

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования "Южно-Уральский
государственный университет"

На правах рукописи

МИКЛЯЕВ Юрий Владимирович

**ФОТОННЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н. Н.Д. Кундикова

Челябинск 2014

Оглавление

Введение	5
1 Фотонные кристаллы и литография. Обзор литературы.	29
1.1 Понятие фотонного кристалла. История возникновения.	30
1.2 Трехмерные фотонные квазикристаллы.	46
1.3 Двухмерные фотонные кристаллы и квазикристаллы.	51
1.4 Микростереолитография как метод синтеза трехмерных структур произвольной формы.	54
1.5 Композитные и нелинейные материалы для синтеза фотонных кристаллов.	61
1.5.1 Нанокомпозитные материалы на основе фоторезиста для синтеза фотонных кристаллов	61
1.5.2 Запись $\chi^{(2)}$ решеток в одномерных фотонных кристаллах	64
2 Метод интерференционной литографии при синтезе трехмерных фотонных кристаллов.	72
2.1 Теоретическое исследование возможности оптимизации схемы синтеза фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.	73

2.2	Разрешающая способность метода интерференционной литографии при синтезе фотонных кристаллов в фоторезисте SU-8	84
2.3	Выводы к главе 2.	96
3	Зонная структура аппроксимантов трехмерных квазикристаллов и кристаллов с большим количеством узлов в элементарной ячейке трансляции.	98
3.1	Двухмерные аппроксиманты фотонных кристаллов, полученные методом голограммической литографии.	99
3.1.1	Геометрическая структура	99
3.1.2	Метод вычислений зонной структуры аппроксимантов квазикристаллов.	103
3.2	Зонная структура фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si 34.	117
3.3	Зонная структура трехмерных фотонных аппроксимантов квазикристалла.	124
3.4	Выводы к главе.	136
4	Синтез трехмерных объектов произвольной формы при помощи интерференционной литографии	138
4.1	Описание метода создания трехмерных объектов произвольной формы с помощью интерференционной литографии.139	139
4.2	Амплитуды интерферирующих волн.	142
4.3	Параллельный синтез многих идентичных элементов. . . . 151	151
4.4	Освещение с направлений, охватывающих углы 4π и 2π стерадиан.	154

4.5 Конструкция установки для практической реализации предлагаемого метода стереолитографии.	156
4.6 Выводы к главе.	161
5 Композитные и нелинейные материалы для синтеза фотонных кристаллов	162
5.1 Нанокомпозитные материалы на основе фоторезиста для синтеза фотонных кристаллов	163
5.1.1 Модель Максвелла-Гарнетта	164
5.1.2 Модель Бруггемана	165
5.1.3 Пределы Винера	166
5.1.4 Синтез суспензий наночастиц диоксида титана . . .	167
5.1.5 Исследование эффективного показателя преломления суспензий наночастиц TiO ₂	171
5.1.6 Синтез нанокомпозитного фотоматериала фоторезист SU-8 - наночастицы диоксида титана	174
5.1.7 Исследование уровня рассеяния нанокомпозитного фотоматериала	176
5.1.8 Исследование фоточувствительных свойств нанокомпозитного материала фоторезист/наночастицы .	179
5.2 Запись $\chi^{(2)}$ -решеток в одномерных фотонных кристаллах. Построение модели, описывающей процесс генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах. . .	180
5.2.1 FDTD метод	180
5.2.2 Решение модельных задач методом конечных разностей во временной области	184
5.2.3 Процесс формирования $\chi^{(2)}$ -решеток в фотонном кристалле.	191

5.2.4 Расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала	196
5.3 Выводы к главе 5	198
Заключение	200
Литература	204

Введение

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) [3]. Это понятие относится как к материалам с экстремально высокими [4], так и с нулевыми [5] показателями преломления и диэлектрическими проницаемостями. С метаматериалами связаны эффекты оптической маскировки [6], сверхдисперсии [7], сверхразрешения [8, 9], 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 прелом-

ления или диэлектрической проницаемости [10, 11]. 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 [12, 13], затруднено потребностью в слишком большом количестве слоев и высокой стоимостью процесса при производстве образцов макроскопических размеров. Использование стереолитографии на основе двухфотонного поглощения [14] ограничено низкой скоростью процесса, а синтез искусственных опалов подвержен наличию большого количества структур-

ных дефектов [15–17]. На данный момент самым перспективным методом синтеза фотонных кристаллов является метод интерференционной литографии, состоящий в экспонировании объема фотоматериала картиной интерференции двух или нескольких волн [18].

Интерференционная литография возникла как метод синтеза дифракционных решеток и дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [19]. Реализация двумерной решетки при помощи интерференционной литографии была осуществлена в 1997г. [20]. Начиная с 2000г. этот метод начал применяться для синтеза трехмерных фотонных кристаллов [18, 21, 22]. 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. Однако, к настоящему моменту существует ряд проблем, препятствующих широкому внедрению данного метода.

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 интерференции волн, расположенных в той 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 [15]. В тоже время, существует возможность увеличения показателя преломления самого фоточувствительного материала за счет применения нанокомпозитных 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 [23]. 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 на-

веденной анизотропии, например, $\chi^{(2)}$ - решеток [24]. 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.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

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

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 основные понятия: фотонного кристалла, фотонной запрещенной зоны. Во второй и третьей частях приведено описание основных методов синтеза трехмерных и двумерных фотонных кристаллов и выполнено сравнение их преимуществ и недостатков. В четвертой части главы рассмотрены основные симметрийные свойства квазипериодических структур, способы вычис-

ления 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.

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. 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. 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 исследования возможностей использования квазипериодической симметрии для получения фотонных запрещенных зон. В частности, рассмотрены двумерные решетки, с формой и расположением узлов, соответствующих распределению материала при синтезе голограммической литографией. Указан способ синтеза таких решеток. Проведен сравнительный анализ решеток различной симметрии (различной степени аппроксиманта квазикристалла и порядка оси симметрии), найдены пороговые значения показателя преломления материала для возникновения запрещенной зоны. Сделаны выводы 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 голограммических) квазикристаллов, и решетки, содержащие большое количество узлов в элементарной ячейке трансляции. Была выполнена проверка, может ли быть снижен порог возникновения запрещенной зоны по показателю преломления материала за счет более высокой изотропии решетки в таких структурах. В качестве периодической решетки с большим количеством атомов в элементарной ячейке также была исследована структура решетки кремниевого клатрата Si₃4. Чтобы ответить на вопрос о том, что более перспективно для создания фотонных структур – строгая периодичность или квазипериодичность, проводилось 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, они обладают таким важным свойством формы запрещенной зоны, как более высокая изотропия.

В четвертой главе описан новый способ интерференционной литографии, позволяющий осуществлять синтез структур наперед заданной формы поверхности. Данный подход является новым методом микростереолитографии, основанным на экспонировании фотоматериала последовательностью картин многолучевой интерференции. 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. Показано, что разрешающая способность метода соответствует дифракционному пределу оптики. Обсуждаются способы технической реализации данной технологии микростереолитографии, проводится анализ преимуществ метода.

В пятой главе, в первом параграфе рассмотрены возможности получения новых фотоматериалов для литографии, позволяющие избежать процесса репликации. С этой целью экспериментально исследован метод синтеза нанокомпозитного метаматериала – наночастицы-фоторезист. Измерены показатели преломления синтезированных суспензий наночастиц диоксида титана, и уровень их рассеяния. В результате получен новый метаматериал, который является прозрачным в видимой области спектра при рекордно высоких концентрациях наночастиц, благодаря чему 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 материала, 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. 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 двухвольновой 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%, про-

демонстрирована возможность существования запрещенных зон в трехмерных фотонных квазикристаллах.

4. В результате исследования зонной структуры фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si₃4, содержащего 34 узла в примитивной ячейке в диапазоне диэлектрической постоянной $\epsilon = 7 - 12$:

- 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 нанокомпозитный 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 центросимметричного 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.

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 $\Delta\omega_m/\omega = 15,6\%$ 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 нанокомпозитный 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

ние, 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 оптимальная симметрия решетки для получения фотонной запрещенной зоны при синтезе методом трехкратного экспонирования отличается от гранецентрированной решетки. Найдена оптимальная геометрия решетки, позволившая существенно улучшить ее параметры. Показано существование новых запрещенных зон.
2. Научная новизна защищаемого положения 2 заключается в том, что 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 исследована зонная структура последовательности аппроксимантов квазикристаллов определенной, ранее не исследованной геометрии. Сделан вывод о наличии у соответствующего квазикристалла запрещенной зоны.
4. Научная новизна защищаемого положения 4 заключается в том, что 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 впервые получен оптически однородный композитный материал 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 нанокомпозитного 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 других 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 нанокомпозитного 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 излу-

чения, обладающих низкой себестоимостью и высокой эффективностью при низких интенсивностях входного излучения.

Внедрение результатов работ и рекомендации по их дальнейшему 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 нанокомпозитного 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.

Полнота изложения материалов диссертации

Основное содержание работы представлено в докладах на международных, всероссийских и региональных конференциях, в 18 публикациях включая 11 статей в рецензируемых журналах, из них 9 – международные издания, 2 патента и одну главу в монографии.

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 нанокомпозитных 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), эксперимен-

тальное 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 докторанта в материалы, представленные в диссертации, был определяющим.

Структура и объем диссертации

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

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

ния 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., Карпев 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. Карпев, 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.

Глава 1

Фотонные кристаллы и литография.
Обзор литературы.

1.1 Понятие фотонного кристалла. История возникновения.

Под фотонным кристаллом понимается трехмерно-периодически структурированный диэлектрик, который создает в пространстве периодически неоднородное распределение диэлектрической проницаемости [10, 25, 26]. Такая модуляция диэлектрической проницаемости приводит к возникновению зонной структуры энергетических уровней фотонов. Можно проследить аналогию между фотонными кристаллами и обычными кристаллами. В обычном кристалле ионы (ядра) атомов расположены в трехмерной решетке. Что приводит к возникновению трехмерно-периодического распределения электрического потенциала. В поле этого потенциала энергетические уровни электронов распределены по зонам, иными словами, энергия электрона может принимать только определенные значения, соответствующие определенному энергетическому уровню, аналогично тому, как это происходит в поле потенциальной ямы. Потенциал в кристалле бесконечен и периодичен в пространстве, а в потенциальной яме пространственно ограничен, но и то и другое приводит к возникновению уровней энергии. В фотонном кристалле аналогом трехмерно-периодической модуляции потенциала служит модуляция диэлектрической проницаемости, или показателя преломления. Такая модуляция приводит к возникновению дискретизации уровней энергии для электромагнитных волн, т.е. возникновению зонной структуры для фотонов.

Возникновение фотонных запрещенных зон можно наглядно представить себе следующим образом. Трехмерно-периодическое распределение диэлектрика приводит к тому, что электромагнитная волна, рас-

пространяющаяся в определенном направлении, испытывает отражение на структуре как на брэгговской решетке или многослойном диэлектрическом зеркале. Такое «зеркало» отражает свет только в определенном диапазоне длин волн, называемом стоп-зоной, положение которой в частотном спектре зависит от периода решетки. Если для всех направлений существует область перекрытия частот стоп-зон, то такая область образует фотонную запрещенную зону. Свет с длиной волны, принадлежащей этой области, не может распространяться ни в каком направлении. Таким образом, атом внутри фотонного кристалла не может испускать свет на этой длине волны. Отсюда становится понятен пороговый характер возникновения запрещенной зоны по величине контраста диэлектрической проницаемости решетки. Дело в том, что различным направлениям в кристалле соответствует различная периодичность. Таким образом, середины стоп-зон могут быть значительно смещены друг относительно друга для разных направлений – например, для квадратной решетки периоды вдоль диагонали и стороны куба относятся как $1 \text{ к } \sqrt{2}$. Для того, чтобы обеспечить перекрытие стоп-зон, необходимо сделать их размер достаточно большим, что достигается созданием решеток диэлектрик-воздух из материалов с высоким показателем преломления. С другой стороны, перекрытие стоп-зон, легче обеспечить при более изотропной периодичности, т.е. при форме зоны Бриллюэна, близкой к сферической. Для периодических (не квазипериодических) структур наиболее симметричной формой зоны Бриллюэта обладает гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК), показанной на рис.1.1.

Для дискретного спектра энергий фотонов необходимо трехмерная локализация или трехмерная периодическая модуляция показателя прелом-

ления. В таблице 1.1 продемонстрированы основные аналогичные понятия для фотонных и обычных, «электронных», кристаллов.

Таблица 1.1. Сравнение обычного (электронного) кристалла с фотонным кристаллом

Кристалл	Фотонный кристалл
электроны	фотоны
решетка атомов	решетка диэлектрика
периодически распределенный потенциал	периодически модулированная диэлектрическая проницаемость
Зонная структура энергетических уровней	

Также как электроны в кристалле, электромагнитные волны в фотонном кристалле могут описываться в формализме волн Блоха, т.е. в фотонном кристалле, аналогично волноводу, свет распространяется в виде набора мод, которые являются собственными модами кристалла. Но, в отличие от волновода, в трехмерном фотонном кристалле моды могут распространяться в произвольном направлении.

Наличие запрещенной зоны в спектре энергетических уровней фотонов должно приводить к подавлению спонтанного испускания атомов, чья энергия перехода соответствует энергии фотона в запрещенной зоне. Таким образом, фотонный кристалл позволяет управлять спонтанным излучением или, иными словами, плотностью состояний электромагнитных колебаний.

Впервые идея управления спонтанным излучением атомов (подавления спонтанного излучения атомов), находящихся в среде с трехмерно-

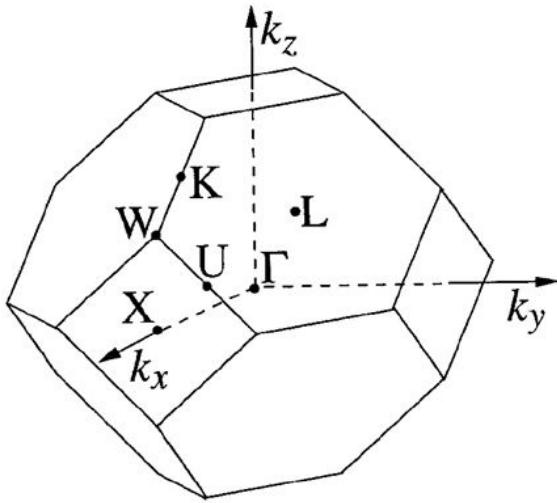


Рис. 1.1: Зона Бриллюэна ГЦК решетки с обозначением точек высокой симметрии – вершина W, середина шестиугольной грани L, середины ребер K и U, середина квадратной грани X, начало координат Г.

периодической модуляцией показателя преломления, была высказана в работах Быкова В.П. [10, 27, 28] в 1972 г. Затем эта возможность была заново и независимо "переоткрыта" в 1987 г. Э.Яблоновичем и С.Джоном [25, 26], которыми и был предложен термин «фотонный кристалл». В отличие от обычного кристалла, в котором волна плотности вероятности электрона скалярна, поле электромагнитной волны носит векторный характер. Именно векторный характер электромагнитной волны приводит к пороговому характеру возникновения запрещенной зоны по глубине модуляции показателя преломления. В 1990 г. был разработан новый математический аппарат, соответствующий векторному характеру поля, и была впервые рассчитана зонная структура фотонного кристалла [29]. В данной работе была теоретически обнаружена фотонная запрещенная зона.

Несмотря на то, что были предсказаны уникальные возможности фотонных кристаллов с точки зрения управления процессами распространения, генерации и поглощения света [11], для реализации этих возмож-

ностей требуется решить техническую задачу изготовления структур с периодом, сравнимым с длиной волны излучения. Данная задача становится особенно сложной при переходе в область коротких длин волн, соответствующих ближнему инфракрасному и видимому диапазонам. Значительные технологические трудности в изготовлении решеток фотонных кристаллов для оптического диапазона длин волн привели к тому, что только в 2000 г. был впервые синтезирован фотонный кристалл, предположительно обладающий запрещенной зоной в ближней инфракрасной области спектра [16]. На данный момент для синтеза фотонно-кристаллических структур с запрещенной зоной в этой области спектра предложено множество способов [12–15, 30].

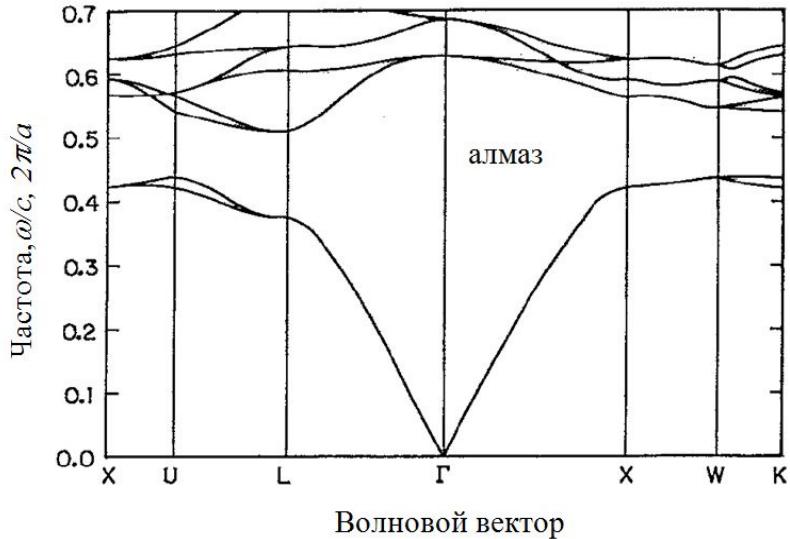


Рис. 1.2: Зонная структура фотонного кристалла с симметрией алмаза из диэлектрических шаров в воздухе при $\epsilon = 12$ [29].

1.2. Трехмерные фотонные кристаллы и квазикристаллы.

1.2.1. Технологии изготовления трехмерных фотонных кристаллов.

Первым фотонным кристаллом, в котором была теоретически обнаружена запрещенная зона, был кристалл с симметрией решетки алмаза, в узлах которого помещались диэлектрические шары [29]. Запрещенная зона находилась между 2-ой и 3-ей зонами. Затем была обнаружена запрещенная зона между 8-ой и 9-ой зонами [31] в структуре ГЦК решетки, представляющей собой сферические полости в диэлектрике. Зонная структура этих решеток приведена на рис.1.2 и 1.3. Порог существования запрещенной зоны по показателю преломления для первой решетки составил 2,1, для второй – 2,8. Пример зависимости размера запрещенной зоны от показателя преломления материала, из которого изготовлен фотонный кристалл, приведен на рис. 1.4.

Пороговый характер возникновения запрещенной зоны по показателю преломления структуры ограничивает выбор материала решетки и сущ-

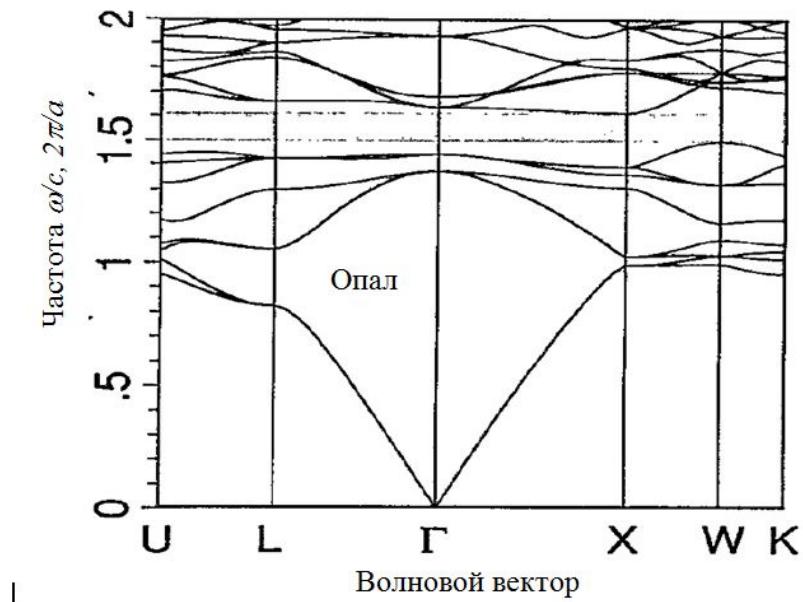


Рис. 1.3: Зонная структура фотонного кристалла с симметрией опала (ГЦК) из сферических полостей в диэлектрике при $\varepsilon = 12$ [29].



Рис. 1.4: Зависимость размера запрещенной зоны от показателя преломления материала решетки фотонного кристалла на основе опала [29]

ственно осложняет задачу изготовления фотонного кристалла. В таблице 1.2 приведены значения показателя преломления для некоторых материалов.

Таблица 1.2. Показатели преломления некоторых полупроводников и диэлектриков [32].

Материал	Граница спектра пропускания, нм	Показатель преломления
Кремний	1100	3,45
Германий	1780	4
GaAs	870	3,6
AlAs	580	3,16
InP	920	3,55
ZnSe	460	2,5
ZnS	350	2,3
ZnTe	550	2,72
TiO ₂ (анатаз)		2,65
Сапфир (Al ₂ O ₃)		1,77
Кварц (SiO ₂)		1,54

Синтез трехмерных фотонных кристаллов представляет собой сложную технологическую задачу, определяемую малым размером деталей, их большим количеством и трехмерным характером расположения, а также ограниченностью выбора материала. На сегодняшний день известно множество способов решения данной задачи, каждый из которых, в тоже время, обладает существенными недостатками для успешной реализации концепции фотонных кристаллов на практике.

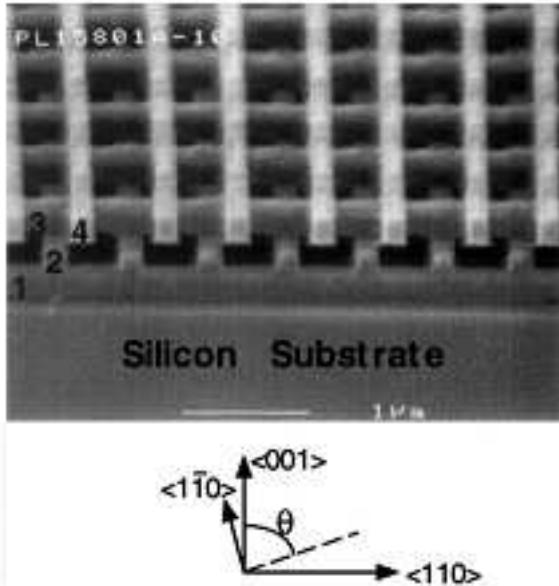


Рис. 1.5: Четырехслойная решетка «поленица» из кремния [12].

Один из способов – многократное повторение хорошо отработанного процесса традиционной (двухмерной) литографии [13], аналогичной тому, который используется в микроэлектронной промышленности. С помощью электронной литографии, например, сначала формируются двухмерные периодические структуры путем селективного травления с использованием шаблонов, затем новые слои последовательно наносятся поверх существующих. Изготовлены фотонные структуры, состоящие из нескольких периодов с использованием соединений A_3B_5 и Si [12, 13]. Недостатком таких структур является высокая трудоемкость и сложность изготовления большого числа слоев (периодов). Получаемые таким образом структуры типа «поленицы» (рис. 1.5) имеют симметрию алмаза и обладают полной запрещенной зоной в ближней инфракрасной области спектра.

Другим методом является синтез структур, основанный на использование двухфотонной стереолитографии. При помощи этого метода в объеме фоторезиста последовательной, «поточечной», записью сфоку-

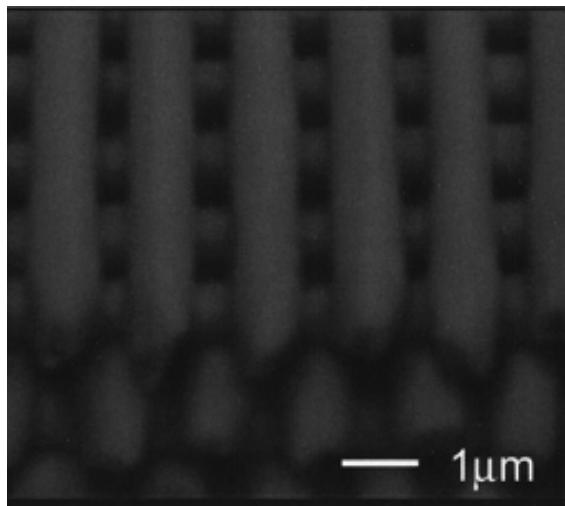


Рис. 1.6: Решетка «поленицы», изготовленная из фотополимера методом двухфотонной стереолитографии [14].

сированным излучением фемтосекундного лазера могут формироваться произвольные трехмерные структуры с разрешением около 100 нм [10]. Поглощение света фоторезистом на определенной длине волны приводит к реакции полимеризации. Двухфотонный характер поглощения излучения позволяет добиться того, что этот процесс локализован трехмерно только областью перетяжки пучка, а не распределен вдоль оси пучка, что обеспечивает формирование трехмерных структур. На рис. 1.6 приведен пример структуры «поленицы», полученной таким способом. К недостаткам этого подхода следует отнести слишком медленный процесс записи, а также ограниченное разрешение, что создает трудности для использования этого метода при получении фотонных кристаллов для ближней инфракрасной и видимой области спектра.

