. – 2011. – T. 5. – №. 8. – C. 499-505.
5. Pendry J. B., Schurig D., Smith D. R. Controlling electromagnetic fields //science. – 2006. – T. 312. – №. 5781. – C. 1780-1782.
6. Prasad T., Colvin V., Mittleman D. Superprism phenomenon in three-dimensional macroporous polymer photonic crystals //Physical Review B. – 2003. – T. 67. – №. 16. – C. 165103.
7. Lu D., Liu Z. Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging //Nature communications. – 2012. – T. 3. – C. 1205-1211
8. Быков В.П. Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. – 1972. – Т.62. – № 2. – С. 505– 513
9. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics //Physical review letters. – 1987. – T. 58. – №. 20. – C. 2059-2062. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices //Physical review letters. – 1987. – T. 58. – №. 23. – C. 2486-2489.
10. Noda S. et al. Alignment and stacking of semiconductor photonic bandgaps by wafer-fusion //Journal of lightwave technology. – 1999. – T. 17. – №. 11. – C. 1948.
11. Sun H. B., Matsuo S., Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin //Applied Physics Letters. – 1999. – T. 74. – №. 6. – C. 786-788.
12. Wijnhoven J. E. G. J., Vos W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania //Science. – 1998. – T. 281. – №. 5378. – C. 802-804.
13. Campbell M. et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography //Nature. – 2000. – T. 404. – №. 6773. – C. 53-56.
14. Labeyrie A., Flamand J. Spectrographic performance of holographically made diffraction gratings //Optics Communications. – 1969. – T. 1. – №. 1. – C. 5-8.
15. Ullal C. K. et al. Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 26. – C. 5434-5436.
16. Lin Y., Herman P. R., Darmawikarta K. Design and holographic fabrication of tetragonal and cubic photonic crystals with phase mask: toward the mass-production of three-dimensional photonic crystals //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 7. – C. 071117.
17. Blanco A. et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres //Nature. – 2000. – T. 405. – №. 6785. – C. 437-440.

18. Arie A., Voloch N. Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals // Laser and Photonics Reviews. – 2010. – Т. 4. – №. 3. – С. 355-373.
19. Sasaki Y., Ohmori Y. Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers // Applied Physics Letters. – 1981. – Т. 39. – №. 6. – С. 466-468.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

I. Монография

1. Dyachenko, P.N., Miklyaev, Y.V. A photonic band gap in quasicrystal-related structures, chapter in book “Photonic Crystals: Fabrication, Band Structure and Applications” - 2011, p. 115-133.

II. Статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК России

2. Miklyaev Yu.V., Meisel D.C., Blanco A., von Freymann G., Busch K., Koch W., Enkrich C., Deubel M., Wegener M. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: Fabrication, optical characterization, and band-structure calculations// Applied Physics Letters -2003. V.82. N8. – p.1284-1286.
3. Dyachenko P. N., Kundikova N. D., Miklyaev Yu. V. Band structure of a photonic crystal with the clathrate Si-34 lattice// Phys. Rev. B - 2009. – v.79. - p. 233102.
4. Дьяченко П. Н., Микляев Ю. В., Дмитриенко В. Е. Трехмерный фотонный квазикристалл с полной запрещенной зоной// Письма в ЖЭТФ – 2007. - т.86, N 4. – с. 270–273.
5. Kundikova N.D., Miklyaev Yu.V., Pikhulya D.G. Rhombohedral photonic crystals by triple-exposure interference lithography: Complete photonic band gap Optics Communications – 2012. – v.285. - N6. – p. 1238-1241.
6. Dyachenko P.N., Karpeev S.V., Fesik E.V., Miklyaev Yu. V., Pavelyev V.S., Malchikov G.D. The three-dimensional photonic crystals coated by gold nanoparticles// Optics Communications – 2011. – v.284. – N3. – p.885-888.
7. Miklyaev, Y.V., Karpeev, S.V., Dyachenko, P.N., Pavelyev, V.S., Fabrication of three-dimensional photonic crystals by interference lithography with low light absorption// Journal of Modern Optics – 2009. – v. 56. - N9. – p. 1133-1136.
8. Dyachenko P. N., Miklyaev Yu. V., Dmitrienko V. E., Pavelyev V. S., Complete photonic band gap in icosahedral quasicrystals with a body-centered six-dimensional lattice, Proceedings of SPIE, V. 6989, 69891T (2008).
9. Dyachenko, P.N., Miklyaev, Yu.V. Band structure calculations of 2D photonic pseudoquasicrystals obtainable by holographic lithography // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, - 2006. - V. 6182, Article number 61822I

10. Пихуля Д.Г., Микляев Ю.В. Зонные структуры трехмерных фотонных кристаллов, получаемых методом интерференционной литографии// Изв. РАН, Сер. Физическая – 2006. – т. 70. – с. 1972-1974.

11. Герасимов А. М., Кундикова Н. Д., Микляев Ю. В. Использование наночастиц диоксида титана для управления показателем преломления фоторезиста SU-8 для синтеза трехмерных фотонных кристаллов// Вестник ЮУрГУ Серия: математика, механика, физика – 2012. – N34. – с. 142-144.

12. Герасимов А. М., Кундикова Н. Д., Микляев Ю. В., Пихуля Д.Г., Терпугов М.В. Эффективность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала// Вестник ЮУрГУ Серия: математика, механика, физика – 2012. – т.5. – N2. – с. 147-150.

13. Микляев Ю.В., Карпеев С.В., Дьяченко П.Н., Павельев В.С., Полетаев С.Д. Интерференционно - литографический синтез трехмерных фотонных кристаллов с использованием излучения, слабопоглощаемого фоторезистом// Компьютерная оптика – 2008. – т. 32. - N4. - с. 357-360.

III. Статьи в других изданиях

14. П. Н. Дьяченко, Ю. В. Микляев, В. Е. Дмитриенко, Трехмерный фотонный квазикристалл с полной запрещенной зоной, В сб.: Труды международной научной конференции молодых ученых и специалистов "Оптика-2007 Т. 2. С. 108., 2007.

15. П. Н. Дьяченко, В.С. Павельев, Ю. В. Микляев, В. Е. Дмитриенко, Зонная структура аппроксимантов трехмерных квазикристаллов, В материалах третьего российского семинара по волоконным лазерам, С. 97., 31 марта – 2 апреля, 2009.

16. П.Н. Дьяченко, Ю.В. Микляев, С.В. Карпеев, В.С. Павельев, С.Д. Полетаев, Интерференционно-литографический синтез трехмерных фотонных кристаллов Труды международной научно-технической конференции Металлдеформ-2009, Т 1. С. 232-238 (2009)

17. Meisel D, Miklyaev I, Wegener M. Method for the production of photoresist structures Patent DE10332651A1, DE50308738D1, EP1523697A2, EP1523697B1, US7407737, US20060154178, WO2004010222A3, WO2004010222 A2 PCT/EP2003/007819 priority date 22.07.2002.

18. Микляев Ю.В., Зайцев К.А., Адаменко М.А. Способ получения трехмерных объектов (патент РФ № 2491594) дата приоритета 02.12.2011.

Микляев Юрий Владимирович

**СИНТЕЗ ФОТОННЫХ СТРУКТУР
МЕТОДОМ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ**

Специальность 01.04.07 – "Физика конденсированного состояния"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать . Формат 60 × 84 1/16. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 0,70. Уч.-изд.л. 0,78. Тираж 100 экз. Заказ 279/290.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ:
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.