Метод синтеза искусственных опалов был одним из первых методов изготовления трехмерных фотонных кристаллов. Для формирования искусственных коллоидных кристаллов используют монодисперсный золь диэлектрических частиц латекса или оксида кремния. Взвесь латексных частиц осаждается в растворе, помещенном в оптическую кювету, об-

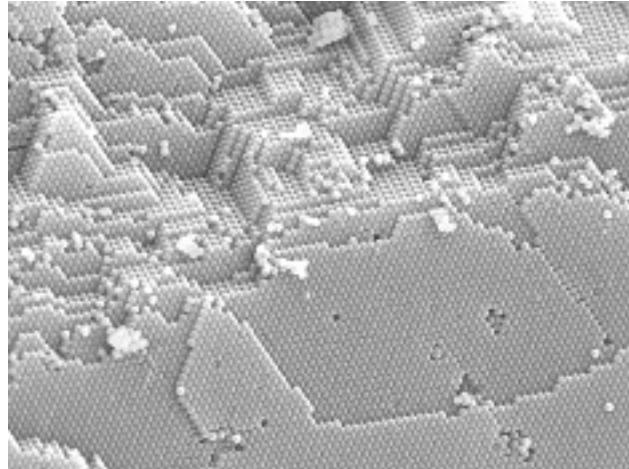


Рис. 1.7: Решетка искусственного опала [15].

разуя плотноупакованную гранецентрированную кубическую структуру. Золь оксида кремния также осаждается в растворе, однако затем проводится термообработка, в результате которой частицы оксида кремния спекаются, образуя твердую структуру, пригодную для дальнейших физико-химических обработок и механической полировки. Такие структуры получили название искусственных опалов. Несколько групп исследователей независимо предложили рассматривать искусственные опалы как прототипы трехмерных фотонных кристаллов для оптической области электромагнитного спектра [11,12]. Синтез опалов позволяет изготавливать фотонные кристаллы с периодом, варьируемым в широких пределах (100-1500нм), с монокристаллическими доменами, размер которых в лучших образцах обычно не превышает нескольких сотен микрон. Упаковка глобул соответствует ГЦК решетке (рис. 1.7).

Однако для получения запрещенной зоны необходимо инвертировать решетку опала, т.е. поры опала заполнить материалом с достаточно высоким показателем преломления ($n>2,8$) и удалить исходную матрицу. На рис. 1.8 приведен пример такой структуры, полученной за счет инфильтрации наночастиц в поры матрицы опала из раствора (пропитки

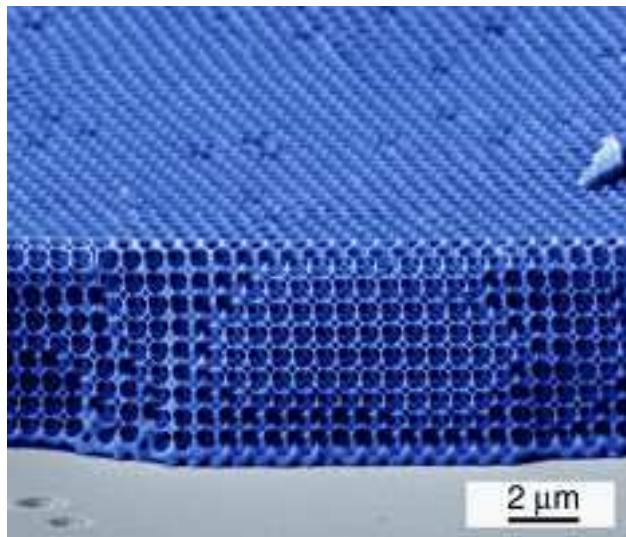
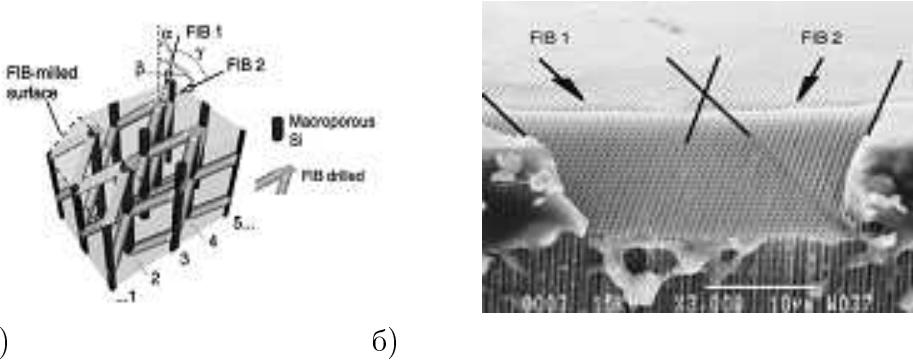


Рис. 1.8: Опал, инвертированный при помощи инфильтрации наночастиц [17].

опала) и последующем растворении подрешетки опала в плавиковой кислоте [17].

Трехмерно-периодическая структура может быть получена сверлением материала в трех направлениях. В частности, так может быть получена структура, известная как «яблоновит» (yablonovite), предложенная Е.Яблоновичем и имеющая симметрию, аналогичную симметрии решетки алмаза и структуре «поленицы» [33]. Аналогично этим структурам, структура Яблоновита также имеет большой размер фундаментальной запрещенной зоны и один из наиболее низких порогов ее возникновения по контрасту показателя преломления (2,0-2,1). Впервые данная структура была реализована для сантиметрового диапазона длин волн при сверлении эбонита. В плоскости был гексагонально расположен ряд отверстий, через каждое отверстие было симметрично просверлено три отверстия под углом 35 градусов к нормали, причем все получившиеся отверстия образовывали три группы, внутри каждой из групп оси отверстий были параллельны друг другу.

Для оптического диапазона длин волн структура яблоновита была реализована при помощи сверления материала сфокусированным пучком



а) б)

Рис. 1.9: Структура квазикристалла, полученная методом сверления ионным пучком кристаллов кремния. а) ориентация осей отверстий, получаемых сверлением и травлением, б) снимок синтезированной структуры, полученной на растровом электронном микроскопе [30].

ионов галлия, ускоряемых напряжением 25 кэВ [30]. Диаметр отверстий составлял 350 нм, диаметр ионного пучка был равен 100 нм. Вид структуры показан на рис. 1.9. Были получены 5 периодов по толщине образца, 25 периодов структуры в двух направлениях в плоскости образца. Стоп-зона находилась вблизи длины волны 3 мкм. Сверление ионным пучком осуществлялось в двух направлениях, а в третьем поры формировались при помощи электро-химического травления.

Наиболее перспективным методом синтеза фотонных кристаллов в настоящее время является метод интерференционной литографии, состоящий в экспонировании фоторезиста трехмерной интерференционной картиной [21, 22].

Таким способом записи решетки можно обеспечить идеальную периодичность структуры. Данный метод отличает также высокая скорость изготовления – весь объем решетки экспонируется одновременно, и низкая стоимость – для реализации не требуется систем точного позиционирования, а также возможность получения больших однородных образцов с низким содержанием дефектов. К недостаткам метода следует отнести умеренное разрешение, которое ограничено длиной волны излучения, ис-

пользуемого для экспонирования фотоматериала, а также отсутствием гибкости при выборе формы узла решетки.

Для получения трёхмерной решетки сначала было предложено использовать трёхмерное распределение света в интерференционной картине. В этом случае необходима интерференция не менее четырёх волн [18]. Другим способом экспонирования фоторезиста является освещение фоторезиста через дифракционную решётку, расположенную на его поверхности [34]. В данном случае, в отличие от предыдущего варианта, данный способ позволяет довольно просто получать структуры с симметрией решётки, соответствующей решётке алмаза при одностороннем освещении пленки фоторезиста.

Еще одной возможностью получения трёхмерно-периодической структуры является трёхкратное экспонирование фоторезиста одномерной интерференционной картиной с тремя различными ориентациями вектора решётки интенсивности [35]. В результате этого в слое фоторезиста накапливается трёхмерно-периодическое распределение плотности поглощенной энергии излучения, что после фотополимеризации приводит к формированию трёхмерной полимерной решётки. Важным преимуществом данного способа экспонирования, в отличие от первого, является то, что он позволяет непрерывно изменять период получаемой структуры при неизменной длине волны используемого излучения лазера. Кроме того, данный способ является наиболее простым с точки зрения схемы экспонирования.

При изготовлении трехмерных образцов освещение пленки фоторезиста происходит неоднородно по глубине из-за поглощения света в фотоматериале. Поэтому в данном случае наиболее оптимальным представляется использование фоторезистов с механизмом химического усиления

реакции, когда один поглощенный фотон приводит к генерации одной молекулы или атома катализатора реакции полимеризации, каждые из которых, в свою очередь, инициируют появление множества полимерных связей. Одним из таких фоторезистов, который зарекомендовал себя лучше всех аналогов, является фоторезист SU-8. В данном фоторезисте был успешно реализован синтез решёток при помощи различных схем экспонирования [21, 34, 35]. Были получены пористые решётки с периодами в диапазоне от 1 мкм до 6 мкм.

В таблице 1.3 приведено сравнение ряда методов синтеза фотоннокристаллических структур.

Таблица 1.3. Методы синтеза трехмерных фотонных кристаллов.

Методы	Достоинства	Недостатки	Ссылки
Электронная литография	Свобода в выборе «атома», типа решетки, материале, высокое разрешение	Стоимость, скорость Нарушение дальнего порядка, малые размеры решетки	[12]
Двухфотонная стереолитография	Свобода выбора типа решетки	Малая скорость, ограниченность большими периодами	[14]
Осаждение опалов	Свобода в выборе периода, низкая стоимость	Ограниченность типа узла решетки («атома»), дефекты структуры	[15]
Сверление ионным пучком	Высокое разрешение, большой размер запрещенной зоны	Высокая стоимость, ограничения на материал	[30]
Интерференционная литография	Высокая степень периодичности, большой размер решетки, низкая стоимость	Среднее разрешение, ограниченность вида узла решетки	[18]

В настоящее время остается неизученным вопрос о пределах разрешения данного метода. Неясно, как меняются оптимальные параметры экспонирования и обработки фоторезиста в зависимости от периода ре-

шётки. Ответ на данный вопрос позволил бы экстраполировать результаты на ещё не исследованную область пространственных частот и понять некоторые особенности процесса формирования фотополимерной решётки.

Одной из задач данной диссертации является исследование зависимости процесса синтеза фотонных кристаллов при помощи интерференционной литографии от периода структуры.

1.2 Трехмерные фотонные квазикристаллы.

Квазикристаллы были впервые обнаружены в 1982г. Даном Шехтманом при наблюдении дифракции электронов на быстроохлаждённом сплаве Al_6Mn , [36]. Интересно отметить, что статья Шехтмана не была принята к печати дважды и была опубликована лишь после привлечения к соавторству известных специалистов И. Блеха, Д. Гратиаса и Дж. Кана, что не помешало Шехтману в 2011 году получить за эту работу Нобелевскую премию по химии. Обнаруженные структуры имели точечную группу симметрии, отличную от обычных кристаллов, обладали более высокой вращательной симметрией, по сравнению с кристаллами и не имели трансляционной симметрии [36, 37].

Один из наиболее распространенных методов расчета координат двухмерных и трехмерных квазикристаллов, который был предложен для расчета структуры металлических квазикристаллов, - проекционный метод [37]. Для расчета икосаэдрического квазикристалла, который имеет шесть векторов трансляции, необходимо взять в шестимерном пространстве периодическую решетку и под определенным углом спроектировать ее на трехмерное пространство. При этом проектируются не все узлы шестимерной решетки, а только те, которые принадлежат определен-

ной области – области проецирования [38]. Угол поворота шестимерной решетки производится вокруг точки $(0,0,0,0,0,0)$ и задается матрицей вращения, имеющей вид:

$$M = \frac{1}{\sqrt{2\tau+4}} \begin{pmatrix} \tau & \tau & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \tau & 1 & \tau \\ 1 & -1 & -\tau & 0 & \tau & 0 \\ \tau & -\tau & 1 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & -\tau & 0 & \tau \\ 0 & 0 & \tau & -1 & \tau & -1 \end{pmatrix},$$

где $\tau = (5^{1/2} + 1)/2$ – золотое сечение. Первые три координаты дают положение точки (узла квазикристаллической решетки) в реальном пространстве. Оставшиеся три координаты определяют, проектируется ли конкретная точка шестимерной решетки или должна игнорироваться.

Квазикристаллы, в том числе и фотонные, могут иметь более высокую вращательную симметрию, следовательно, зонная структура может стать более изотропной. Поскольку полная запрещенная фотонного кристалла возникает в результате появления общего участка частот у стоп-зон для всех направлений, то можно предположить, что такие изотропные фотонные структуры более предпочтительны для возникновения полных запрещенных зон при низких контрастах диэлектрической проницаемости решетки. Однако отсутствие трансляционного порядка должно уменьшать величину стоп-зон для каждого из направлений (из-за меньшей амплитуды пространственных Фурье-гармоник в распределении диэлектрической проницаемости). В результате, вопрос о преимуществе фотонных квазикристаллов перед периодическими фотонными структурами для возникновения запрещенных зон является далеко не очевидным.

Первый трехмерный фотонный квазикристалл был синтезирован на основе полимерных стержней [39], которые были ориентированы вдоль

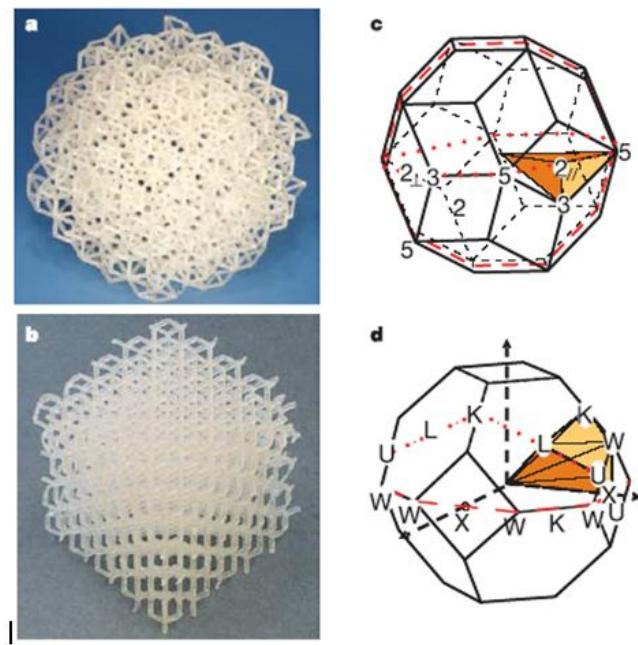


Рис. 1.10: Синтезированные фотонные структуры и их зоны Бриллюэна. а) Стереолитографически изготовленная квазикристаллическая решетка. б) Решетка с симметрией алмаза. Длина стержней в обоих случаях равна 1см. с) Триаконтаэдр, одна из возможных форм эффективной зоны Бриллюэна для икосаэдрической симметрии д) Зона Бриллюэна для ГЦК/алмазной решетки [22].

осей 5-го порядка. Плотность упаковки стержней составляла 0,181. Полимерный фотонный квазикристалл с симметрией икосаэдра (оси симметрии 5-го, 1-го, 12-го порядков) был получен в 2005 г. [40] методом стереолитографии, или быстрого прототипирования. Длина стержней, соединяющих соседние узлы решетки, составляла 1см. Для сравнения с фотонным квазикристаллом, в этой же работе был синтезирован аналогичным методом фотонный кристалл с симметрией решетки алмаза. Внешний вид полученных фотонных структур представлен на рис. 1.12.

Авторами работы [40] были проведены экспериментальные измерения спектра пропускания данных фотонных структур в микроволновом диапазоне длин волн. Спектр пропускания квазикристаллической фотонной решетки оказался гораздо более изотропным и менее структурированным, чем аналогичный спектр пропускания у алмазной фотонной решетки. Было показано, что трехмерный фотонный квазикристалл имеет

большие стоп-зоны в некоторых направлениях в микроволновом диапазоне.

Позднее, в работе [41] для синтеза фотонных квазикристаллов был успешно применен метод двухфотонной стереолитографии. При помощи фемтосекундного лазера на титан-сапфире в фоторезисте SU-8 с разрешением около 150 нм были получены икосаэдрические фотонные структуры с расстоянием между узлами решетки, равным 2 мкм. Для обеспечения высокого контраста показателя преломления структуры, при помощи усовершенствованного процесса двойной инверсии с использованием промежуточной стадии в виде кварцевой решетки, полимерная решетка была трансформирована в кремниевую инвертированную решетку. На рис. 1.13 показаны полученные фотонные структуры. Координаты узлов данной структуры были получены проекционным методом при проектировании из шестимеронного пространства простой кубической решетки.

Несмотря на ряд работ, посвященных синтезу решеток икосаэдрической симметрии, теоретический анализ зонных структур трехмерных фотонных квазикристаллов в этих работах не проводился. Фотонные квазикристаллы не имеют трансляционной симметрии, поэтому для расчета их зонной структуры можно использовать не все методы, применяемые для расчета периодических решеток. В частности, нельзя применять наиболее популярный и обоснованный метод разложения по плоским волнам. Использование других, более универсальных методов, таких как метод конечных разностей, требует значительных вычислительных ресурсов. Одним из способов исследования свойств фотонных квазикристаллов является подход, основанный на использовании аппроксимантов фотонных квазикристаллов.

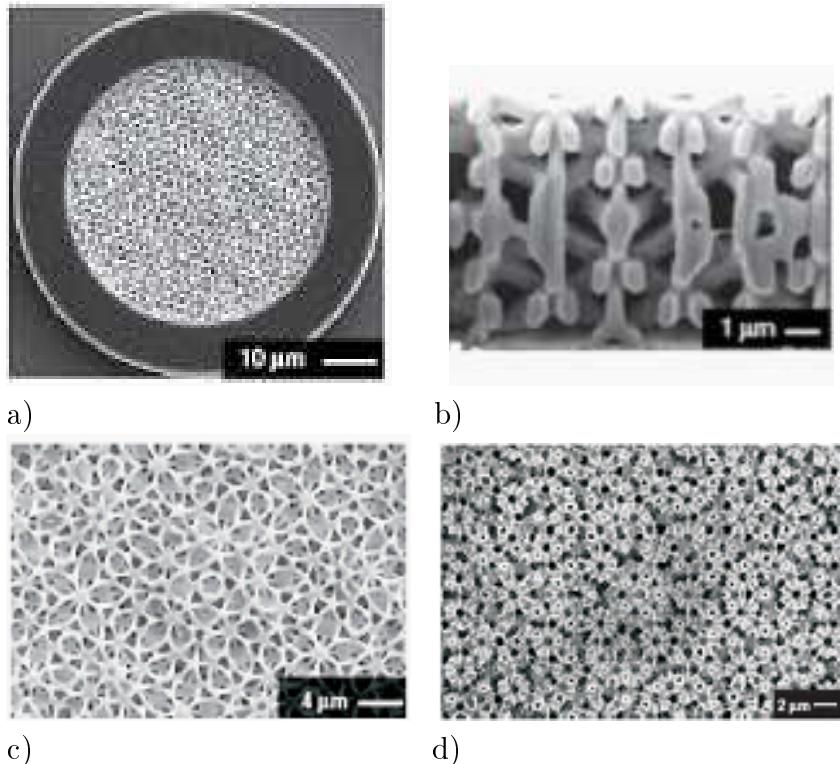


Рис. 1.11: Структуры фотонного квазикристалла, полученные методом двухфотонной литографии. а) Внешний вид структуры. б) Вид полимерной решетки сбоку. в) Вид полимерной решетки сверху. г) Вид инвертированной кремниевой структуры сверху. [41]

Использование аппроксимантов приводит к тому, что структура становится периодической, причем элементарная ячейка трансляции содержит несколько узлов («атомов»). Чем выше порядок аппроксимации, тем больше размер ячейки, тем больше в этой ячейке содержится узлов, и тем ближе расположение этих узлов к расположению атомов в центральном участке решетки фотонного квазикристалла. Очевидно, что при увеличении размеров ячейки аппроксиманта и свойства этой решетки (например, изотропность) становятся аналогичными свойствам квазипериодической фотонной решетки.

Другой возможностью обеспечить изотропию свойств решетки является использование решеток, не являющихся аппроксимантами фотонных квазикристаллов, но содержащих в элементарной ячейке трансляции большое количество узлов, расположенных достаточно изотропно.

Так, например, в работе [42] был теоретически исследован фотонный кристалл с симметрией решетки пирохлора, содержащий 4 “атома” в примитивной ячейке. Было показано, что такой фотонный кристалл имеет изотропные запрещенные зоны, сравнимые по размеру с запрещенной зоной алмазной решетки. Трехмерные решетки, в которых число “атомов” в примитивной ячейке большим четырех, до настоящего момента не исследовались.

Исследование подобного рода структур с точки зрения получения запрещенных фотонных зон является одной из задач данной диссертации.

1.3 Двухмерные фотонные кристаллы и квазикристаллы.

Большой прогресс достигнут при синтезе периодических фотонных структур на основе оксида алюминия. Такие структуры изготавливаются электрохимическим травлением металлического алюминия. С использованием электронно-литографических шаблонов получены совершенные двухмерные фотонные периодические структуры, напоминающие пчелиные соты с диаметром пор менее 100 нм (рис. 1.14) [43]. Интересно отметить, что селективное травление алюминия при определенном сочетании условий травления позволяет получать регулярные структуры даже без использования каких-либо масок или шаблонов.

Исследование оптических свойств нанопористого оксида алюминия показало необычайно высокую прозрачность этого материала вдоль направления пор. Отсутствие френелевского отражения, неизбежно существующего на границе раздела двух сплошных сред, приводит к значе-

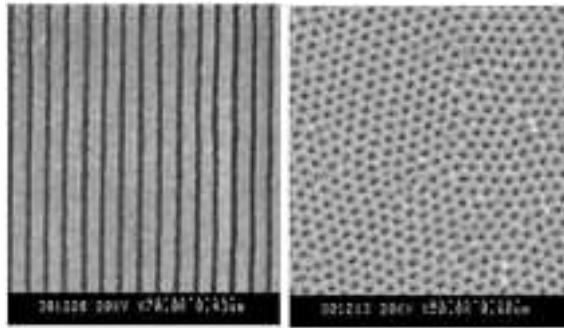


Рис. 1.12: Пористый оксид алюминия с регулярными порами, полученный без использования масок или шаблонов при травлении. Диаметр пор менее 50 нм. Нерегулярность пор обусловлена зернистой структурой исходной поликристаллической пленки алюминия.

ниям коэффициента пропускания, достигающим 98%. В направлениях, перпендикулярных к порам, наблюдается высокое отражение с коэффициентом отражения, зависящим от угла падения. Относительно невысокие значения диэлектрической проницаемости оксида алюминия в отличие от кремния, арсенида галлия и фосфида индия не позволяют сформировать полноценной запрещенной зоны в двух измерениях. Однако, несмотря на это, оптические свойства пористого оксида алюминия оказываются достаточно интересными. Например, он обладает выраженным анизотропным рассеянием света, а также двулучепреломлением, что позволяет использовать его для вращения плоскости поляризации.

Используя различные химические методы, например золь-гель процессы, можно заполнять поры различными оксидами, а также оптически активными материалами, например нелинейно-оптическими средами, органическими и неорганическими люминофорами, электролюминесцентными соединениями.

Дальнейшее развитие метода анизотропного электрохимического травления позволило получить впоследствии подобные двухмерные пористые структуры из кремния, а также волноводы на их основе (рис.1.15) [44].

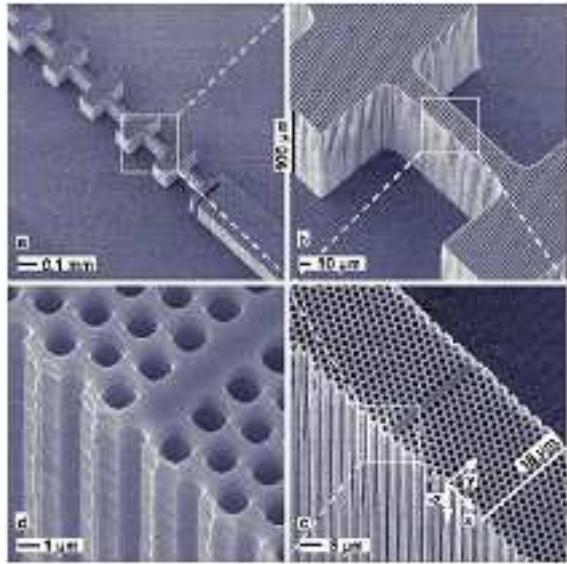


Рис. 1.13: Двухмерные фотонные кристаллы, полученные электрохимическим травлением предварительно структурированного кремния [44].

В отличие от трехмерных фотонных квазикристаллов, двухмерные и одномерные фотонные квазикристаллы были исследованы более подробно [45, 46]. В 1998 г. [45] было обнаружено, что двухмерные фотонные квазикристаллы могут обладать фотонными запрещенными зонами, то есть иметь частотный диапазон, в котором распространение электромагнитного излучения через структуру в плоскости кристалла запрещено в любом направлении. Отличительной особенностью фотонных квазикристаллов является изотропная запрещенная зона, то есть интервал частот запрещенной зоны слабо зависит от направления распространения света, в отличие от периодических структур. Более высокая изотропия фотонных квазикристаллов приводит к тому, что квазикристаллы могут иметь запрещенные зоны при более низких значениях диэлектрического контраста, чем периодический фотонный кристалл [46].

Однако, отсутствие трансляционной симметрии у квазикристаллов уменьшает размер стоп-зоны в каждом из направлений. Кроме того, непериодическая структура имеет еще один недостаток - квазикристалл

в каждой точке пространства имеет уникальную структуру, таким образом, свойства зависят от координаты.

Исследование зонной структуры квазикристаллов может выполняться при помощи подхода, основанного на анализе свойств аппроксимантов квазикристаллов. Такие аппроксиманты можно рассматривать как компромисс между периодическими и непериодическими структурами [47]. Нулевой аппроксимант соответствует периодической сетке с одним узлом в ячейке трансляции. При увеличении номера аппроксиманта структура приближается к квазипериодической. В промежуточном случае существует периодичность, с ячейкой трансляции, содержащей большое число «атомов». Расположение «атомов» в примитивной ячейке соответствует квазикристаллу и позволяет получить высокую локальную вращательную симметрию, свойственную квазикристаллам.

Переход от периодической структуры к квазипериодической при помощи увеличивающегося размера аппроксиманта, позволит проанализировать преимущества квазипериодических и периодических структур, а также найти оптимальное сочетание этих двух способов структурирования материала. Исследование данной проблемы является одной из задач данной диссертации.

1.4 Микростереолитография как метод синтеза трехмерных структур произвольной формы.

Стереолитография является технологическим процессом, который позволяет изготавливать из фоточувствительного (фотополимерного) материала трехмерные детали без промежуточных стадий обработки этого материала. Геометрия структур, которые изготавливаются методами сте-

реолитографии, может быть создана при помощи программного обеспечения 3D графики, описана с помощью математических уравнений, или получена при использовании данных различных технологий сканирования, таких как, например, магнитно-резонансная томография (МРТ) или компьютерная томография [48].

Технологии синтеза деталей произвольной формы (SFF –solid free form) были разработаны для изготовления прототипов новых изделий. Традиционные методы создания прототипов подразумевают долгий пошаговый процесс, и возможность быстрого прототипирования позволяет значительно ускорить производство таких изделий [49]. В настоящее время использование SFF является рутинной процедурой при проектировании в автомобильной промышленности, при изготовлении ювелирных изделий и при разработке различных устройств и приборов [48, 50, 51]. Такие методы также используются в разработке хирургических инструментов, имплантатов и других биометрических устройств. SFF технологии постоянно развиваются, сокращаются расходы на их изготовление, и улучшаются свойства изготовленных изделий. Таким образом, технологии SFF все чаще используются для быстрого прототипирования при малом объеме выпускаемой продукции.

Получение трехмерных структур при быстром прототипировании основывается на пространственно-контролируемой фотополимеризации мономера, находящегося в жидком состоянии. Формирование структуры осуществляется послойно. Платформа, служащая основанием для формируемого изделия, опускается в ванне с мономером. Поверхность жидкости освещается излучением, которое вызывает полимеризацию в реальном масштабе времени. На первом шаге, когда платформа находится вблизи поверхности жидкости, в результате освещения

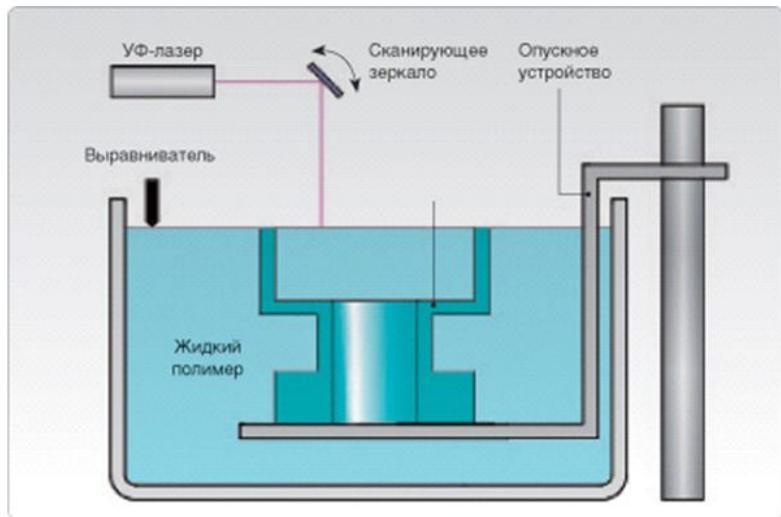


Рис. 1.14: Процесс формирования изделий быстрым прототипированием при помощи стереолитографии.

смола затвердевает на глубину поглощения света и прикрепляется к платформе. После затвердевания первого слоя платформа отодвигается и наносится второй слой смолы, который также подвергается экспонированию и полимеризации. Шаг платформы немного меньше, чем глубина затвердевания смолы, поэтому происходит прикрепление первого слоя ко второму. Эти шаги (движение платформы и засветка смолы) повторяются до образования отдельной трехмерной структуры. После удаления жидкой составляющей и вымывания избытков смолы получается требуемая структура – трехмерный объект [52].

Экспонирование может освещаться либо сканирующим лазерным пучком, как показано на рис. 1.16, либо проецированием изображения, содержащим соответствующее сечение формируемой детали.

В последнем случае для формирования изображения используется либо управляемый пространственно-временной модулятор света на основе жидкокристаллической матрицы, либо микроэлектромеханический модулятор света [53].

Отличительной особенностью стереолитографии при быстром прототипировании среди других методов SFF, по сравнению, например, с экспрессионной 3D печатью, является высокая разрешающая способность и высокая скорость синтеза. Хотя в большинстве установок размер мельчайших деталей изделия составляет 50-200 мкм, существует множество коммерчески доступных стереолитографических установок, обеспечивающих изготовление деталей размером в несколько кубических сантиметров и с разрешением в 20 мкм. Более того, при формировании трехмерных структур подобным методом было продемонстрировано субмикронное разрешение [54].

Двухфотонная литография позволяет создавать трехмерные структуры в субмикронных масштабах с помощью поточечного сканирования сфокусированным пучком импульсного лазера (как правило, ближний ИК) объема фотоактивного полимера, в котором под воздействием света высокой интенсивности происходит химическая активация процессов полимеризации (рис.1.17) [55–57]. Длина волны используемого излучения подбирается таким образом, что энергии одного фотона оказывается недостаточно для инициации фотохимической реакции, т.е. длина волны соответствует области прозрачности фотополимера, а излучение с уменьшенной в 2 раза длиной волны попадает в область эффективного поглощения фотохимического реагента. Таким образом, двухфотонное поглощение приводит к реакции полимеризации. При двухфотонном поглощении коэффициент поглощения света становится пропорциональным интенсивности света. Скорость протекания двухфотонной полимеризации можно определить таким образом:

$$\text{TPA} = aI^2,$$

где a – это сечение поглощения фотоактивных молекул ($10\text{-}50\text{см}^2\text{с}/\text{фотон}$), I плотность потока фотонов ($\text{фотон}/\text{см}^2\text{с}$). Квадратичная зависимость двухфотонного поглощения от интенсивности света обеспечивает протекание процесса в очень малом объеме, или в окселе, вблизи фокальной перетяжки, в то время как мощности в остальной части пучка не хватает для обеспечения эффективного поглощения. Именно это обстоятельство и позволяет создавать трехмерный «рисунок» в объеме фотоматериала. Сканированием фокальной перетяжкой лазерного пучка могут быть изготовлены практически любые трехмерные структуры разрешением ниже дифракционного предела, обусловленным не только нелинейным характером поглощения, но и нелинейностью процесса полимеризации. Лучшие результаты по разрешающей способности составляют 120 нм [58, 59].

Можно сказать, что на сегодняшний день литография двухфотонного поглощения исследована довольно подробно. Изучены свойства двухфотонного поглощения различных материалов [60], отдельное исследование было посвящено достигаемым размерам окселяей при этом методе синтеза [61]. Для двухфотонной литографии в последние годы разработаны специальные фотополимеры [62], обеспечивающие высокую скорость процесса и высокое разрешение по сравнению с традиционными [63], исследуется применение принципиально новых фотоматериалов [64, 65].

При использовании таких высокоинтенсивных световых полей, которые требуются при двухфотонной литографии, нежелательным фактором является возникновение самофокусировки. Также возрастает риск оптического пробоя и тепловых разрушений материала. Данные проблемы и пути их преодоления были исследованы в работе [66].

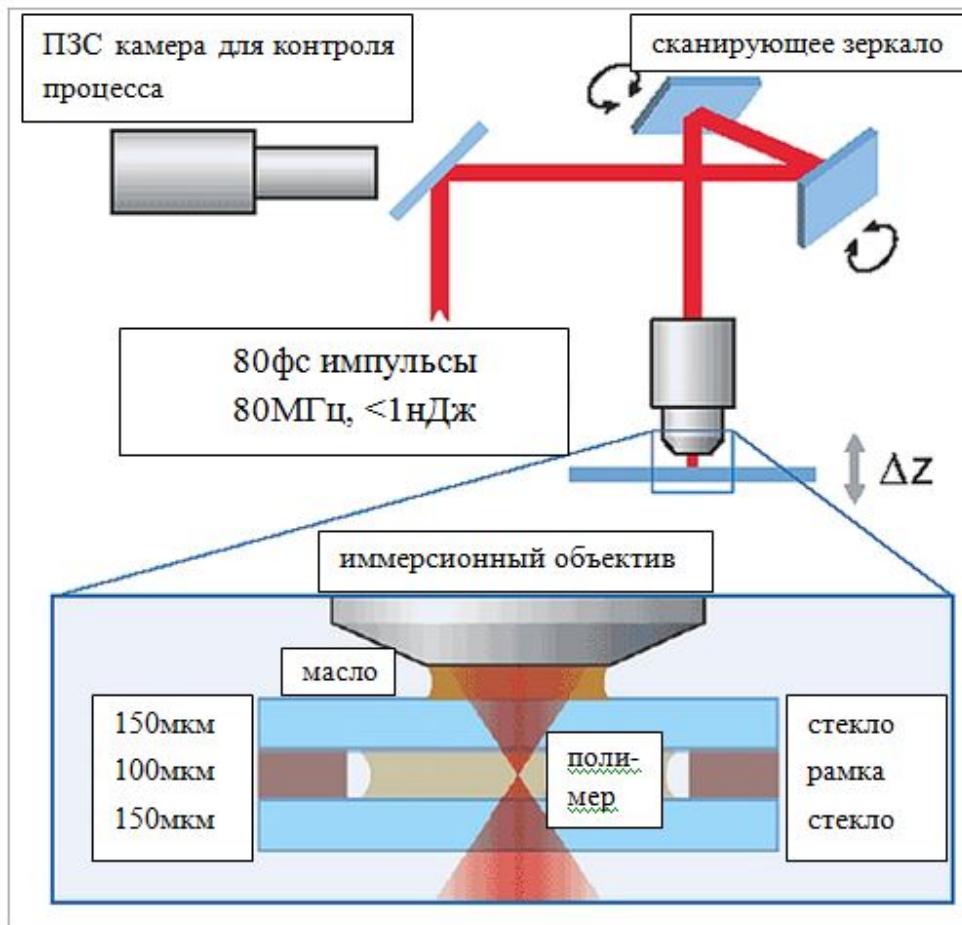


Рис. 1.15: Схема экспонирования при литографии на основе двухфотонного поглощения.

Не так давно был предложен способ получения высокого разрешения при стереолитографии на основе однофотонного поглощения [67, 68]. Несмотря на то, что в этом методе используется однофотонное поглощение, принцип построения трехмерного изображения аналогичен двухфотонной литографии. Новый метод использует экспонирование на двух длинах волн, в котором однофотонное поглощение одной длины волны подавляется (ингибитируется) однофотонным поглощением на другой длине волны. Поглощение на второй длине волны уменьшает скорость роста полимерных молекул, что позволяет локализовать область полимеризации в трех измерениях.

Среди практических применений литографии на двухфотонном поглощении в настоящее время можно назвать создание оптических волноводов [69], фотонных кристаллов [14].

Все существующие методы микростереолитографии являются длительным пошаговым процессом, который не может быть использован при массовом производстве. Основными применениями литографии, кроме синтеза имплантов, пока является синтез индивидуальных, оригинальных трехмерных структур, используемых в научных целях и при конструкторских разработках. В тоже время, применение трехмерной литографии могло бы играть важную роль в современной индустрии при условии высокой скорости изготовления и возможности массового производства идентичных изделий.

В связи с вышеизложенным является перспективной разработка нового метода синтеза трехмерных структур с помощью интерференционной литографии, позволяющая решить указанные проблемы. Данная проблема является одной из задач данной диссертации.

1.5 Композитные и нелинейные материалы для синтеза фотонных кристаллов.

1.5.1 Нанокомпозитные материалы на основе фоторезиста для синтеза фотонных кристаллов

Как уже указывалось в п.1.2, для возникновения фотонных запрещенных зон в разработанных структурах необходимо обеспечить достаточно высокий показатель преломления материала решетки ($n > 2$) [29]. В тоже время, у многих материалов, из которых наиболее удобно изготавливать трехмерно-периодические микроструктуры (полимеры, стекла), прозрачных в видимой и ближней инфракрасной области спектра, показатель преломления лежит существенно ниже данной величины ($n = 1,47\text{--}1,67$). Наиболее хорошо исследованным подходом к данной проблеме является использование трехмерных решеток, изготовленных из таких материалов, в качестве матриц для фотонных кристаллов. Поры такой решетки заполняются материалом с более высоким показателем преломления (см. табл. 1.2), с последующим удалением матрицы при помощи растворителя или выжигания. Однако, такой подход имеет ряд недостатков: удаление трехмерной матрицы в растворителе происходит при набухании полимера, в результате чего возникает множество разрывов и дефектов решетки. Такие же дефекты возникают и при выжигании, поскольку происходящее при этом выделение газа трудно контролировать настолько, чтобы избежать растрескивания решетки. Кроме того, заполнение полостей, образующих трехмерную сеть субмикронных каналов, без остаточных пустот, возможно только при использовании ограниченного набора материалов методом химического осаждения из газовой фазы [70].

Альтернативным способом получения трехмерно-периодических микроструктур с высоким показателем преломления материала может служить использование нанокомпозитных материалов. Нанокомпозиты или нанокомпозитные материалы можно определить как многофазные твердые материалы, где хотя бы одна из фаз имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне (до 100 нм). В нашем случае такой материал может состоять из связующего в виде фотополимера или фоторезиста и наночастиц материала с высоким показателем преломления.

Примером успешной реализации использования полимера в качестве связующего для наночастиц является один из методов, использующийся в технологии LIGA (аббревиатура от нем. **L**Ithography + **G**alvanoformung + **A**bformtechnik - литография, гальванопластика и формование). Эта технология служит для изготовления трехмерных деталей, применяющихся в схемах MEMS, микрооптики, OEMS и т.п. [71]. В частности, в работе [72] было предложено использовать температурную или фотополимеризацию нанокомпозита, заполняющего поры матриц, изготовленных при помощи LIGA технологии. Кроме техники LIGA, композитные материалы на основе полимеров использовались для изготовления микродеталий при послойной и двухфотонной микростереолитографии. Например, в работе [73] использовался композит полимер с наночастицами корунда при послойном синтезе трехмерной структуры. При использовании таких композитов различными методами стереолитографии возможно получение полностью керамических изделий после удаления полимера путем прокалки и спекания наночастиц керамики. Показано, что синтезированные таким образом изделия сохраняют форму и механическую прочность [74].

Все вышеперечисленные примеры использования нанокомпозитов относятся к изготовлению деталей механических или электрических систем, к которым не предъявляются требования на оптическую прозрачность и однородность материала. В случае же синтеза оптических элементов необходимо обеспечить низкий уровень рассеяния и хорошую однородность оптических свойств. В работах [75, 76] было показано, что для того, чтобы обеспечить эти условия необходимо использовать наночастицы размером менее 20нм. Кроме того, необходимо преодолеть агрегацию частиц и обеспечить равномерное распределение в связующем. В работе [76] было продемонстрировано 50%-е увеличение показателя преломления полимерного нанокомпозита по сравнению с исходным полимером.

Несмотря на положительные результаты по увеличению показателя преломления полимеров за счет внедрения наночастиц [76, 77], использованные в этих работах полимеры обладали довольно низким исходным показателем преломления ($n < 1,5$ у РАА по сравнению, например, с $n = 1,67$ у SU-8). Кроме того, нет данных, что такие полимеры могут эффективно использоваться в качестве фотополимеров или фоторезистов при микростереолитографии, в частности, для синтеза трехмерных фотонных кристаллов.

В работе [78] был получен нанокомпозит из фотополимера и наночастиц диоксида титана методом золь-гель процесса. Однако, достигаемые концентрации наночастиц, а также низкий показатель преломления полимерной матрицы ($n = 1,48$) позволили повысить показатель преломления композита только до значения 1,53.

Приведенные примеры показывают, что вопрос о синтезе нанокомпозитных материалов, обладающих высоким показателем преломления, и которые могли бы использоваться в качестве фоточувствительного ма-

териала при микростереолитографии остается на сегодняшний день открытым. Этот вопрос является одной из задач данной диссертации.

1.5.2 Запись $\chi^{(2)}$ решеток в одномерных фотонных кристаллах

Среди уникальных свойств фотонных кристаллов, кроме управления процессом спонтанного излучения и временем жизни атомов в возбужденном состоянии, важное место занимает возможность управления дисперсией и групповой скоростью волн. В частности, на границе фотонных запрещенных зон групповая скорость соответствующей моды Блоха стремится к нулю. Это приводит к нарастанию интенсивности оптического поля, распространяющегося в данной моде. Увеличение оптических полей, в свою очередь, приводит к увеличению эффективности нелинейных оптических процессов, которые могут иметь место в материале, из которого изготовлен фотонный кристалл.

Таким образом, фотонные кристаллы могут быть использованы для повышения эффективности нелинейных процессов, например, генерации гармоник излучения [79, 80]. В тоже время, наиболее популярными материалами, как и наиболее удобными, для изготовления фотонных кристаллов в оптическом диапазоне длин волн являются полимеры и стекла. Эти материалы являются изотропными, и, в силу условий симметрии, обладают нулевыми коэффициентами, соответствующими удвоению частоты излучения. Изготовление же фотонных кристаллов из нелинейных нецентросимметричных материалов сопряжено с определенными технологическими трудностями. В тоже время, кроме увеличения интенсивности оптического поля, периодическое структурирование среды позволяет управлять условиями фазового синхронизма за счет управления как дисперсией, так и распределением

нелинейных свойств [80]. В настоящий момент можно сказать, что вопрос генерации гармоник в одномерных фотонных кристаллах из нелинейного материала исследован довольно подробно [81, 82]. В трехмерных фотонных кристаллах из изотропного материала, несмотря на инверсно-симметричную среду также наблюдалась генерация второй гармоники [83], поскольку в структуре условие симметрии нарушалось за счет границ раздела материал-воздух. Кроме того, при структурировании материала за счет управления формой мод излучения, удавалось снизить потери излучения, соответствующие второй гармонике. Так, в работе [84], при генерации гармоник в кристалле GaAs с периодической сеткой отверстий излучение второй гармоники оказывалось сосредоточенным в местах отверстий, что позволяло снизить потери на поглощение в 3 раза. Перфорированная структура мембранны из ниобата лития позволила наблюдать генерацию второй гармоники в этом материале при мощности первой гармоники, равной всего лишь 53мкВт [85].

При использовании периодической структуры среды можно осуществлять генерацию гармоник в кристаллах, в которых невозможно обеспечить фазовый синхронизм традиционным образом [86, 87]. Актуальность этого подхода обусловлена тем, что некоторые из таких кристаллов обладают наиболее высокими коэффициентами нелинейности. Такие среды также можно условно отнести к фотонным кристаллам, несмотря на то, что при этом не создается периодической модуляции показателя преломления и не возникает фотонных запрещенных зон. Вместо этого периодически модулированной оказывается ориентация кристаллических осей структуры и знака самой нелинейности, с периодом, равным периоду биений фаз между первой и второй гармониками, обусловленной

материальной дисперсией. Несмотря на то, что этот подход был предложен еще в 1962г. [88], из-за технической сложности изготовления таких сред использование данного метода началось намного позднее [89–91]. К настоящему моменту кроме одномерных структур, были исследованы двумерно-периодические структуры на основе ниобата лития [92, 93], позволяющие получать генерацию гармоник в различных направлениях [94]. При всей привлекательности данного решения и эффективности генерации гармоник, такие среды не позволяют реализовать управление групповой скоростью и увеличить интенсивность светового поля, в связи с чем процесс генерации может иметь место только при высоких мощностях исходного излучения.

Генерация гармоник в фотонных кристаллах, обычно изготавливаемых из изотропного материала, и обусловленная граничными эффектами не может обеспечить необходимой эффективности. Как известно, в изотропных (центросимметричных) средах генерация второй гармоники невозможна из-за отсутствия нелинейности второго порядка $\chi^{(2)}$ и невыполнения условия фазового синхронизма, заключающегося в требовании равенства скоростей распространения в среде излучений первой и второй гармоник. Однако, в 1981 году было обнаружено, что при пропускании излучения неодимового лазера с длиной волны 1064нм через германосиликатное волокно на выходе возникает излучение на длине волны второй гармоники - 532нм [24, 95]. Эффективность преобразования во вторую гармонику составила всего 10^{-8} . Затем, в 1986 году Остербергом и Маргуллисом [96] была получена более эффективная генерация второй гармоники в волокне. В данной работе также использовалось излучение неодимового лазера, которое в течение нескольких часов пропускалось через световод (процесс приготовления). При этом наблюдался экспонен-

циальный рост во времени интенсивности второй гармоники на выходе волокна. Эффективность генерации второй гармоники при этом составила около 3%. Для объяснения эффекта в 1987 году Баранова и Зельдович предложили обобщение формализма, использовавшегося в голограмии на многочастотные поля [97]. Согласно этой работе, генерация гармоник возможна при воздействии на центросимметричную среду $\chi^{(2)} = 0$ излучения с локально неравным нулю средним кубом $\langle E^3 \rangle$. При этом в среде формируется решетка $\chi^{(2)}$, амплитуда которой равна:

$$\delta\chi^{(2)}(R) = \alpha E_{2\omega}(R) E_\omega^*(R) E_\omega^*(R) \quad (1.1)$$

В этом случае условие синхронизма удовлетворяется автоматически. В 1987 году была предложена теория, объясняющая микроскопический механизм возникновения такой решетки [98]. Согласно этой теории в волокне при распространении излучения первой и второй гармоник происходит упорядоченная переориентация дефектов, имеющих $\chi^{(2)} \neq 0$. Это приводит к записи в среде статической поляризации второго порядка:

$$P_{dc} = -\frac{3}{4}\chi^{(3)}(0 = 2\omega + \omega + \omega) |E(2\omega) * E(\omega) E(\omega)| \cos \Delta kz, \quad (1.2)$$

где $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ — расстройка волнового вектора. При "дифракции" на такой решетке излучения первой гармоники происходит генерация поляризации на частоте второй гармоники с амплитудой:

$$P(2\omega) = -\chi^{(2)}(2\omega = \omega + \omega) E^2(\omega) \exp[i2k(\omega)z]. \quad (1.3)$$

В точках, где разность фаз полей первой и второй гармоник равна нулю, упорядочение идет интенсивнее, что обеспечивает условие синхронизма,

и приводит к результатам, аналогичным теории, предложенной в работе [97].

Эффективная генерация второй гармоники при помощи лазера с синхронизацией мод была впервые получена в работе [99]. В этой работе было показано, что малая длина когерентности является фактором, ограничивающим длину участка волокна, на котором происходит формирование решетки. В работе [100] было обнаружено, что записанная решетка стирается под действием излучения второй гармоники или излучением более коротких длин волн. После стирания $\chi^{(2)}$ решетки волокно могло быть снова использовано для ее записи. Процесс формирования решетки в данной работе объяснялся тем, что при записи происходило пространственное разделение связанных зарядов, а при стирании происходила рекомбинация этого заряда. Экспериментально было установлено, что мощность сигнала генерации второй гармоники пропорциональна квадрату времени рекомбинации. В тоже время, как было показано в работе [101], наведенная $\chi^{(2)}$ решетка может быть стерта основным инфракрасным излучением Nd:YAG лазера при длительном облучении волокна. В этом случае скорость распада была пропорциональна уже четвертой степени мощности излучения, что может быть объяснено двухфотонным поглощением излучения первой гармоники. В работе [102] наблюдался процесс стирания решеток при нагреве и облучении ультрафиолетовым излучением. В тоже время, в работе [103] был найден способ увеличения эффективности генерации за счет температурной обработки волокна.

Исследование эффективности генерации второй гармоники в зависимости от поляризации и насыщения интенсивности второй гармоники при увеличении интенсивности считающего излучения было выполнено

но в работе [100]. Эффект насыщения объяснялся фазовой расстройкой синхронизма под действием фазовой самомодуляции и кроссмодуляции. Отдельно влияние эффекта Керра на синхронизм исследовалось в работе [104].

Разработке различных моделей формирования решетки $\chi^{(2)}$ и экспериментальной проверке данных моделей было посвящено значительное количество работ [105–109]. В частности, в работах [107–110] запись решетки объяснялась на основе когерентного фотогальванического эффекта [111, 112]. Согласно этой модели, в исходном волокне в небольших концентрациях имеются центры окраски. Концентрация таких центров может увеличиваться под действием лазерного излучения в процессе записи $\chi^{(2)}$ решетки. Центры окраски служат источниками фотоэлектронов при двухфотонной ионизации излучением накачки и однофотонной ионизации излучением на удвоенной частоте. Интерференция двух этих процессов создает пространственно-осциллирующий когерентный фототок. Фототок вызывает разделение связанных зарядов и захват их ловушками. В результате, в слабо освещенной области появляется сильное электростатическое поле:

$$E_0 = -j/\sigma, \quad (1.4)$$

(j — плотность фототока, σ — фотопроводимость, зависящая от длины волны и концентрации дефектов).

Данное поле, действуя в изотропной среде с восприимчивостью $\chi^{(2)}$ формирует эффективную $\chi^{(2)}$ восприимчивость:

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{AB}. \quad (1.5)$$

В пользу такой модели говорят результаты исследований влияния радиационного облучения материала [113–115] - в результате формирования радиационных центров окраски эффективность генерации могла увеличиваться до 20 раз. Увеличение эффективности генерации наблюдалась также при приложении внешнего электрического поля [116]. Подтверждением данной модели может служить и значительный рост эффективности генерации второй гармоники (до 10^3), обнаруженный при длине волны основного излучения вблизи пика поглощения легированного тулием волокна [117].

Все выше перечисленные работы по записи $\chi^{(2)}$ решеток посвящены процессам, происходящим в оптическом волокне. Впервые запись в объемном германосиликатном стекле была осуществлена в работе [118]. Достигнутая эффективность составила около $2 \cdot 10^{-7}$. В последующих работах была получена генерация в объемных образцах различных сортов свинцово-силикатных стекол [119–122], халькогенидных стекол [123, 124], изотропных кристаллах перхлората меди [125], желатине, легированном наночастицами золота [126], и многих других изотропных средах. Особое внимание при исследовании процессов генерации гармоник было уделено их поляризационным свойствам [127].

На основе проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что микрофизика протекающих процессов при записи $\chi^{(2)}$ решеток в различных средах может отличаться, но основная закономерность, описываемая ф.(1.1) остается неизменной. Это позволяет моделировать оптические явления, происходящие в оптических элементах из изотропных материалов независимо от механизма формирования решетки, при условии, что сам коэффициент пропорциональности α в данной зависимости (1.1) может быть получен экспериментально.

Вышеизложенное показывает, что генерация второй гармоники в фотонных кристаллах привлекает значительный интерес исследователей. Однако практическое использование этого эффекта в фотонных кристаллах носит ограниченный характер из-за сложностей с изготовлением таких структур из нецентросимметричных кристаллических сред, а использование изотропных сред не позволяет реализовать эффективное преобразование гармоник. В тоже время процесс формирования наведенной нелинейности в изотропных средах в виде $\chi^{(2)}$ решеток в различных материалах уже довольно хорошо изучен. Таким образом, можно сделать вывод, что изучение процесса генерации гармоник в фотонном кристалле на наведенной в изотропном материале нелинейности является актуальной проблемой. Исследование этой проблемы является одной из задач данной диссертации.

Глава 2

Метод интерференционной
литографии при синтезе трехмерных
фотонных кристаллов.

2.1 Теоретическое исследование возможности оптимизации схемы синтеза фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Как было показано в обзоре литературы, метод интерференционной литографии является наиболее перспективным методом для создания трехмерных фотонных кристаллов.

В этой связи одной из задач данной диссертационной работы является теоретическое исследование фотонных зонных структур решеток, которые могут быть получены данным методом. Исследование посвящено схеме экспонирования фоторезиста, при котором трехмерная структура реализуется при трехкратном экспонировании одномерной периодической интерференционной картиной. При этом вектор каждой решетки интенсивности, равный разности волновых векторов интерферирующих волн, эквивалентен одному из базисных векторов обратной решетки фотонного кристалла. В данной работе исследование ограничено случаем, соответствующем однаковому углу между парами интерферирующих волн, т.е. все три базисных вектора обратных решеток имеют одинаковую длину. Это ограничение не снижает общности результатов, поскольку на основе предыдущих исследований можно сделать вывод, что уменьшение симметрии структуры при различных длинах базисных векторов обратной решетки снижает размеры фотонных стоп-зон и запрещенных зон.

Трехмерное периодическое распределение диэлектрика задается распределением плотности поглощенной энергии излучения $I(\mathbf{r})$. В области значений координат \mathbf{r} , соответствующих значениям интенсивности, которые больше некоторого порогового значения

$$I(\vec{r}) > I_{\text{th}}, \quad (2.1)$$

диэлектрическая проницаемость равна некоторой величине $\varepsilon_b > 1$, определяемой материалом решетки. Остальная часть пространства - поры решетки - заполнена воздухом и диэлектрическая проницаемость равна единице $\varepsilon_b = 1$.

Рассматривается случай, когда распределение плотности поглощенной энергии излучения имеет вид:

$$I(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N I_i \cos^2(\vec{b}_i \vec{r} + \phi_i) \quad (2.2)$$

где \vec{r} - радиус- вектор, $\vec{b}_i = \vec{k1}_i - \vec{k2}_i$ - вектора решеток, $\vec{k1}_i, \vec{k2}_i$ - волновые вектора интерферирующих волн при i -ой экспозиции, ϕ_i - относительные сдвиги фаз решеток интенсивности (рис. 2.1).

Ограничим рассмотрение случаем, когда три угла между векторами обратной решетки \vec{b}_i равны между собой. Как указывалось ранее, модули этих векторов также равны между собой, что соответствует тригонометрической симметрии решетки. Были исследованы решетки, при которых угол θ , который каждый из векторов \vec{b}_i составлял с направлением тройной биссектриссы $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3$, варьировался в пределах от 25 до 80 градусов. Значения угла θ , равные 54,7, 70,5 и 35,3 градусам, соответствуют простой кубической (ПК), гранецентрированной кубической (ГЦК) и объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткам.

Для расчета зонной структуры фотонного кристалла использовалась программа MPB, реализующая метод разложения по плоским волнам, подробно рассмотренный в обзоре литературы. Для каждого значения угла θ и значения коэффициента заполнения пространства диэлектри-

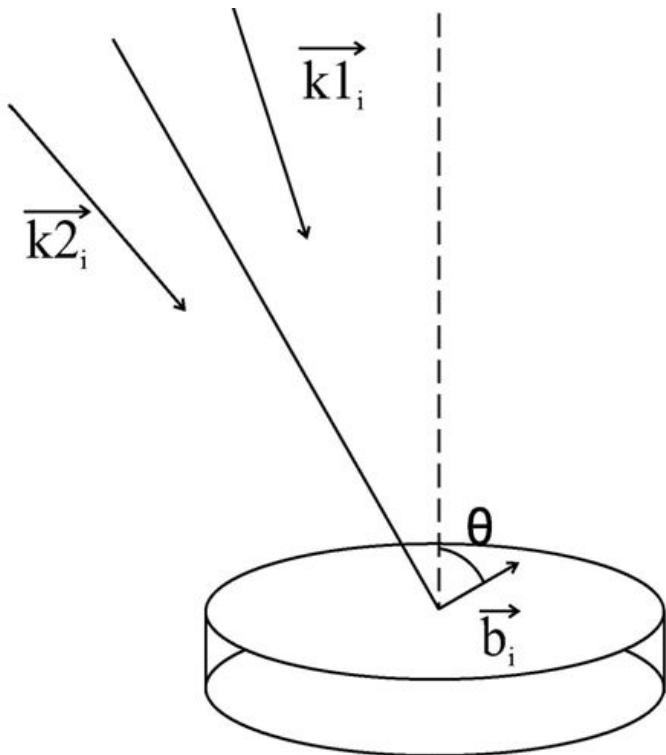


Рис. 2.1: Схема освещения фоторезиста, соответствующая интерференционной литографии при трехкратном экспонировании парами волн.

ком f рассчитывалась зонная структура фотонного кристалла. Коэффициент f равен отношению объема, занимаемого диэлектриком к полному объему структуры. В случае интерференционной литографии варьирование фактора заполнения достигается изменением пороговым значением плотности поглощенной оптической энергии I_{th} , при которой наступает полимеризация, либо, в реальном эксперименте, при фиксированном I_{th} , изменением средней плотности поглощенной энергии. Показатель преломления диэлектрика n примем для определенности равным 3,45, что соответствует показателю преломления кремния в ближней инфракрасной области. Этот выбор обусловлен тем, что синтез фотонных кристаллов наиболее отработан именно при использовании кремния в качестве материала решетки.

Анализ зонной структуры $\omega_i(k)$ проводился для первых двенадцати зон.

На рисунке 2.2 представлены линии уровня для ширины нескольких запрещенных зон в координатах фактора заполнения пространства диэлектриком f и угла θ . Ширина запрещенной зоны $(i) - (i+1)$ определялась выражением:

$$\Delta\omega_{i,i+1}/\omega_m = 2 \frac{\min(\omega_{i+1}) - \max(\omega_i)}{\min(\omega_{i+1}) + \max(\omega_i)} 100\% \quad (2.3)$$

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. 2.2 представляют собой линии постоянного уровня ширины запрещенной зоны. Внешние линии, ограничивающие области существования запрещенных зон, соответствуют величине запрещенной зоны равной нулю из выражения (2.3).

Максимумы ширины соответствующих запрещенных зон отмечены на рисунке черными кружками. Угол θ между базисным вектором и тройной биссекриссой, соответствующий объемноцентрированой, границенцированной и простой кубической решеткам, обозначен вертикальными прямыми линиями.

Как видно из графика, представленного на рис. 2.2, в данном типе решеток при показателе преломления, равном показателю преломления кремния, возможно существование пяти запрещенных зон. Эти зоны расположены между 2-ой и 3-ей, 3-ей и 4-ой, 5-ой и 6-ой, 7-ой и 8-ой, 8-ой и 9-ой зонами. Одновременно возможно существование сразу двух запрещенных зон: между 2-3 и 7-8 зонами в интервалах $f = 21\text{-}32\%$ и $\theta = 64^\circ\text{-}74^\circ$, а также между 3-4 и 8-9 зонами в интервалах $f = 21\text{-}25\%$ и $\theta = 27^\circ\text{-}34^\circ$.

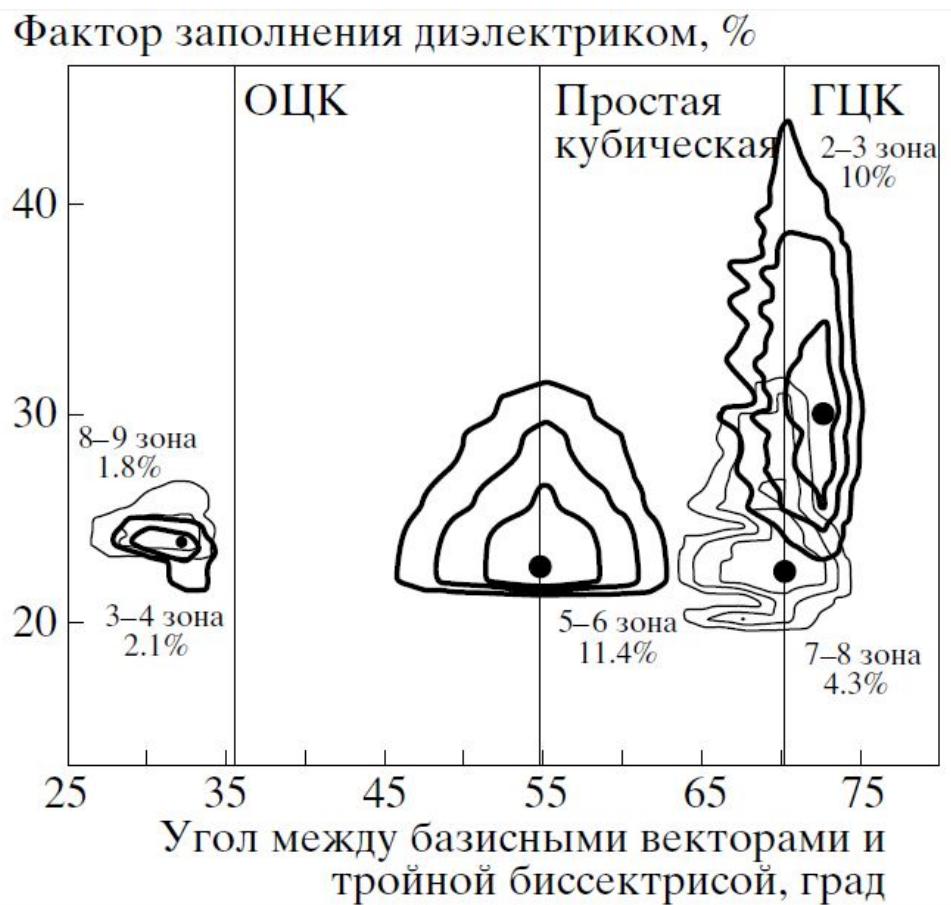


Рис. 2.2: Области существования запрещенных зон в фотонных кристаллах, получаемых методом двухволновой интерференционной литографии в координатах угла между базисными векторами θ и фактора заполнения f . Показатель преломления $n = 3, 45$. Черными кружками отмечены максимумы соответствующих зон.

Максимум величины запрещенной зоны 5-6 приходится на простую кубическую решетку. Это объясняется тем, что отклонение угла между векторами решеток интенсивности от условий, соответствующих простой кубической решетке уменьшает симметрию (изотропию) решетки, что приводит к уменьшению размера трехмерной запрещенной зоны.

Максимум зоны 7-8 приходится на гранецентрированную кубическую решетку. Структура ГЦК также имеет запрещенную зону между зонами 2-3, однако запрещенная зона 2-3 с максимальной шириной соответствует структуре решетки, отличной от ГЦК. Данный факт можно объяснить следующим образом. При записи трехкратным экспонированием ГЦК решетки расположение узлов решетки (“атомов”) наиболее изотропно, иными словами, форма зоны Бриллюэна наиболее близка к сфере. Выполнение этого условия является благоприятным для существования запрещенной зоны, поскольку при большей изотропии легче осуществить перекрытие стоп-зон во всех направлениях. Однако это справедливо, если узлы решетки имеют сферическую форму или ту же симметрию, что и решетка. Однако, в нашем случае решетки диэлектрика имеют более низкую симметрию. При отклонении угла θ от симметрии ГЦК можно, уменьшая симметрию решетки, увеличить симметрию ее узла. В результате, оптимальное сочетание формы узла и симметрии решетки, при которых обеспечивается максимальный размер запрещенной зоны имеет место при угле θ , отличном от угла, соответствующего ГЦК решетке. Отсюда можно сделать еще один важный вывод. При трехкратном экспонировании приведенная решетка обладает минимальным порогом показателя преломления для возникновения запрещенной зоны. Однако, если изменить форму узла решетки, сохраняя симметрию ГЦК, можно получить еще более низкие пороговые значения. Одним из таких реше-

ний является "двойной узел который соответствует симметрии решетки алмаза. Для такой симметрии пороговое значение показателя преломления материала решетки составляет 2,0 и является в течение многих лет абсолютным рекордом. Однако, этот порог существует для совершенно другой запрещенной зоны - между зонами 2-3, а не для 7-8, как в нашем случае. Для случая симметрии ГЦК возникновение запрещенной зоны между зонами 2-3 невозможно из-за вырождения по состояниям поляризации. Из данного же исследования следует, что, возможно, оставаясь в симметрии ГЦК, возможно оптимизировать форму узла решетки таким образом, что порог возникновения запрещенной зоны между зонами 7-8 окажется ниже зоны 2-3 решетки алмаза. Однако, для реализации такой решетки потребуется использование других методов синтеза, отличных от интерференционной литографии, и позволяющих задавать произвольную форму узла решетки.

Как можно видеть из рисунка 2.2, ОЦК решетка, записанная посредством трехкратного экспонирования, не имеет запрещенных зон.

Кроме зон, ранее известных для ГЦК и ПК решеток, обнаружены запрещенные зоны 3-4 и 8-9 в области малых углов θ . Величина этих зон существенно меньше остальных, однако она быстро возрастает при увеличении контраста показателя преломления.

Наибольший размер имеют зоны 2-3 (10%) и 5-6 (11,4%).

На рис. 2.5 представлена зависимость размера запрещенных зон 2-3, 5-6 и 7-8 от контраста показателя преломления и фактора заполнения материалом. Графики представляют собой линии уровня постоянной ширины запрещенной зоны. Следует отметить, что при росте показателя преломления n наблюдается монотонный рост ширины запрещенной

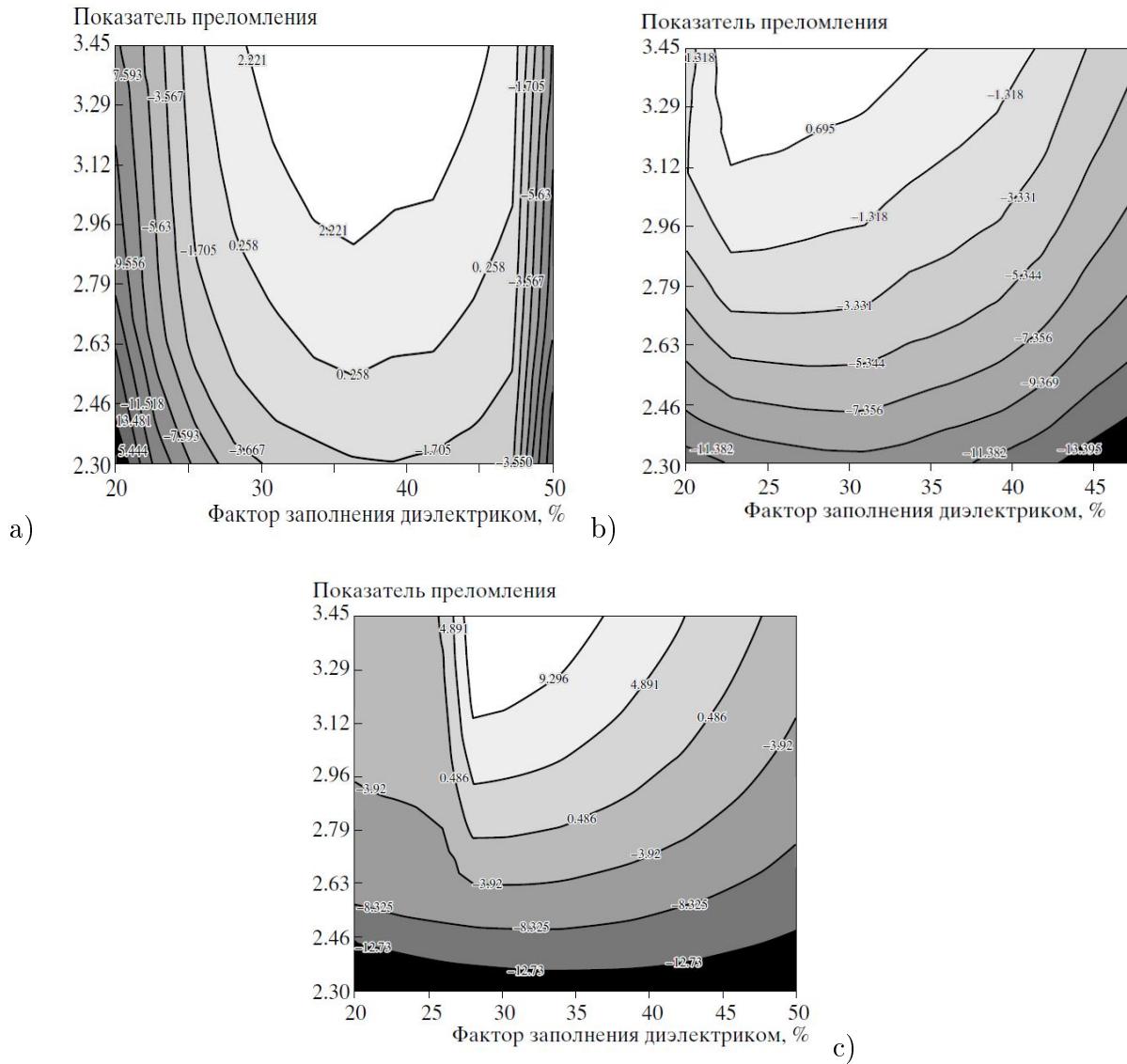


Рис. 2.3: Зависимость ширины запрещенной зоны от контраста показателя преломления и фактора заполнения диэлектриком а) между 2-ой и 3-ей зонами в ГЦК решетке, б) между 7-ой и 8-ой зонами в ГЦК решетке, в) между 5-ой и 6-ой зонами в простой кубической решетке.

зоны. Значение n , соответствующее запрещенной зоне равной нулю, будем называть пороговым значением контраста показателя преломления материала n_{th} (нижний край линии, соответствующей нулевой ширине запрещенной зоны). При превышении величины порога по показателю преломления запрещенная зона существует в некотором диапазоне фактора заполнения диэлектриком f . Зависимость ширины запрещенной зоны от фактора заполнения f имеет максимум при некотором значении f_0 , величину f_0 принято считать оптимальным значением f для данного значения n .

Наименьшее значение n_{th} имеет для зоны 2-3 ГЦК решетки и составляет $n_{th}=2,5$ при оптимальном $f = 36\%$. Для зоны 7-8 при том же типе решетки пороговая величина показателя преломления принимает значение $n_{th}=3$ при оптимальном $f = 23\%$. Для простой кубической решетки пороговый контраст выше, чем у ГЦК решетки: $n_{th}=3$ при оптимальном $f = 32\%$, однако при больших показателях преломления материала этот тип решетки предпочтительным, поскольку ширина запрещенной зоны у ПК решетки оказывается больше. Так, при $n=3,45$ и оптимальном факторе заполнения диэлектриком ширина запрещенной зоны у ПК решетки равна 11,4%, а у ГЦК для зоны 2-3 она составляет 5,8%.

С целью исследования поведения запрещенных зон при уменьшении показателя преломления были рассчитаны зонные структуры фотонных кристаллов, получаемых методом двухволновой интерференционной литографии, при показателях преломления меньших 3,45.

На рисунке 2.6 представлены графики зависимости ширины запрещенных зон от величины показателя преломления n при оптимальных факторах заполнения. Сравнение рис. 2.5 и 2.6 показывает некоторую противо-речивость полученной информации. Так из рис. 2.5 следует, что

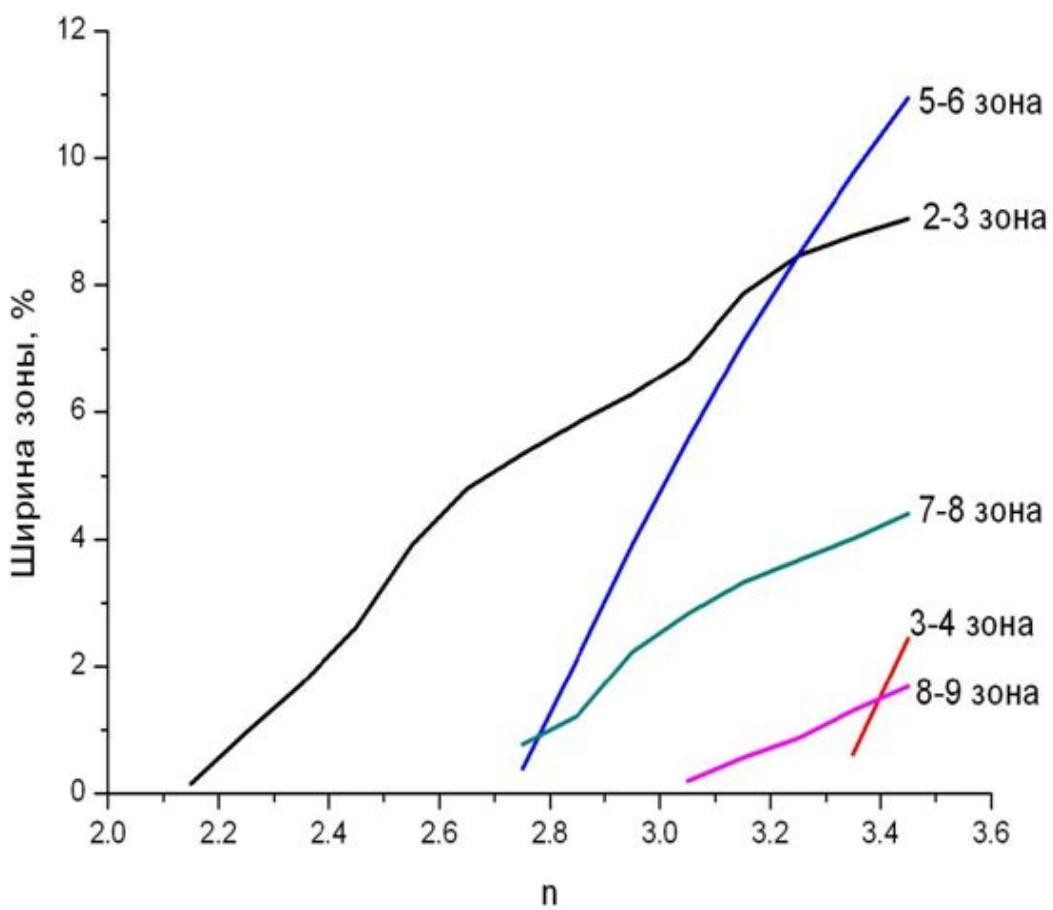


Рис. 2.4: Зависимость ширины запрещенных зон от контраста показателя преломления n .

n_{th} для зоны 2-3 ГЦК решетки равен 2,5, а из рисунка 2.6 видно, что это значение равно $n_{th}=2, 14$. Дело в том, что в расчетах, представленных на рис.2.5, считалось, что структура решетки имеет симметрию ГЦК. Однако, как следует из рис. 2.2, максимальная величина запрещенной зон в координатах f и θ достигается для симметрии, отличной от ГЦК. В расчетах, которые представлены на рис. 2.6 симметрия решетки жестко не задавалась, поэтому пороговые значения соответствуют не ГЦК, а отличной от нее симметрии.

Таким образом, исследованы зонные 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, в частности, обнаружены запрещенные зоны между зонами 3 и 4 и зонами 8 и 9. Оптимизирована геометрия интерференции, позволяющая снизить порог контраста показателя преломления для возникновения запрещенной зоны в схеме синтеза при трехкратном экспонировании с 2,5 до 2,14.

2.2 Разрешающая способность метода интерференционной литографии при синтезе фотонных кристаллов в фоторезисте SU-8.

Как отмечалось в главе 1, метод интерференционной литографии в настоящее время является одним из наиболее перспективных методов синтеза фотонных кристаллов. Однако ряд проблем, связанных с получением оптимальных решеток данным способом остаются недостаточно исследованными. В частности, остается открытым вопрос, как меняются оптимальные параметры экспонирования и обработки фоторезиста в зависимости от периода решётки. Ответ на данный вопрос позволил бы экстраполировать результаты на ещё не исследованную область пространственных частот и оценить пределы разрешающей способности метода. Также это позволило бы понять некоторые особенности процесса формирования фотополимерной решётки.

В данной работе для синтеза трехмерных решеток фотонных кристаллов использовалось непрерывное излучение гелий-кадмievого лазера с длиной волны 442нм, соответствующей низкой поглощательной способности материала. В качестве фотоматериала использовался фоторезист с катионным механизмом полимеризации SU-8. Данный фоторезист обладает резким спадом как поглощения, так и чувствительности при переходе к длинам волн, большим 400нм. До сих пор запись в данном фоторезисте осуществлялась на длинах волн ультрафиолетового диапазона. При переходе от 355нм к 442нм требуемая доза излучения на единицу поверхности увеличилась примерно на четыре порядка. Однако, за счет малое поглощение излучения материалом позволяло добиться однород-

ности распределения интенсивности по глубине слоя, что весьма важно для синтеза трехмерных решеток фотонных кристаллов.

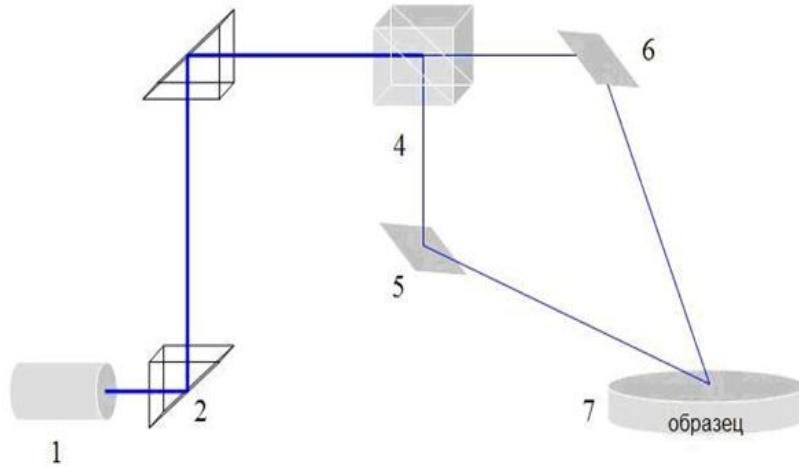


Рис. 2.5: Цифрами обозначены: 1- Гелий-кадмийевый лазер, 2,3 - призма, 4 - делительный кубик, 5,6 - зеркала, 7 - подложка из стекла с нанесенным на нее фоторезистом

2.2.1. Метод создания фотонных структур на основе интерференционной литографии.

Формирование трехмерной решетки методом интерференционной литографии осуществлялось за счет трехкратного экспонирования пленки фоторезиста картиной интерференции двух волн, аналогично тому, как это было сделано в работе [17]. Схема эксперимента показана на рис.2.7.

После каждого экспонирования образец поворачивается на 120 градусов вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки. Время каждой из экспозиций было одинаковым. Таким образом, после трехкратного экспонирования, можно было получать трехмерные решетки с симметрией, близкой к симметрии ГЦК, простой кубической и объемно-центрированной решетки. Поляризация волн выбиралась перпендикулярной плоскости падения для того, чтобы обеспечить более высокий контраст интерференции. Отношение интенсивностей пучков выбиралось таким образом, чтобы после преломления на границе воздух - фоторезист в фоторезисте отношение напряженностей электрического поля каждой двух волн было близко к единице.

В результате экспонирования в объеме фоторезиста распределение плотности поглощенной энергии имеет вид, соответствующий распределению, описываемому выражением (2.2). На данном этапе нами реализован только случай, когда угол между интерферирующими пучками в каждой из трех экспозиций был одинаковым, т.е. базисные векторы обратной решетки имели одинаковую длину. Угол между базисными векторами также был одинаковым. Таким образом, нами реализовывался случай орторомбической решетки.

Как было показано в работе [12], при соответствующем выборе углов между интерферирующими волнами и нормалью к поверхности образца, этим способом могут быть синтезированы структуры, соответствующие простой кубической, гранецентрированной и объемно-центрированной решетке. Минимальное пороговое значение показателя преломления для возникновения запрещенной зоны при гранецентрированной решетке составляет $n=2,5$ [15], а при оптимальной конфигурации, как будет показано в параграфе 2.1 данной диссертации, может быть снижено до $n=2,14$.

В отличие от случая многолучевой интерференции, способом трехкратного экспонирования могут быть получены решетки одинаковой симметрии, но различного периода. Нами были синтезированы образцы с различным периодом решетки за счет изменения угла между интерферирующими волнами. Чтобы симметрия решетки при этом не менялась, угол, который составляет биссектриса между векторами $k1_i$, $k2_i$ интерферирующих волн с нормалью к поверхности образца, должен оставаться постоянным.

В данной работе период решётки изменялся, во-первых, за счёт изменения угла между интерферирующими волнами (далее угол a); во-вторых,

угла между биссектрисой между этими же волнами и нормалью к поверхности образца (далее угол b). Угол b позволял менять симметрию решетки и период в направлении, перпендикулярном поверхности.

Для экспонирования фоторезиста в соответствии со схемой рис.2.7 использовался гелий-кадмийевый лазер ГКЛ-40(И) мощностью 10 мВт. Все элементы размещались на виброзащищенном столе. Для разделения и поворота луча использовались диэлектрические зеркала и делительный куб. Поворот образца реализовывался с помощью специального держателя, обеспечивающего как регулируемый наклон образца в соответствие с рис.2.7, так и его вращение в перпендикулярной плоскости с нужным шагом. Юстировкой образца в плоскости вращения можно добиться совпадения оси вращения с оптической осью.

Фоторезист SU-8 наносился на подложку методом центрифугирования в соответствии с рекомендациями производителя, то есть в два этапа:

1. предварительное распределение фоторезиста по поверхности образца при 500 об/мин в течении 10 сек
2. формирование нужной толщины при скорости 3000об/мин в течении 30 сек.

Описанная процедура давала толщину слоя при использовании SU-8 около 40-50мкм, в соответствии со спецификациями фоторезиста. Затем образец подвергался сушке также в два этапа – вначале 5 минут при температуре 60 градусов Цельсия, а затем 20 мин. при температуре 95 градусов для удаления растворителя. Экспонированный фоторезист запекался при температуре 95 градусов Цельсия в течении 6 минут. После запекания фоторезист помещался в проявитель 2-(1-метокси) пропилацетат (PGMEA) на 5 – 7 минут, и затем промывался в изопропиловом спирте.

Время экспозиций было одинаковым и составляло от 10 до 20 минут. Эксперименты показали недостаточную в ряде случаев адгезию фоторезиста к стеклу при малой площади облучаемой поверхности и дозе облучения. Поэтому во всех экспериментах на поверхности стекла вначале формировался слой праймера. Праймер представлял собой фоторезист той же марки нанесенный и обработанный по той же технологии, что и основной слой, но перед запеканием засвеченный по всей площади до полной полимеризации.

2.2.2. Структура решеток, полученных методом интерференционной литографии.

В работе были получены около 60 образцов с различными периодами при различных временах экспозиции. Структура поверхности фотополимерных решеток исследовались при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV. Перед исследованием на поверхность образцов напылялся слой платины толщиной около 10 нм. Критерием качества решётки являлось получение трёхмерно-периодичной, пористой структуры, где полимер и воздух образовывают две взаимопроникающие односвязные области. Для разных периодов подбиралось время экспозиции, запекания и проявления. Кроме периода решетки за счет изменения угла a менялся и угол наклона образца b для сохранения симметрии решеток.

Вышеперечисленные параметры оказывают комплексное влияние на качество решеток и подбираться должны также в комплексе.

На рис. 2.8–2.10 представлены снимки поверхности решёток, полученных при помощи растрового электронного микроскопа. Снимки рис. 2.8 *a–г* соответствуют периоду решётки 5,5 мкм ($a = 7$, $b = 34$). Как видно из рис. 2.8. *a–г*, пористая структура получается в диапазоне времён экспозиции от 6 мин до 20 мин.

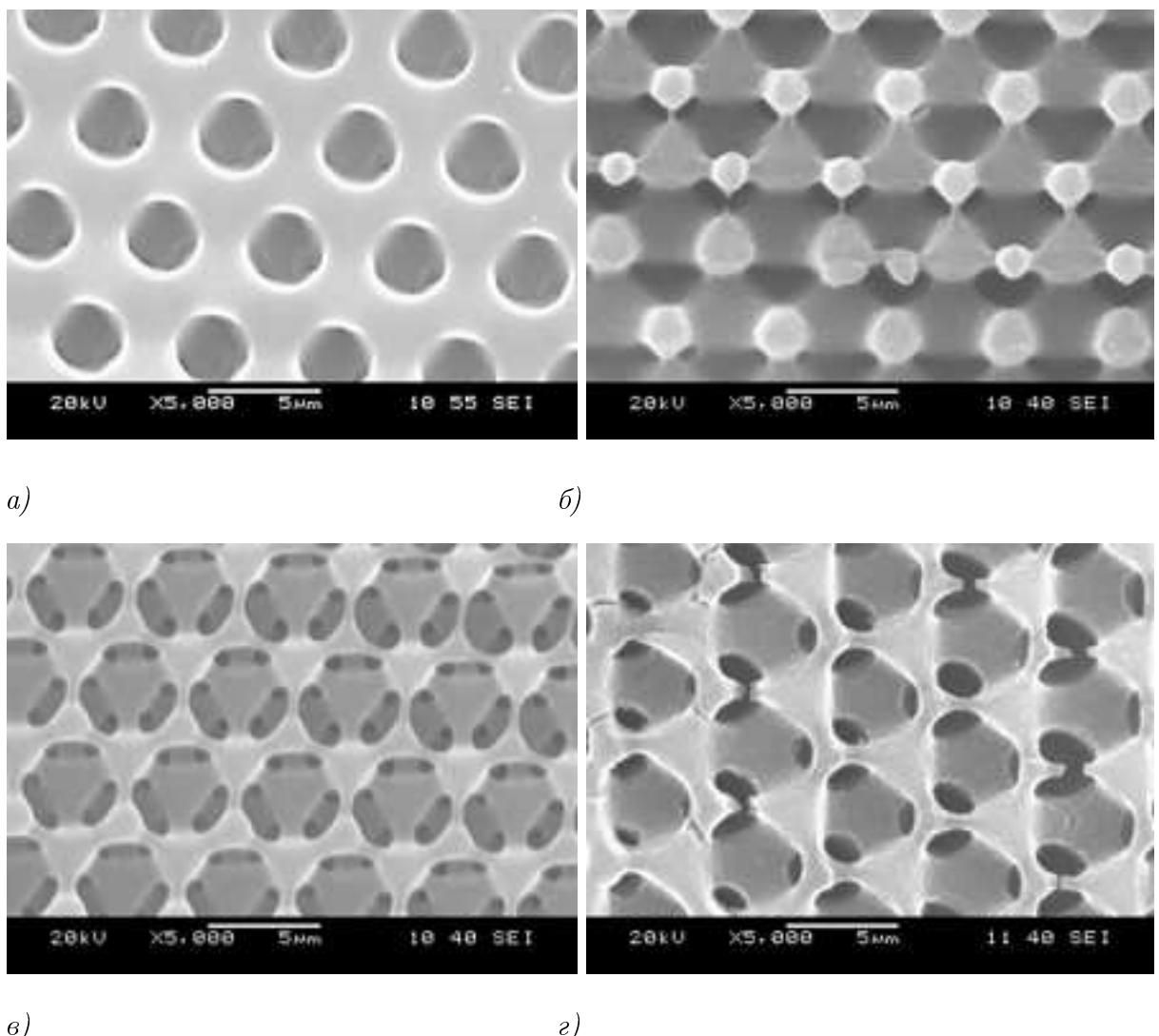


Рис. 2.6: Электронная фотография трёхмерной решётки с периодом 5,5 мкм при времени экспонирования а)6 мин, б)15 мин, в)17 мин, г)20 мин.

На рис. 2.9 a - g представлены снимки структур с периодом 2,5 мкм ($a=14$, $b=34$).

Сравним решетки, представленные на рис. 2.8 a и 2.9 a , которые получены при одном и том же времени экспонирования, равном 6 мин. При периоде 5,5 мкм (рис.2.8 a) через поры первого слоя решетки наблюдаются открытые поры во втором слое. Это свидетельствует о трехмерном характере структуры, представляющей собой две взаимно проникающие односвязные области полимера и воздуха. При периоде 2,5мкм (рис.2.9 a) наблюдается только двумерный рельеф поверхности, поры второго слоя решетки отсутствуют. При больших временах экспонирования -15 мин

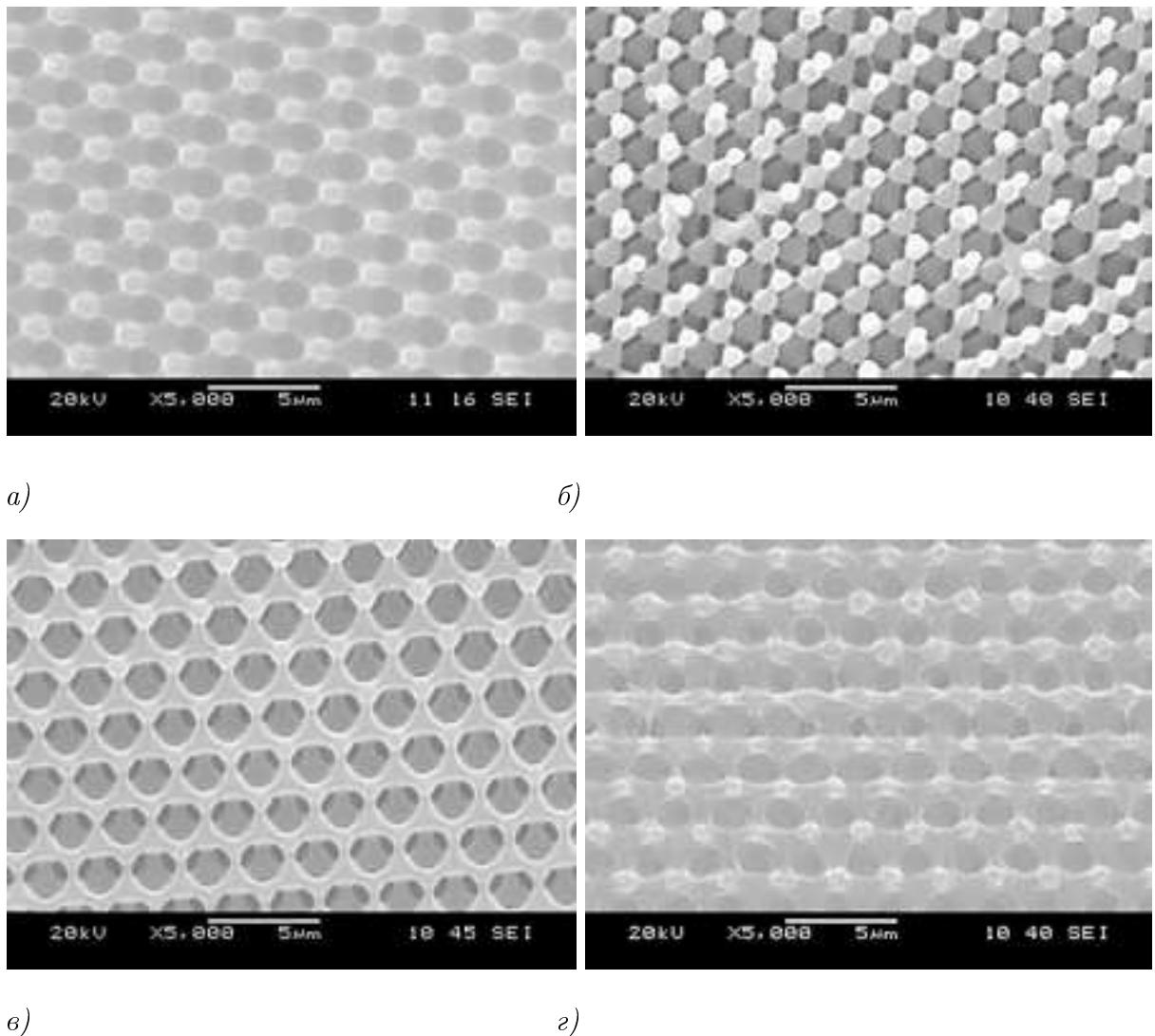


Рис. 2.7: Электронная фотография трёхмерной решётки с периодом 2,5 мкм при времени экспонирования а)6 мин, б)15 мин, в)17 мин, г)20 мин.

и 17 мин - трехмерная пористость наблюдается при обоих периодах – и для 5,5 мкм и для 2,5 мкм.

Проанализируем качественные изменения фактора заполнения f материалом решетки при различных условиях экспонирования. Как указывалось в параграфе 2.1, этот параметр равен отношению объемов материала решетки и воздуха. Фактор заполнения, получаемый при периоде 5,5 мкм и времени экспонирования 17 мин (рис.2.8 *в*), соответствует фактору заполнения, получаемому при периоде 2,5 мин при меньшем времени экспонирования - 15 мин (рис.2.9 *б*). А фактор заполнения при одном и том же времени экспонирования (15 мин) оказывается меньше при большем периоде (ср. рис.2.8 *в* 5,5 мкм и рис. 2.9 *в*, 2,5 мкм). Хотя во втором случае средняя плотность дозы экспонирования была меньше за счет увеличения угла падения излучения на фоторезист.

При дальнейшем увеличении времени экспонирования 20мин, снова, как и при экспонировании 6 мин, при периоде решетки 5,5 мкм мы получаем трехмерно-пористую решетку, а при периоде 2,5 мкм наблюдается закупоривание пор во втором слое.

Как видно из сравнения рис. 2.8 *а-г* и рис. 2.9*а-г*, с уменьшением периода наблюдается как уменьшение оптимального времени экспозиции, так и уменьшение диапазона допустимых значений этого времени. Эта тенденция получает подтверждение при синтезе решёток с ещё меньшим периодом: на рис. 2.10*а-г* представлены решётки с периодом 1,2 мкм ($\alpha=32$, $\beta=34$). Пористая структура получается при времени экспонирования только в интервале экспонирований 8-12 минут. Сравнивая рис.2.8 *в*, 2.9 *б* и 2.10 *в*, можно утверждать, что фактор заполнения, получаемый при периоде 1,2 мкм при времени экспонирования 10 мин сравним с фактором заполнения, получаемым при периоде 2,5 мкм за время экспонирования 15 мин.

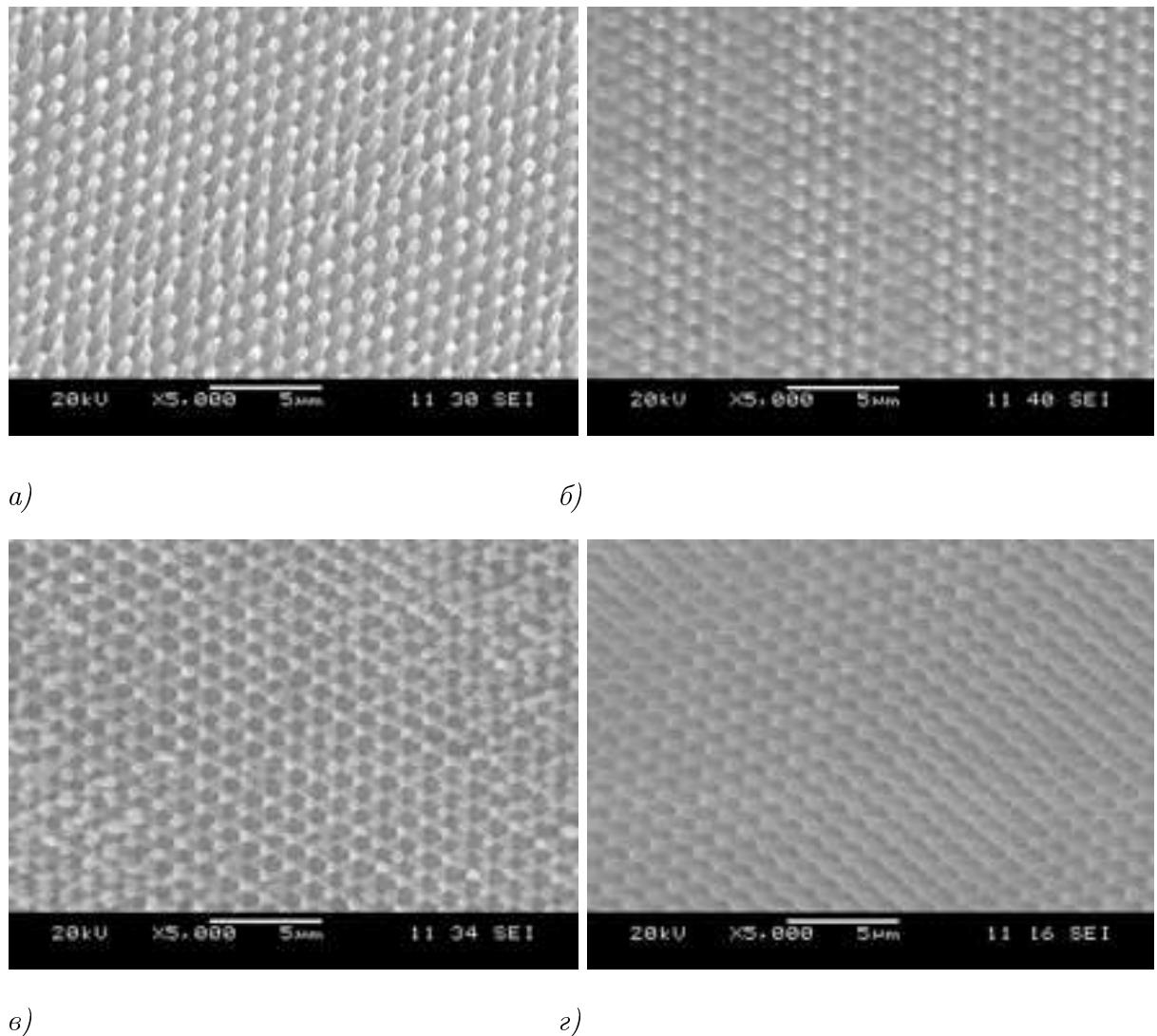


Рис. 2.8: Электронная фотография трёхмерной решётки с периодом 1,2 мкм при времени экспонирования а) 5 мин, б) 7 мин, в) 10 мин, г) 17 мин.

понирования 15 мин, а при периоде 5,5 мкм за время экспонирования 17 мин.

Из рисунков видно, что уменьшение периода структуры приводит к «закупориванию» пор тогда, когда их размер существенно превосходит разрешение данного фоторезиста (в данном фоторезисте, например, успешно синтезировались структуры с размерами деталей менее 50нм при использовании электронно-лучевой литографии).

Как уже упоминалось, было синтезировано около 60 решёток. Исследование этих решёток позволило сделать общий вывод: для получения пористой структуры при уменьшении периода решётки оптимальное время экспозиции уменьшается. Кроме того, уменьшается диапазон допустимых значений времени экспозиции, при которых получаются пористые структуры.

Обнаруженный эффект можно объяснить следующим образом. Под действием света в объёме материала генерируется катализатор полимеризации. При последующем запекании диффузия атомов катализатора инициирует возникновение связей между молекулами мономера, приводя к росту макромолекул полимера. В случае фоторезиста SU-8 связи между молекулами формируют трёхмерную сеть, образуя, в идеальном случае, одну гигантскую макромолекулу. При интерференционной литографии распределение плотности поглощённой дозы излучения носит синусоидальный характер. В результате относительный объём области с нулевым значением поглощённой дозы исчезающе мал. Полимеризация происходит, в том числе и в непосредственной близости от минимумов распределения. Поры решётки формируются вокруг минимумов, поскольку в этой области концентрация катализатора меньше, и скорость полимеризации ниже. Для того, чтобы не происходило закупоривания

пор, необходимо, чтобы размер макромолекул, образовавшихся вблизи минимумов, был гораздо меньше периода структуры. Для выполнения этого условия при уменьшении периода решётки приходится снижать среднее значение концентрации катализатора, и как возможный способ этого, уменьшать время экспонирования материала. Плотность связей в результирующей структуре и её механическая прочность также должны уменьшаться. Для компенсации этого эффекта можно выполнить повторное, после проявления, запекание решётки для температурной полимеризации оставшихся неполимеризованными связей.

Продемонстрирована возможность синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии в фоторезисте SU-8 при помощи излучения, соответствующего области малой чувствительности слабо поглощаемого фоторезистом. Обнаружено, что для получения методом интерференционной литографии решеток с различным периодом следует определять оптимальные условия синтеза (дозу экспонирования и время запекания) для каждого периода решётки. Показано, что 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.

2.3 Выводы к главе 2.

1. Исследованы зонные 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.

2. Обнаружены новые ранее неизвестные запрещенные зоны, в частности, обнаружены запрещенные зоны между зонами 3 и 4 и зонами 8 и 9. Оптимизирована геометрия интерференции, позволяющая снизить порог контраста показателя преломления для возникновения запрещенной зоны в схеме синтеза при трехкратном экспонировании с 2,5 до 2,14.

3. Продемонстрирована возможность синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии в фоторезисте SU-8 при помощи излучения, соответствующего области малой чувствительности слабо поглощаемого фоторезистом.

4. Обнаружено, что для получения методом интерференционной литографии решеток с различным периодом следует определять оптимальные условия синтеза (дозу экспонирования и время запекания) для каждого периода решетки.

5. Обнаружено, что разрешающая способность интерференционной литографии при катионной полимеризации существенно ниже разрешающей способности в этом же фоторезисте при других способах экспонирования.

Глава 3

**Зонная структура аппроксимантов
трехмерных квазикристаллов и
кристаллов с большим количеством
узлов в элементарной ячейке
трансляции.**

3.1 Двухмерные аппроксиманты фотонных кристаллов, полученные методом голограммической литографии.

Как было отмечено в четвертом параграфе первой главы, существуют предпосылки существования запрещенных зон в квазипериодических структурах при более низких показателях преломления решетки благодаря изотропности структуры и более плотному перекрытию стоп-зон во всех направлениях. Однако, отсутствие строгой периодичности приводит к уменьшению размера этих стоп-зон, что ставит это преимущество под сомнение. В связи с этим представляется интерес исследование свойств запрещенных зон при изменении симметрии структуры от периодического расположения узлов до квазипериодического. В данном параграфе представлены результаты исследования перехода от периодической к квазипериодической структуре при помощи анализа аппроксимантов квазикристаллов.

3.1.1 Геометрическая структура

Рассмотрим структуры, которые могут быть получены методом голограммической литографии. При этом распределение диэлектрика задается границами области, где плотность поглощенной энергии света превышает некоторое пороговое значение. Распределение плотности поглощенной энергии создается при многократном экспонировании фоторезиста интерференционной картиной двух волн и повороте подложки с фоторезистом между экспонированиями. Как было показано в [128, 129], этот

метод хорошо подходит для создания двухмерных фотонных квазикристаллов с высокой вращательной симметрией. При некоторой модификации этого метода возможно получить периодические структуры с большей примитивной ячейкой.

Следуя методу, использовавшемуся в работе [129], диэлектрическая функция определяется как пороговая функция поглощения энергии света. Экспонируя фоторезист интерференционной картиной двух волн, можно получить распределение поглощенной энергии в виде:

$$I(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \cos^2(\vec{k}_i \cdot \vec{r}), \quad (3.1)$$

где \vec{k}_i - волновой вектор с координатами:

$$\vec{k}_i = (kx_i, ky_i), \quad (3.2)$$

$$\vec{k}_i = |\vec{k}| (\cos(2\pi \cdot i/N), \sin(2\pi \cdot i/N)). \quad (3.3)$$

В этом случае формируется распределение энергии, которое соответствует квазикристаллу с $2N$ вращательной симметрией. Это означает, что для получения квазикристалла 8-го порядка необходимы 4 экспозиции, а для получения квазикристалла 12-го порядка - 6 экспозиций. В этом случае волновые векторы k_i имеют одинаковую длину. Для получения периодического распределения интенсивности необходимо, чтобы все волновые векторы \vec{k}_i принадлежали периодической решетке, например, квадратной или гексагональной. В таком случае волновые вектора будут иметь уже разные модули, а степень приближения аппроксиманта к квазикристаллу будет определяться отношением модулей этих волновых векторов. Для аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка используется квадратную сетку, для квазикристалла 12-го порядка – гексагональная

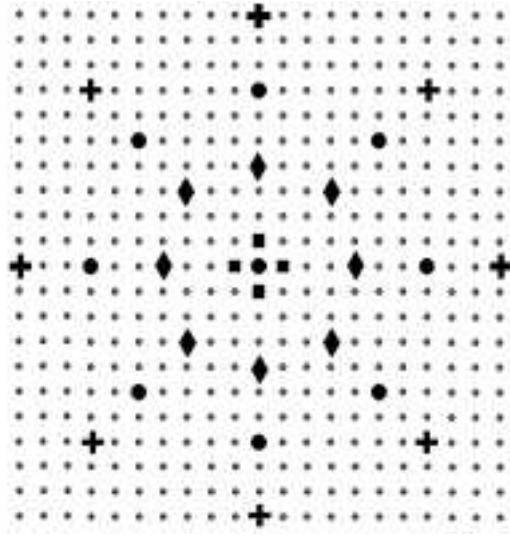


Рис. 3.1: Волновые вектора, соответствующие аппроксиманту квазикристалла 8-го порядка ромбиками показан первый аппроксимант, черными кружками - второй, крестиками - третий аппроксимант, черные квадратики соответствуют квадратной сетке.

сетка. Для квазикристалла 8-го порядка исследовались три аппроксиманта с увеличивающимся размером примитивной ячейки. Четыре волновых вектора имеют следующие координаты в обратном пространстве:

первый аппроксимант - $\vec{k}_1 = (1, 0)$, $\vec{k}_2 = (3/4, 3/4)$, $\vec{k}_3 = (-3/4, 3/4)$,
 $\vec{k}_4 = (0, 1)$.

второй аппроксимант - $\vec{k}_1 = (1, 0)$, $\vec{k}_2 = (5/7, 5/7)$, $\vec{k}_3 = (-5/7, 5/7)$,
 $\vec{k}_4 = (0, 1)$.

третий аппроксимант - $\vec{k}_1 = (1, 0)$, $\vec{k}_2 = (7/10, 7/10)$, $\vec{k}_3 = (-7/10, 7/10)$, $\vec{k}_4 = (0, 1)$.

Волновые вектора, соответствующие различным аппроксимантам 8-го порядка, показаны на рис.3.1.

Для квазикристалла 12-го порядка исследовались два аппроксиманта. Соответствующие волновые векторы имеют вид:

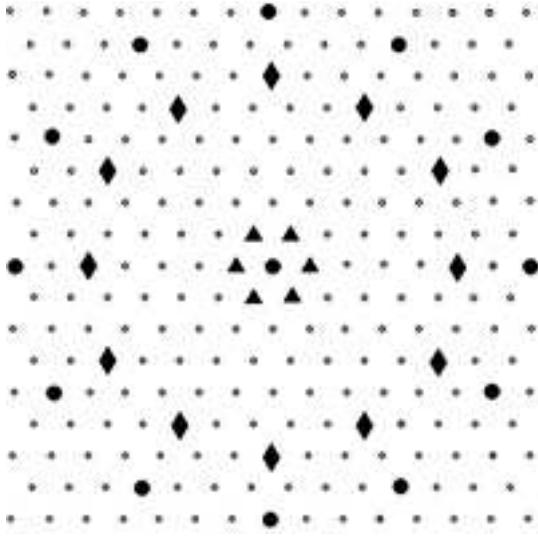


Рис. 3.2: Волновые векторы, соответствующие аппроксимантам квазикристалла 12-го порядка ромбами показан первый аппроксимант, черными кружками - второй, крестиками - третий аппроксимант, черные треугольники соответствуют гексагональной сетке.

первый аппроксимант - $\vec{k}_1 = (1, 0)$, $\vec{k}_2 = (9/10, 3\sqrt{3}/10)$,
 $\vec{k}_3 = (1/2, \sqrt{3}/2)$, $\vec{k}_4 = (0, 3\sqrt{3}/5)$, $\vec{k}_5 = (-1/2, \sqrt{3}/2)$,
 $\vec{k}_6 = (-9/10, 3\sqrt{3}/10)$;

второй аппроксимант - $\vec{k}_1 = (1, 0)$, $\vec{k}_2 = (6/7, 4\sqrt{3}/7)$,
 $\vec{k}_3 = (1/2, \sqrt{3}/2)$, $\vec{k}_4 = (0, 4\sqrt{3}/7)$, $\vec{k}_5 = (-1/2, \sqrt{3}/2)$,
 $\vec{k}_6 = (-6/7, 4\sqrt{3}/7)$

Данные волновые вектора изображены на рис.3.2.

Суперпозиция четырех или шести экспозиций интерференционной картиной двух волн позволяет получать требуемое распределение энергии. Области с энергией выше порога будут преобразованы в диэлектрик, остальное пространство будет заполнено воздухом. Примеры распределения диэлектрика показаны на рис. 2,3. Белые области соответствуют диэлектрику, черные соответствуют воздуху.

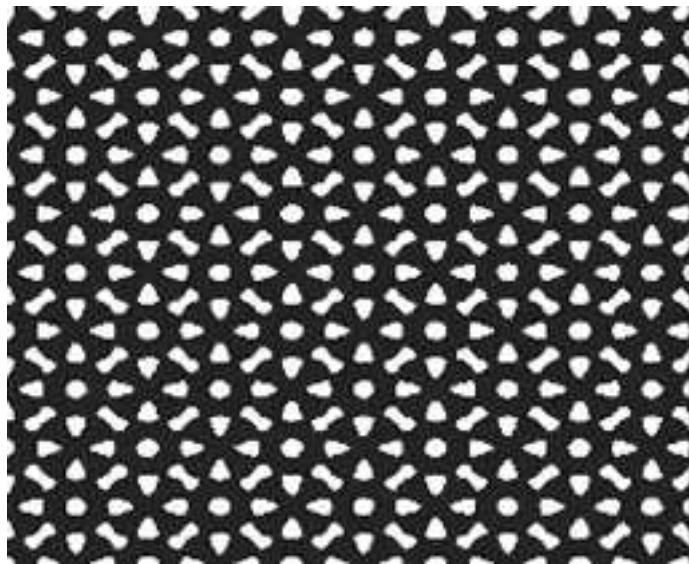


Рис. 3.3: Распределение диэлектрика для первого аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

3.1.2 Метод вычислений зонной структуры аппроксимантов квазикристаллов.

Зонная структура двумерных фотонных кристаллов была получена методом разложения по плоским волнам с помощью программы MIT Photonic-Bands Package [130]. Зоны Бриллюэна аппроксимантов квазикристаллов показаны на рис. 3.4а, 3.4б.

Зонная структура рассчитывалась только для распространения света, имеющего ТМ-поляризацию (электрическая компонента поля перпендикулярна плоскости фотонного кристалла). Известно [11], что периодические структуры, составленные из диэлектрических цилиндров, имеют запрещенные зоны для ТМ-поляризации света, в то время как структуры, состоящие из воздушных цилиндров имеют запрещенные зоны для ТЕ-поляризации [11].

Из рис.3.3, 3.4 видно, что фотонные «атомы» изолированы друг от друга воздушными промежутками, что препятствует образованию запрещенных зон для ТЕ- поляризации [11]. Проделанные расчеты показали,

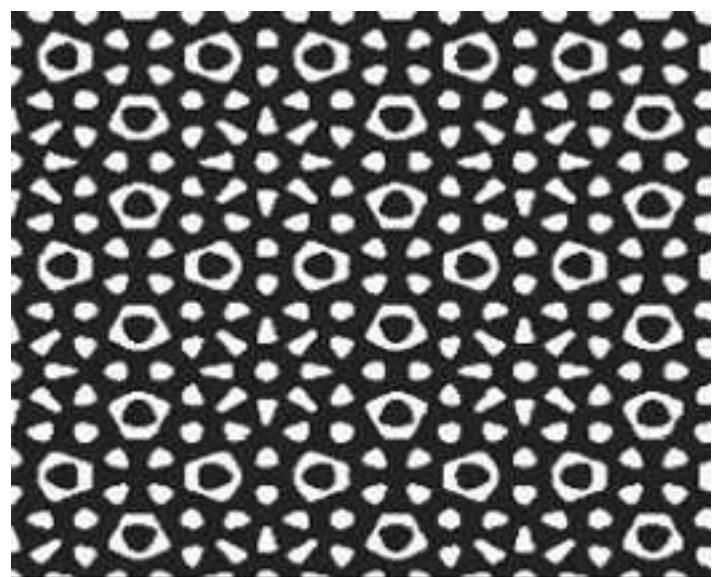


Рис. 3.4: Распределение диэлектрика для второго аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка



Рис. 3.5: Распределение диэлектрика для третьего аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

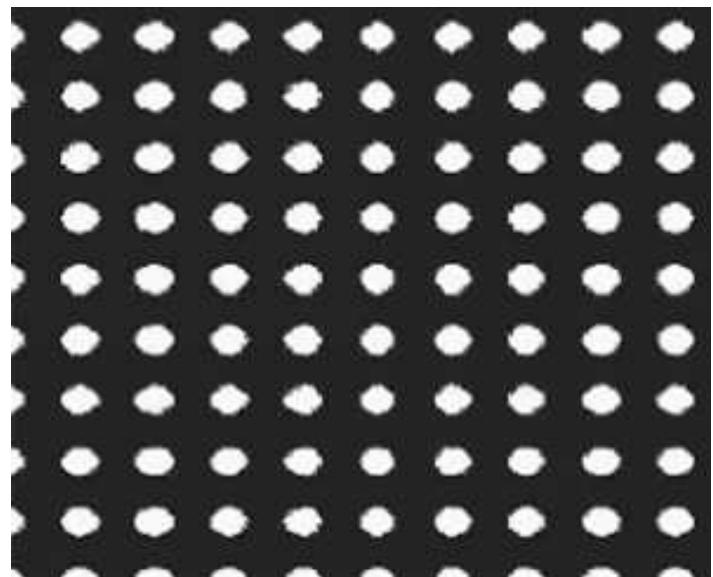


Рис. 3.6: Распределение диэлектрика для квадратной решетки (две экспозиции)



Рис. 3.7: Распределение диэлектрика для первого аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка



Рис. 3.8: Распределение диэлектрика для второго аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка

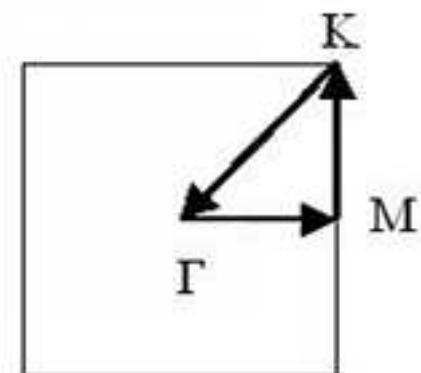


Рис. 3.9: Зона Бриллюэна для квадратной решетки и аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка. Г, К, М – точки высокой симметрии

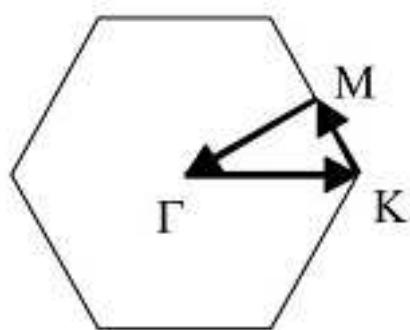


Рис. 3.10: Зона Бриллюэна для гексагональной решетки и аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка. Г, К, М – точки высокой симметрии

что для TE поляризации запрещенных зон в структурах, показанных на рис. 3.3- 3.8 не существует.

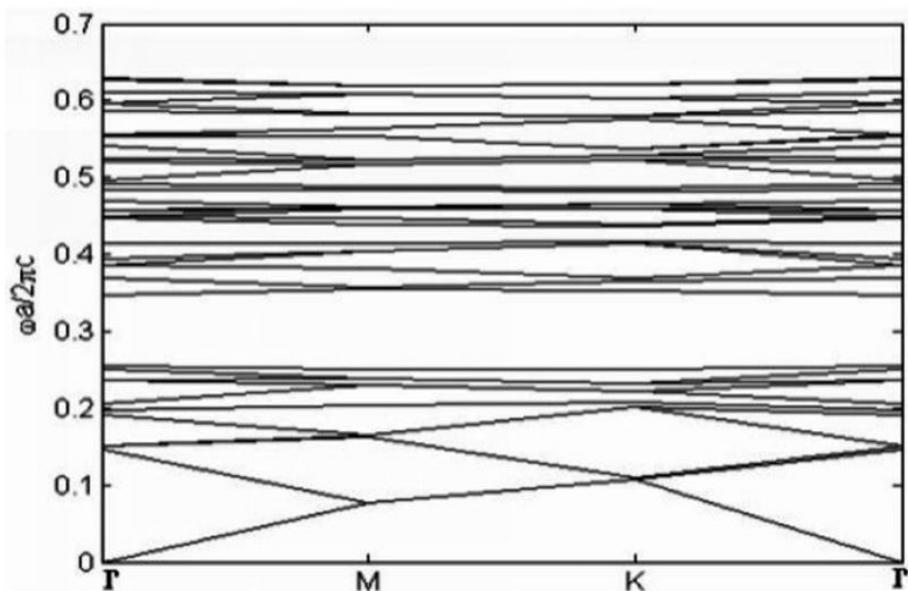


Рис. 3.11: Зонная структура первого аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка. Безразмерные единицы по оси ординат $\omega a / 2\pi c$, где ω - частота, a - размер примитивной ячейки, c - скорость света.

3.1.3. Результаты вычислений зонной структуры аппроксимантов.

На рис.3.11 - 3.17 показаны зонные структуры рассматриваемых аппроксимантов квазикристаллов для ТМ-поляризации излучения. Диэлектрическая постоянная принималась равной $\varepsilon = 12$, что соответствует диэлектрической проницаемости кремния. Для рассматриваемых структур получены оптимальные факторы заполнения диэлектрика по отношению к воздуху. При $\varepsilon = 12$ оптимальные факторы заполнения рассматриваемых аппроксимантов равны 14.3 % для первого, 17%-ый для второго и третьего аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка, 18.8% для первого и 19.1% для второго аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка. Оптимальные факторы заполнения для квадратной и гексагональной сеток - 14% и 13%, соответственно.

Из сравнения рис.3.11- 3.17 можно видеть, что даже самые маленькие аппроксиманты имеют более изотропную запрещенную зону, чем у квад-

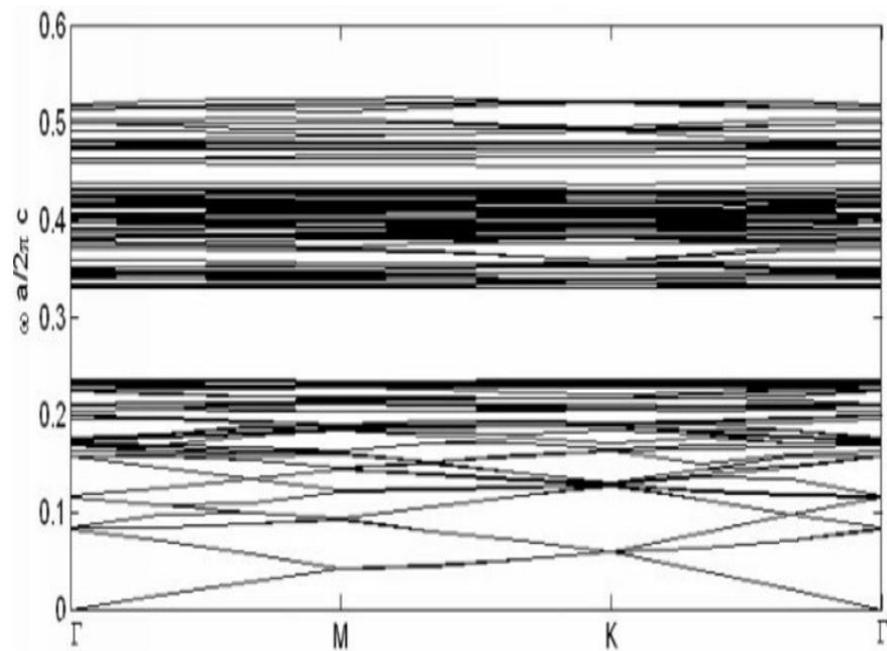


Рис. 3.12: Зонная структура второго аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

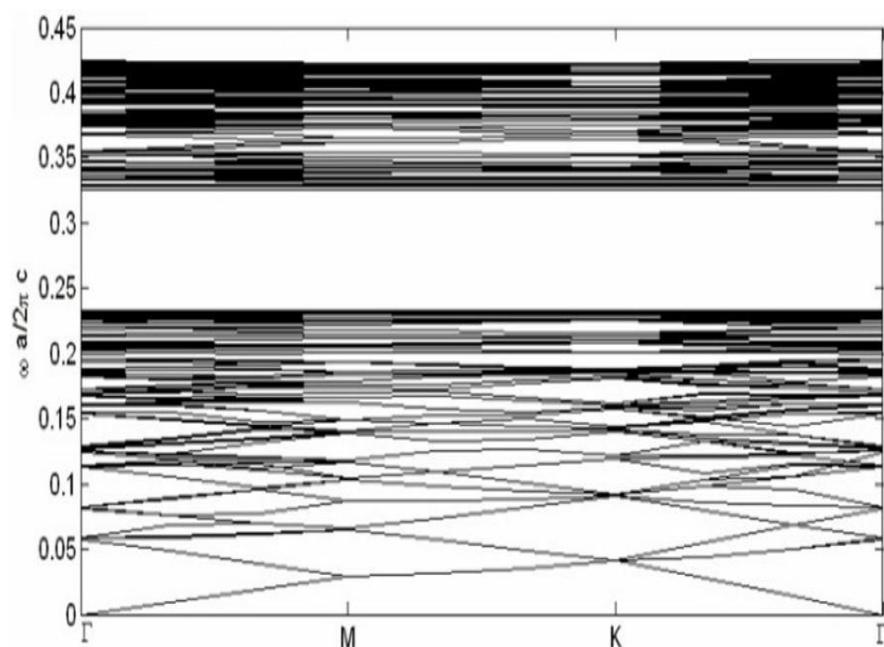


Рис. 3.13: Зонная структура третьего аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

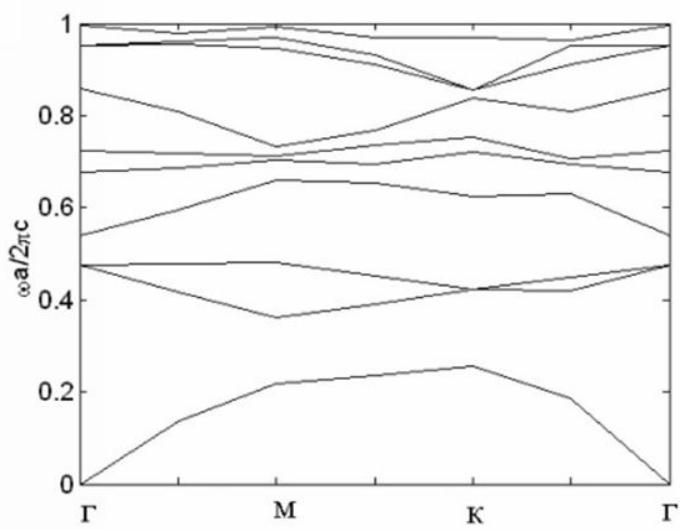


Рис. 3.14: Зонная структура квадратной сетки

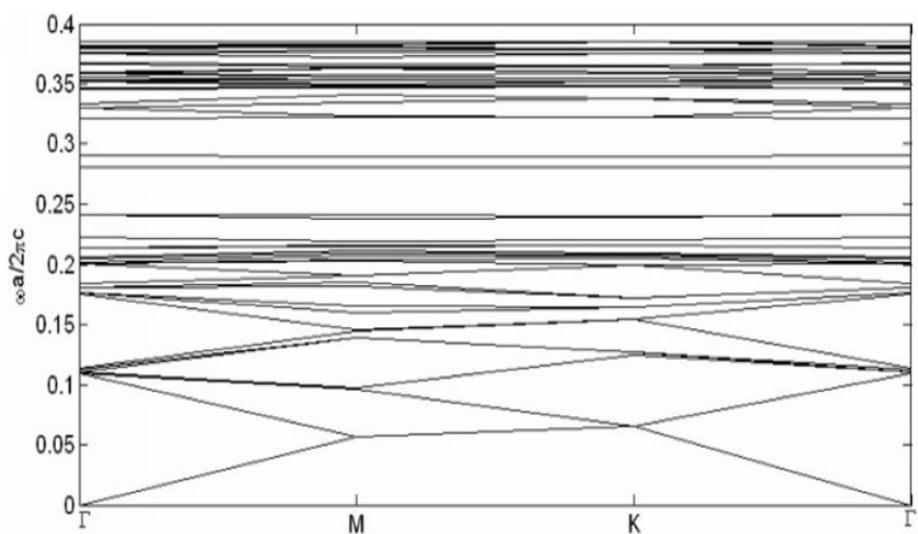


Рис. 3.15: Зонная структура первого аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка

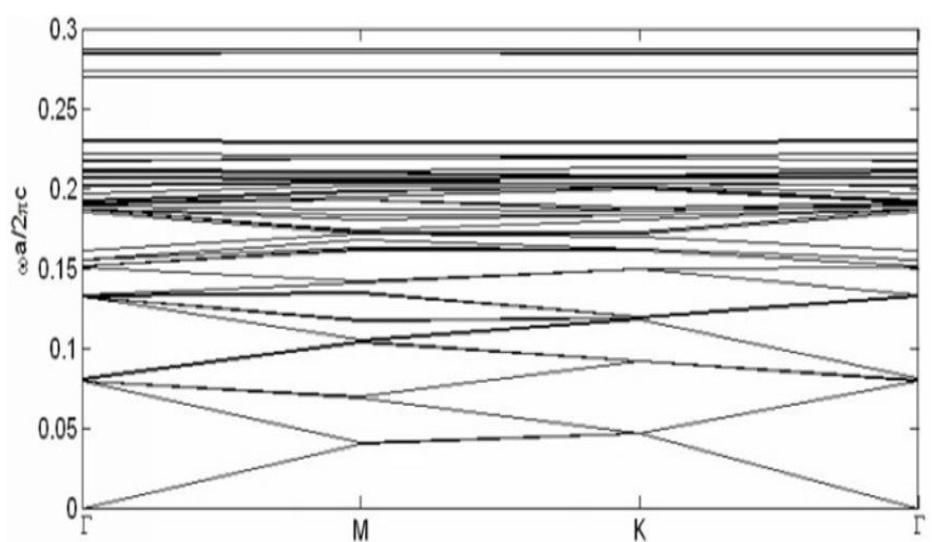


Рис. 3.16: Зонная структура второго аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка

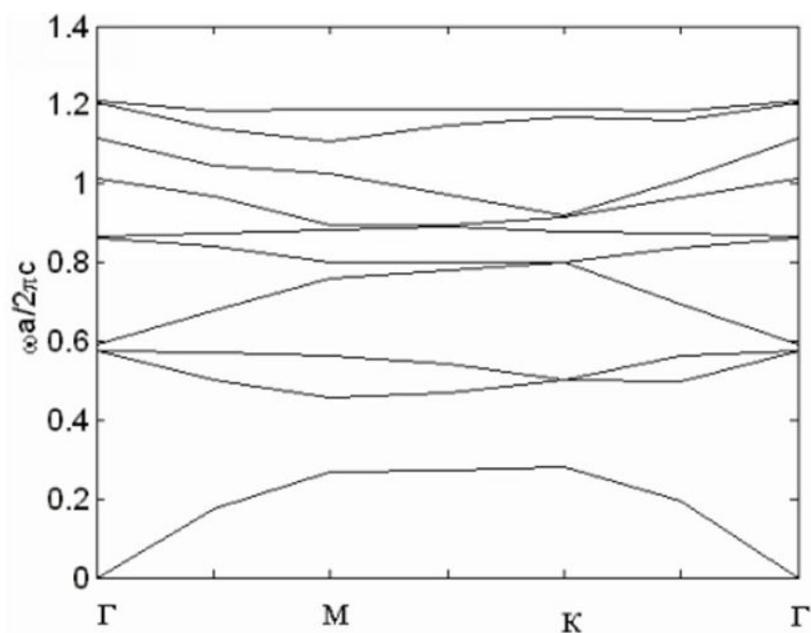


Рис. 3.17: Зонная структура гексагональной решетки

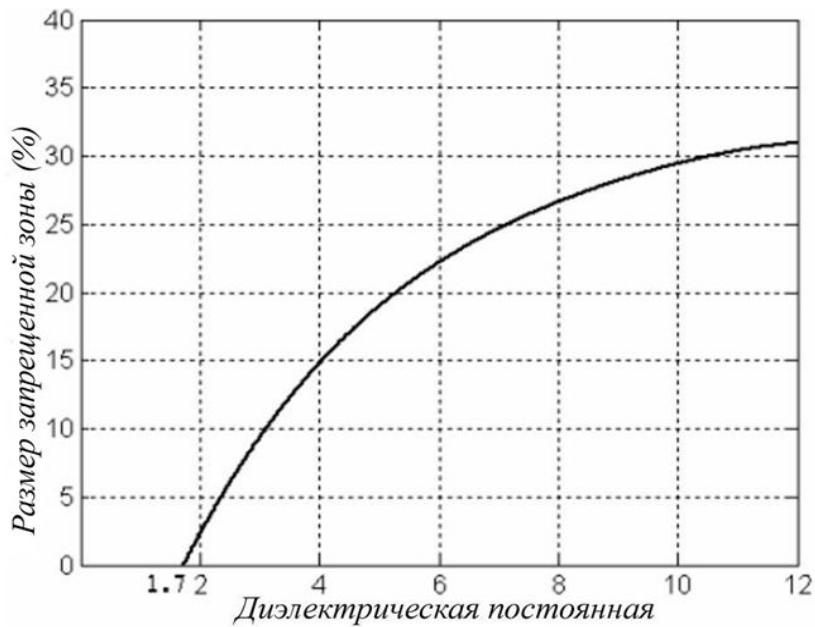


Рис. 3.18: Зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной для первого аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

ратной и гексагональной решеток. Так же можно отметить, что средняя частота запрещенной зоны 8-го аппроксиманта почти совпадает со средней частотой для квадратной решетки, а средняя частота для гексагональной решетки совпадает с аппроксимантом 12-го порядка.

На рис. 3.18 - 3.22 представлена зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной. Размер запрещенной зоны вычисляется по формуле (2.3). Значения ширины запрещенной зоны приведены для оптимальных факторов заполнения. Из рис. видно, что значения порога возникновения запрещенной зоны для ТМ-поляризации излучения по диэлектрической постоянной равны $\epsilon_{th} = 3.0$ для квадратной и $\epsilon_{th} = 1.75$ для гексагональной сеток, полученных методом голограммической литографии.

Результаты вычислений ширины и порога возникновения запрещенной зоны представлены в Таблице 1.

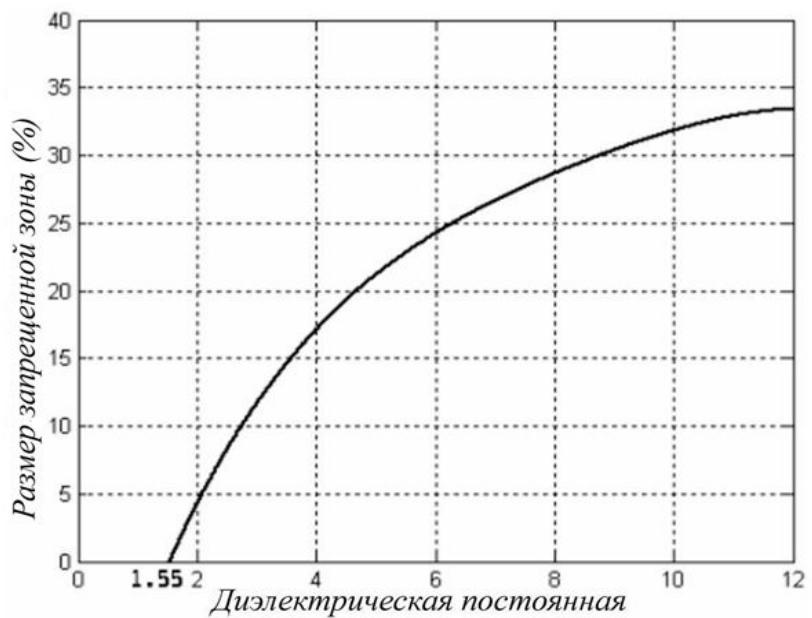


Рис. 3.19: Зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной для второго аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

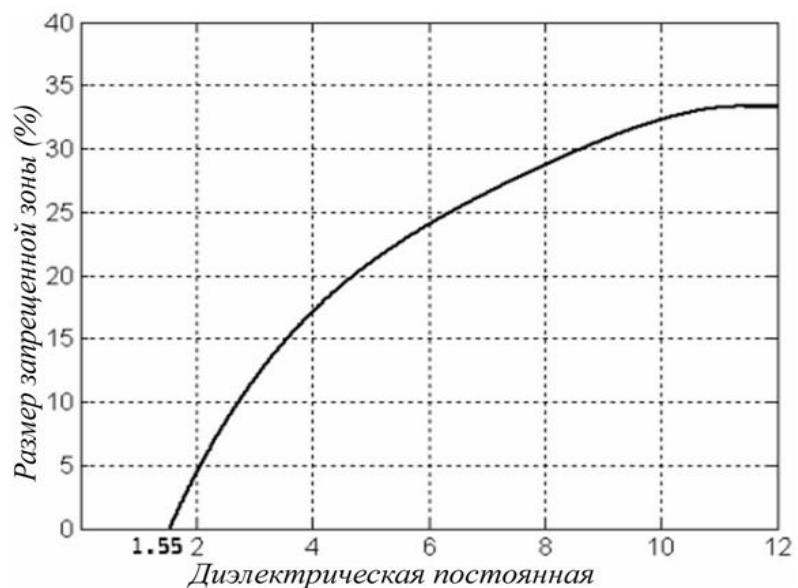


Рис. 3.20: Зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной для третьего аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка

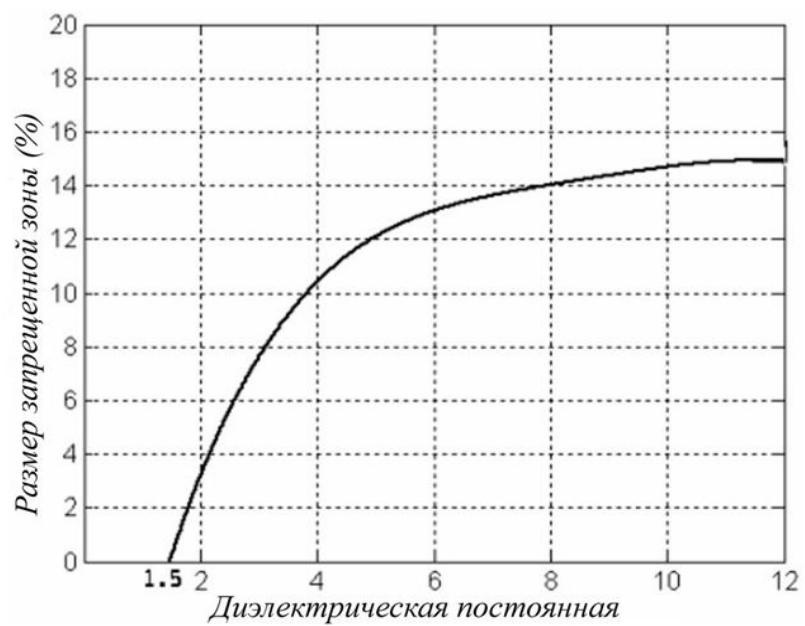


Рис. 3.21: Зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной для первого аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка

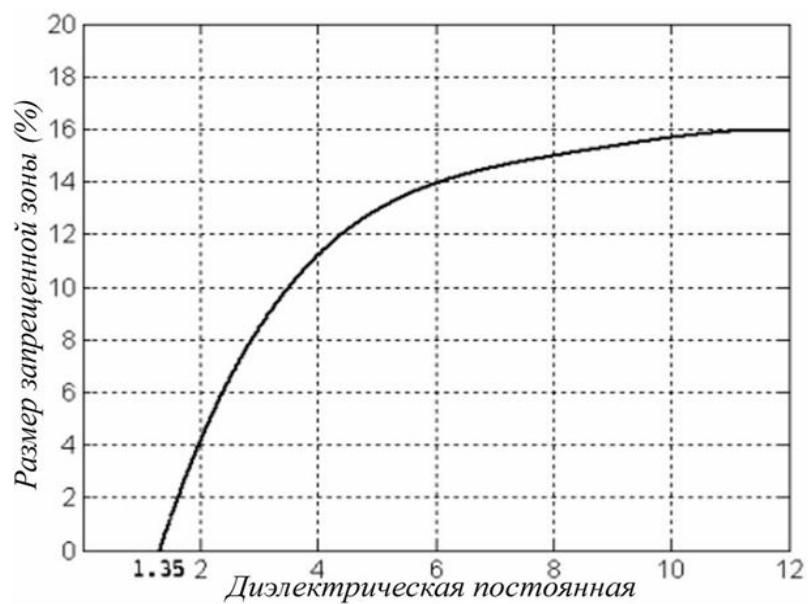


Рис. 3.22: Зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной для второго аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка

Из сравнения рис. 3.18- 3.22 можно видеть, что более высокая изотропия аппроксиманта квазикристалла 12-го порядка позволяет открываться запрещенной зоне при более низких значениях диэлектрической постоянной, чем у аппроксиманта квазикристалла 8-го порядка. Также можно заметить, что размер запрещенной зоны уменьшается с ростом вращательной симметрии. Это можно объяснить тем фактом, что ширина стоп-зон в каждом из направлений связана со степенью периодичности структуры. Чем выше изотропность структуры, тем легче образуются стоп-зоны в каждом из направлений, но из-за низкой степени периодичности размер этих зон будет меньше, чем у менее изотропной структуры. Следует отметить, что значение порога запрещенной зоны для ТМ-поляризации $\varepsilon_{th} = 1.35$ (второй аппроксимант 12-го порядка) является рекордно низким, из ранее известных. Ранее минимальное значение равнялось $\varepsilon_{th} = 1.6$ для октогонального квазикристалла, составленного из диэлектрических стержней [131].

Таблица 3.1. Порог возникновения и величина запрещенной зоны для нескольких аппроксимантов квазикристаллов различной вращательной симметрии.

Порядок оси вращательной симметрии решетки	4 (кубическая)	6 (гексагональная)	8 (первый аппрокс.)	8 (второй аппрокс.)	8 (третий аппрокс.)	12 (первый аппрокс.)	12 (второй аппрокс.)
Порог 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	48	31	33	33	15	16

Из таблицы 3.1 видно, что с ростом размера примитивной ячейки порог возникновения запрещенной зоны уменьшается, но уменьшения размера запрещенной зоны не наблюдается. Напротив, размер запрещенной зоны увеличивается при увеличении примитивной ячейки. Это явление можно объяснить тем, что большой размер примитивной ячейки делает невозможным поддержку всех Фурье компонент решетки.

В данном параграфе проведено исследование перехода от периодической структуры к квазипериодической методом аппроксимантов. Это рассмотрение позволяет определить недостатки и преимущества квазипериодической структуры по сравнению со строго периодической структурой. Рассмотрение ограничено структурами, которые могут быть получены методом голографической литографии. Исследованы аппроксиманты квазикристаллов восьмого и двенадцатого порядков, также проведено сравнение с квадратной и гексагональной решетками. Распределение диэлектрика задавалось распределением поглощенной энергии света, которое возникает при многократном экспонировании фоторезиста интерференционной картиной двух волн и повороте подложки с фоторезистом между экспонированиями.

В результате исследования можем заключить, что ширина запрещенной зоны и порог её возникновения по диэлектрической постоянной у самых низких аппроксимантов приближается к соответствующим значениям у квазикристаллов. Одна их структур, соответствующая аппроксиманту квазикристалла 12-го порядка, обладает самым низким порогом запрещенной зоны для ТМ-поляризации излучения. Увеличение вращательной симметрии приводит к снижению порога возникновения запрещенной зоны.

3.2 Зонная структура фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si 34.

Как указывалось в первой главе, на данный момент, наименьший показатель преломления материала решетки, которая может обладать полной фотонной запрещенной зоной, равен $n=1,9$ для симметрии алмазной решетки [132]. Это накладывает серьезные ограничения на выбор материала, поскольку, например, показатель преломления полимеров и стекол в видимой области обычно ниже этого значения. Снижение порога возникновения запрещенной зоны может быть достигнуто при использовании решеток трехмерных фотонных квазикристаллов и периодических структур с большим числом узлов (“атомов”) в примитивной ячейке, проявляющих высокую изотропию свойств. Можно ожидать, что большая изотропия позволит снизить порог существования запрещенной зоны по показателю преломления.

В качестве фотонного кристалла с большим числом узлов в примитивной ячейке, обладающем изотропией свойств, рассматривается кристалл с симметрией решетки клатрата Si34 [133, 134]. Данная решетка относится к классу гранецентрированных кубических (ГЦК) и содержит 34 узла в примитивной ячейке трансляции (рис. 3.24). В решетке Si34 каждый “атом” связан с соседними четырьмя “атомами” искаженными тетраэдрическими связями. Стоит отметить, что, симметрия решетки алмаза, имеющая такие же тетраэдрические связи “атомов”, обеспечивает самую большую запрещенную зону при самом низком пороге возникновения этой зоны по показателю преломления. Икосаэдрическая же структура не имеет тетраэдрических связей.

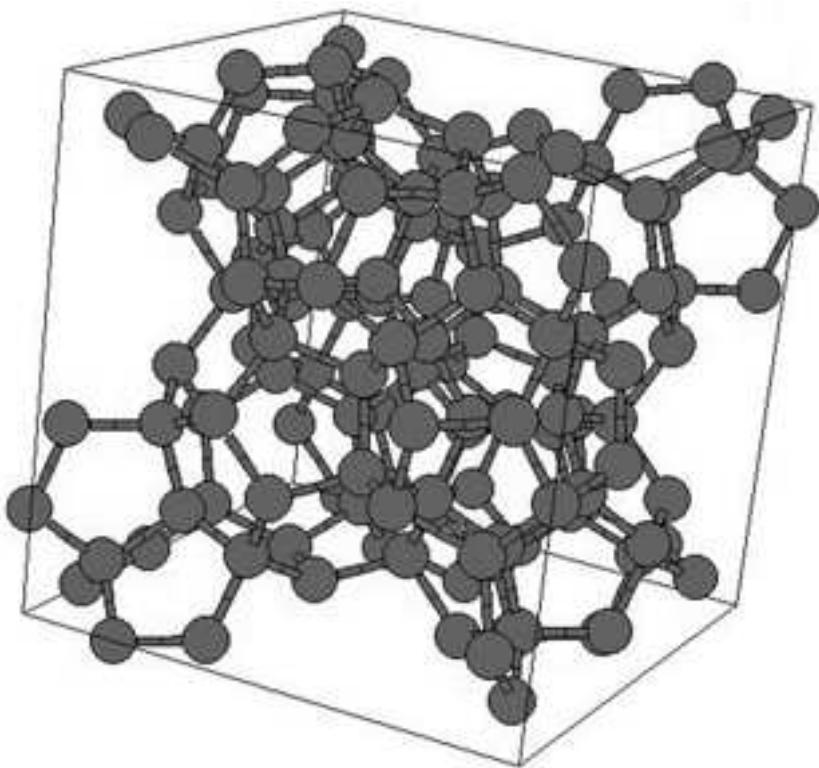


Рис. 3.23: Четыре примитивных ячейки решетки Si34.

В решетке клатрата Si34 расположение атомов кремния наиболее изотропно, то есть, форма зоны Бриллюэна наиболее близка к сфере, что, как неоднократно отмечалось, благоприятно для открытия полной запрещенной зоны. Решетка клатрата Si34 получается при упаковке пентагонального додекаэдра и тетракисдекаэдра. Пентагональный додекаэдр имеет несколько осей симметрии пятого порядка. Заполнение пространства между этими многогранниками производится тетракисдекаэдрами, имеющими две шестиугольные грани. При этом, как уже отмечалось, каждый атом связан с соседними четырьмя атомами искаженными тетраэдрическими связями.

Все вышеизложенное дает основания полагать, что исследование решеток клатратов представляет интерес для создания на их основе фотонных кристаллов.

В настоящем параграфе исследуется зонная структура фотонных кристаллов с симметрией Si34. При проведении исследований использовалась следующая модель. Диэлектрический материал полагался непоглощающим, немагнитным и изотропным, то есть показатель преломления среды $n = \sqrt{\varepsilon}$, где ε - диэлектрическая проницаемость диэлектрика в оптическом диапазоне. Для нахождения собственных мод уравнений Максвелла с периодическими граничными условиями использовался метод разложения поля по плоским волнам [130]. Рассматривались три случая: 1) узлами решетки являются диэлектрические шары, окруженные воздухом, 2) узлами решетки являются сферические полости в диэлектрике и 3) соседние узлы решетки соединены диэлектрическими стержнями.

В результате предварительно проведенных расчетов оказалось, что фотонный кристалл на основе решетки Si34, состоящий из диэлектрических шаров в вакууме, имеет малые запрещенные зоны (порядка 5% при диэлектрической постоянной $\varepsilon=12$), а фотонный кристалл, состоящий из воздушных шаров в диэлектрике, не имеет запрещенных зон вовсе. Поэтому более подробно исследовался фотонный кристалл, состоящий из диэлектрических стержней в вакууме, которые соединяют соседние узлы решетки, образовывая тем самым тетраэдрические связи.

На рис. 3.24 приведена зонная структура фотонного кристалла при $\varepsilon=12$ и оптимальном факторе заполнения $f=22\%$ (отношения объема диэлектрика к полному объему ячейки). На графиках частота указана в безразмерных единицах $\omega a / 2\pi c$, где w - циклическая частота, a - размер примитивной ячейки, c - скорость света в вакууме. По оси x отмечены точки высокой симметрии зоны Бриллюэна ГЦК решетки. Полная запрещенная зона находится между 34-ой и 35-ой зонами и имеет раз-

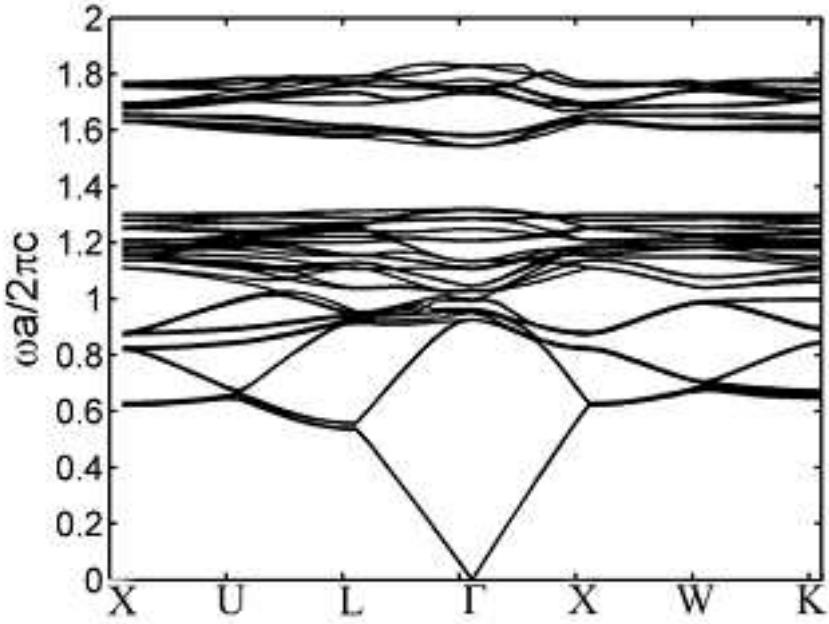


Рис. 3.24: Зонная структура Si34. Диэлектрическая постоянная $\varepsilon=12$. Фактор заполнения $f=22\%$. Размер запрещенной зоны $\Delta\omega_m/\omega=15.6\%$.

мер $\Delta\omega_m/\omega=15,6\%$ при факторе заполнения $f=22\%$. Напомним, что под размером полной ФЗЗ $(i) - (i + 1)$ понимается выражение, описываемое формулой (2.3).

Таким образом, фотонный кристалл с решеткой симметрии клатрата, содержащий более 4 “атомов” в примитивной ячейке обладает полной запрещенной зоной. Данный кристалл содержит в своей решетке полиэдр, имеющий оси симметрии пятого порядка.

Для определения минимального значения диэлектрической постоянной ε_{th} , при котором появляется запрещенная зона, т.е. для определения порога возникновения запрещенной зоны, рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны от диэлектрической проницаемости. Для расчета зависимости при каждом значении диэлектрической проницаемости ε определялся фактор заполнения диэлектриком f , для которого запрещенная зона имеет минимальный размер. Полученные результаты приведены на рис.3.25. Как видно из рис.3.25, порог возникновения

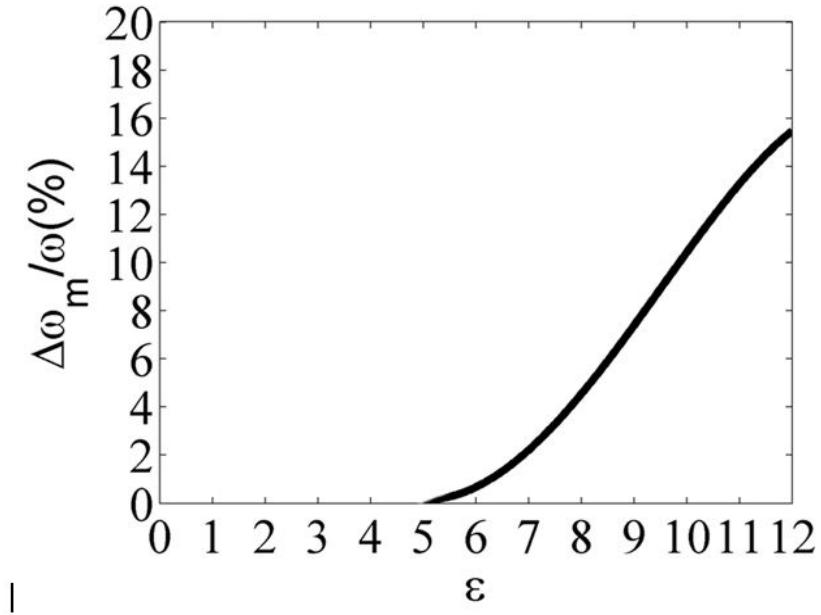


Рис. 3.25: Зависимость размера запрещенной зоны $\Delta\omega_m/\omega$ от диэлектрической постоянной ϵ .

запрещенной зоны по диэлектрической постоянной равен $e_{th} = 5$. Значение порога оказалось большим, чем у фотонного кристалла с симметрией алмазной решетки, для которого порог $e_{th} = 4.0$, но меньшим чем у фотонного кристалла с симметрией инвертированного опала [31, 135]. Это связано с тем, что запрещенная зона структуры с симметрией Si34 более изотропная, то есть частота граничных зон (зон, ограничивающих запрещенную зону) слабо зависит от направления распространения электромагнитной волны.

Проведено исследование изотропности запрещенной зоны. Параметр изотропности F фотонной зоны (i) определялся следующим образом: $F = 2(\max(\omega_i) - \min(\omega_i))/(\max(\omega_i) + \min(\omega_i))$.

Полученная зависимость параметра изотропности F для зон 34 (“нижняя” зона) и 35 (“верхняя” зона) от диэлектрической постоянной ϵ при факторе заполнения $f = 27\%$ представлена на рис.3.26. Из рис.3.26 видно, что параметр F монотонно уменьшается при увеличении диэлектриче-

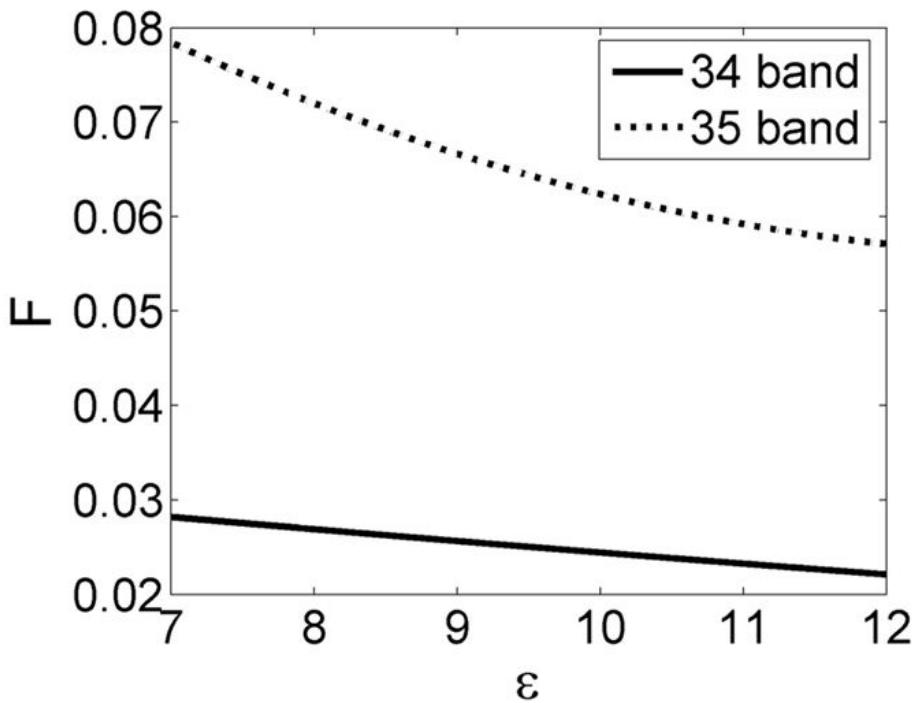


Рис. 3.26: Зависимость параметра изотропности F для зон 34 (сплошная линия) и 35 (пунктирная линия) от диэлектрической постоянной ϵ . Фактор заполнения $f=27\%$.

ской постоянной. Это обусловлено тем, что локализация электромагнитного поля усиливается с увеличением диэлектрической постоянной.

Из ранее известных структур фотонных кристаллов наиболее изотропной ФЗЗ обладал фотонный кристалл с симметрией гранецентрированной кубической решетки, состоящая из воздушных шаров в диэлектрике. При $f=27\%$ и $\epsilon=12$ такая решетка имеет $F=0.08$ для “нижней” зоны и $F=0.066$ для “верхней” зоны. При тех же условиях фотонный кристалл с решеткой с симметрией Si34 имеет параметр изотропности $F=0.022$ для “нижней” зоны и $F=0.056$ для “верхней” зоны. Таким образом, запрещенная зона решетки клатрата Si34 является самой изотропной из когда либо ранее исследованных решеток.

Известно, что групповая скорость распространения электромагнитных волн может обращаться в ноль на границе запрещенной зоны. Физическое значение этого явления заключается в том, что на границе запре-

щенной зоны рассеянные волны образуют стоячую волну и за счет этого возможна генерация когерентного излучения [136]. В обычных фотонных кристаллах это реализуется только в некоторых направлениях, т. к. положение границы запрещенной зоны зависит от направления распространения электромагнитного излучения. Для получения когерентного излучения, в не зависимости от направления распространения электромагнитного излучения, необходимо использовать фотонные кристаллы с изотропной зонной структурой. Изотропность фотонных зон также можно использовать для получения всенаправленной негативной рефракции. Это явление было исследовано для двухмерных фотонных кристаллов [137] и квазикристаллов [138].

Таким образом, впервые обнаружена полная запрещенная зона в фотонном кристалле симметрией решетки клатрата, порог запрещенной зоны по диэлектрической постоянной равен $\varepsilon_{th}=5,0$. Обнаруженная полная ФЗЗ является самой изотропной из всех известных.

Факторы изотропности оказались равными $F=0,022$ для “нижней” зоны и $F=0,056$ для “верхней” зоны при факторе заполнения $f=27\%$ и $\varepsilon=12$.

В заключение данного параграфа, исследована зонная структура фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si34, содержащего 34 узла в примитивной ячейке. Обнаружено, что решетка имеет большую изотропную запрещенную зоны для широкого диапазона диэлектрической постоянной. Получена зависимость изотропности фотонных зон от диэлектрической постоянной.

3.3 Зонная структура трехмерных фотонных аппроксимантов квазикристалла.

Как указывалось в главе 1, полная запрещенная зона возникает при перекрытии брэгговских запрещенных зон (стоп-зон) во всех направлениях. При периодическом распределении диэлектрика различным направлениям соответствует различная периодичность и, соответственно, различная частота середины стоп-зон. Перекрытие стоп-зон легче обеспечить при более изотропной периодичности, т.е. при форме зоны Бриллюэна, близкой к сферической [11]. В соответствии с этим, наименьший контраст модуляции диэлектрической проницаемости, необходимый для возникновения запрещенной зоны, требуется для фотонных кристаллов с симметрией решетки ГЦК [29]. Однако гораздо большей изотропией структуры обладают квазипериодические решетки. Аппроксиманты квазикристаллов являются промежуточным случаем между периодической и квазипериодической решеткой. Аппроксимант является периодической структурой, имеющей форму ячейки трансляции, соответствующую некоторой периодической решетке. Однако, количество узлов решетки в ячейке аппроксиманта -суперъячейке существенно превосходит единицу. Узлы решетки аппроксиманта по сравнению с узлами решетки квазикристалла смешены таким образом, чтобы их расположение было идентичным на противоположных гранях суперъячейки, обеспечивая периодические граничные условия. Чем больше узлов содержит ячейка аппроксиманта, тем ближе расположение узлов к структуре квазикристалла. Номер аппроксиманта определяет степень приближения иррационального числа, которое характеризует отношение проекций векторов

решетки, правильной дробью. Для аппроксимантов, в виду их периодичности, применимы зонные методы расчета.

Для двумерного случая в параграфе 3.1 было показано, что почти изотропную запрещенную зону могут иметь аппроксиманты фотонных квазикристаллов даже самых низких порядков, причем положение и размер запрещенных зон практически не зависят от порядка аппроксиманта. Кроме этого, в работе [47] показано, что аппроксиманты фотонных квазикристаллов высоких порядков имеют порог запрещенной зоны равный порогу в квазикристаллах.

В настоящее время остается открытым вопрос о преимуществах квазипериодического порядка перед строго периодическим для того, чтобы обеспечить возникновение запрещенной зоны в трехмерных структурах из материала решетки с возможно низким показателем преломления. Исследование свойств трехмерных фотонных квазикристаллов можно выполнить на основе анализа зонной структуры аппроксимантов различного порядка и формы узлов решетки. Наибольший интерес в настоящее время представляют фотонные квазикристаллы икосаэдрической симметрии. Для исследования вопроса о преимуществах и недостатках квазипериодических фотонных структур в данном параграфе рассматриваются один трехмерный аппроксимант $1/0$ и два аппроксиманта $1/1$ кристалла икосаэдрической симметрии.

Для рассмотрения этих аппроксимантов можно воспользоваться работами, посвященными квазикристаллическим структурам (не фотонным). Так, в работах [139, 140] были впервые определены координаты атомов аппроксимантов икосаэдрического квазикристалла при проектировании шестимерной объемно-центрированной кубической (ОЦК). В этих же работах было показано, что этим аппроксимантам соответствую-

ет 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. В структуре аппроксиманта 1/0 все атомы находятся в эквивалентных кристаллографических положениях 16 (*c*) с координатами xxx , причем $x = x_{ic} = \tau^{-2}/4$, где τ - золотое сечение. Каждый атом 1/0 аппроксиманта имеет четверную координацию, что делает такую структуры локально похожей на структуру алмаза, для которой и получен наиболее низкий порог образования полной ФЗЗ. На основе структуры 1/0 можно построить 1/1 аппроксимант, элементарная ячейка которого будет в τ раз больше. Его 64 атома занимают 16 (*c*) позиции с $x = x_{ic}$ и 48 (*c*) позиции с $x = (1 - 2x_{ic})/2$, $y = (2\tau - 1)x_{ic}$ $z = x_{ic}$. Атомы в положении 16 (*c*) имеют тройную координацию. Как показано в работах [139, 140], можно построить аппроксимант 1/1, у которого все атомы имеют координационное число 4. Такой аппроксимант в дальнейшем будет обозначаться 1/1F.

Для каждого аппроксиманта фотонных квазикристаллов исследовалось два типа узлов решетки: с диэлектрическими цилиндрами и с воздушными сферами. В первом типе структур диэлектрические цилинды определенного радиуса соединяют положения соседних атомов в решетке. Второй тип представляет собой сферические полости в диэлектрике с координатами центров сфер, совпадающими с координатами узлов решетки. Для простоты предполагается, что материал решетки немагнитный, изотропный и в нем отсутствует поглощение. Для нахождения собственных мод уравнений Максвелла с периодическими гранич-

ными условиями использовался метод разложения поля по плоским волнам [130]. В расчетах рассмотрение ограничивалось материалом со значением диэлектрической постоянной, равным $\varepsilon=12$, что соответствует диэлектрической постоянной кремния для ближнего инфракрасного диапазона длин волн.

На рисунке 3.27 показана зонная структура аппроксиманта 1/0 из диэлектрических стержней при значении диэлектрической постоянной $\varepsilon=12$ и найденном оптимальном факторе заполнения диэлектриком $f=22,7\%$ (отношение объема диэлектрика в примитивной ячейке к объему самой ячейки, выраженное в процентах). Полная запрещенная зона размером $\Delta\omega/\omega_m=17,6\%$ расположена между 8 и 9 зонами (между частотами $0,6293$ ($\omega a/2\pi c$) и $0,7509$ ($\omega a/2\pi c$)). При оптимальном $f=22,7\%$ факторе заполнения диэлектриком отношение радиуса диэлектрических цилиндров r к размеру кубической ячейки $r/a=0,09$. Размер запрещенной зоны Dw/w_m между зонами $(i)-(i+1)$ вычислялся по формуле (2.3).

На рисунке 3.28 представлена зонная структура аппроксиманта 1/0 из сферических полостей в диэлектрике. Размер запрещенной зоны между 12 и 13 зонами (между частотами $0,8014$ и $0,8948$) при $\varepsilon=12$ и оптимальном факторе заполнения диэлектриком $f=18,9\%$ оказался равным $\Delta\omega/\omega_m=11\%$. Данный фактор заполнения диэлектриком получается при отношении радиуса воздушных шаров r_s к размеру примитивной ячейки $r_s/a=0,25$. Следует отметить, что запрещенная зона лежит в более высоких частотах, что согласуется с меньшим значением фактора заполнения f . Номера зон, между которыми лежит запрещенная зона у структур из воздушных сфер и диэлектрических стержней, не совпадают.

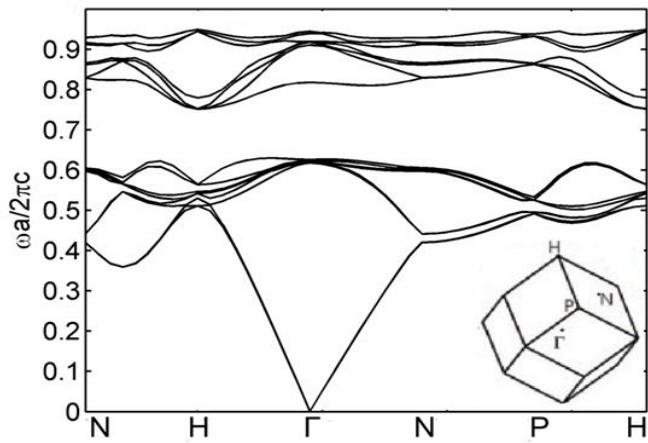


Рис. 3.27: Зонная структура аппроксиманта $1/0$, составленного из диэлектрических стержней (первые 15 зон). Фактор заполнения диэлектриком $f=22,7\%$, а его диэлектрическая постоянная $\varepsilon=12$. Размер полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m=17,6\%$. Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, 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.

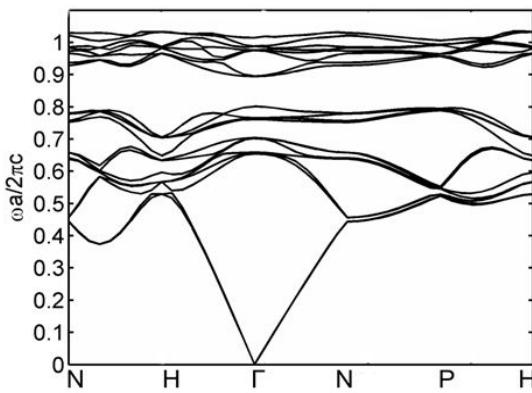


Рис. 3.28: Зонная структура аппроксиманта $1/0$ из сферических полостей в диэлектрике (первые 20 зон). Фактор заполнения диэлектриком $f=18,9\%$, а его диэлектрическая постоянная $\varepsilon=12$. Размер полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m=11\%$. Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, 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 (вставка на рис.3.13)

Перейдем к рассмотрению фотонных аппроксимантов квазикристаллов более высокого порядка. Как указывалось, аппроксимант $1/1F$ отличается от аппроксиманта $1/1$ тем, что все атомы имеют координационное число равное 4 и его структура локально подобна алмазу. Структура $1/1F$ из сферических полостей при факторе заполнения диэлектриком $f=22\%$ имеет несвязанную решетку диэлектрика, поэтому невозможно изготовить такую механически устойчивую решетку, и такая решетка не имеет полных запрещенных зон. Поэтому в дальнейшем ограничим рассмотрение структурой $1/1F$, составленной из диэлектрических стержней, которую можно синтезировать методом, описанным в работах [40, 141]. Зонная структура $1/1F$ из стержней при оптимальном факторе заполнения диэлектриком $f=23,8\%$ показана на рис. 3.29. Фактор заполнения диэлектриком $f=23,8\%$ соответствует $r/a=0,095$. Размер запрещенной зоны, которая расположена между 32 и 33 зонами (между частотами $0,6342 (\omega a/2\pi c)$ и $0,7029 (\omega a/2\pi c)$) равен $\Delta\omega/\omega_m=10,3\%$. Оптимальный фактор заполнения почти совпадает у аппроксимантов $1/0$ и $1/1$ из стержней, тогда как размер запрещенной зоны аппроксиманта $1/1$ оказался почти в два раза меньшим, чем у аппроксиманта $1/0$. Это объясняется тем, что у аппроксиманта $1/1$ фурье-гармоники пространственного распределения диэлектрической проницаемости имеют меньшую амплитуду, чем у $1/0$ аппроксиманта, и необходима дальнейшая оптимизация структуры.

Узлы решетки аппроксиманта $1/1$, в отличие от аппроксиманта $1/1F$, имеют разные координационные числа, поэтому, сравнивая свойства аппроксимантов $1/1$ и $1/1F$, можно выявить влияние координации атомов на размер и порог запрещенной зоны. Аппроксимант $1/1$ из сферических полостей, в отличие от $1/1F$ аппроксиманта, имеет связанную решетку диэлектрика. На рис. 3.30 представлена зонная структура решетки сфе-

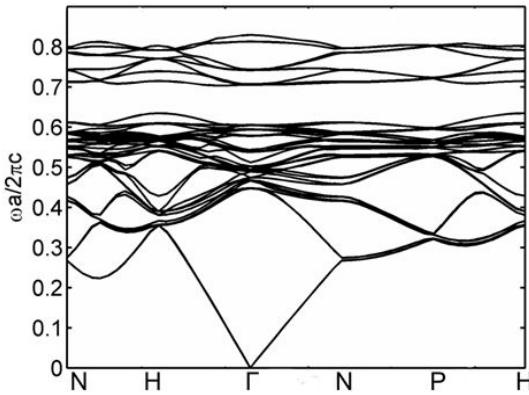


Рис. 3.29: Зонная структура аппроксиманта $1/1\Gamma$ из диэлектрических стержней (первые 40 зон). Фактор заполнения диэлектриком $f=23,8\%$. Размер полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m=10,3\%$. Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, где ω - циклическая частота, a - размер кубической ячейки аппроксиманта $1/0$, c - скорость света в вакууме. По горизонтали отмечены точки высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК решетки (вставка на рис.3.13).

рических полостей аппроксиманта $1/1$ при $f=20,5\%$. Полная запрещенная зона находится между 56 и 57 зонами (между частотами 0,8019 и 0,8666) и имеет размер $\Delta\omega/\omega_m=7,76\%$. Отношение радиуса воздушных шаров к размеру примитивной ячейки равно: $r_s/a=0,252$.

Зонная структура аппроксиманта $1/1$ из диэлектрических стержней представлена на рис.3.31 при $f=26\%$. Запрещенная зона находится между 28 и 29 зонами (между частотами 0,5783 и 0,6379). Размер запрещенной зоны равен $\Delta\omega/\omega_m=9,8\%$. При данном факторе заполнения диэлектриком отношение радиуса диэлектрических цилиндров к размеру кубической ячейки равно $r/a=0,1$.

Размеры запрещенных зон у аппроксимантов $1/1$ и $1/1\Gamma$ из диэлектрических стержней почти совпадают, следовательно, в данном случае координация узлов не оказывает существенное влияние на запрещенную зону. Данный факт может быть использованным при проектировании фотонных квазикристаллов с шестимерной простой кубической решеткой, в которой узлы имеют разную координацию. Запрещенная зона ап-

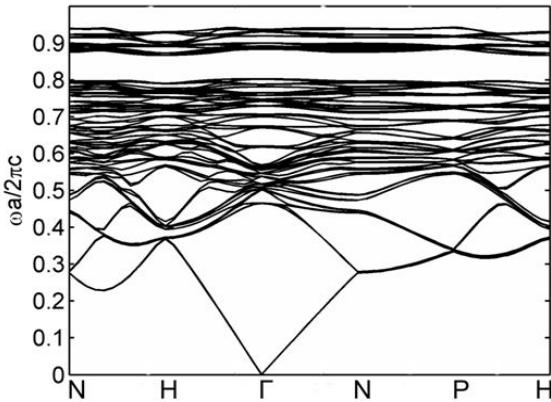


Рис. 3.30: Зонная структура аппроксиманта 1/1 из сферических полостей (первые 70 зон). Фактор заполнения диэлектриком $f=20,5\%$. Размер полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m=7,76\%$. Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, где ω - циклическая частота, a - размер кубической ячейки аппроксиманта 1/0, c - скорость света в вакууме.

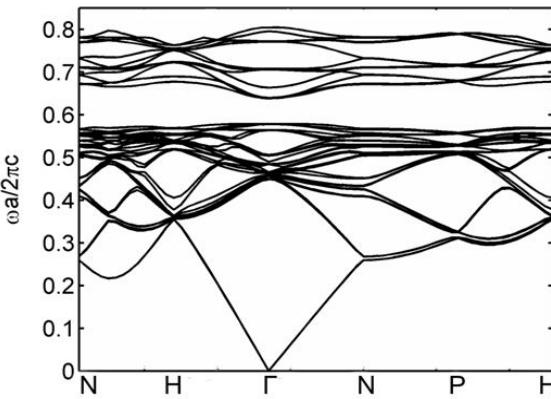


Рис. 3.31: Зонная структура аппроксиманта 1/1DR (первые 40 зон). Фактор заполнения диэлектриком $f=26\%$. Размер полной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m=9,8\%$. Частота указана в безразмерных единицах $\omega a/2\pi c$, где ω - циклическая частота, a - размер кубической ячейки аппроксиманта 1/0, c - скорость света в вакууме. По горизонтали отмечены точки высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК решетки (вставка на рис.3.27).

проксиманта 1/1 из сферических полостей лежит в более высоких зонах и частотах по сравнению с аппроксимантом 1/1 из диэлектрических стержней. Этот факт можно использовать для снижения значения порога возникновения запрещенной зоны.

Рассмотрим рефлексы в Фурье-пространстве и определим, рефлексы с какими индексами hkl , образуют полную запрещенную зону в исследуемых аппроксимантах. Для поиска индексов воспользуемся тем фактом, что центральную частоту стоп зоны можно определить по условию Брэгга для дифракции назад и номеров пространственных гармоник решетки. Принимая среднюю диэлектрическую проницаемость равной $1+f(\epsilon - 1)$, условие Брэгга можно записать в виде: $K^2 = 4[1 + f(\epsilon - 1)](a\omega/2\pi c)^2$, где $K^2 = h^2 + k^2 + l^2$, $a\omega/2\pi c$ – безразмерная частота центра зоны.

Для аппроксиманта 1/0 из диэлектрических стержней, (рис. 3.27), центральная частота запрещенной зоны равна $a\omega/2\pi c=0,7$, следовательно $K^2=6,85$. Отсюда следует, что полная запрещенная зона образована, в основном, рефлексами типа [211] ($K^2=6$) и [220] ($K^2=8$). Однако в точке P (ось третьего порядка) запрещенная зона очень широкая, что свидетельствует о влиянии вклада от рефлексов типа [222] ($K^2=12$). Чуть выше порога открытия полной запрещенной зоны ($\epsilon=6$, $f=0.296$) расчеты дают $a\omega/2\pi c=0,78$; следовательно, $K^2=6,04$, т.е. получается, что ФЗЗ возникает за счет рефлексов [211] и [200]. Эти векторы соответствуют в кристалле рефлексам, направленным вдоль осей симметрии второго порядка икосаэдра (таких рефлексов на сфере тридцать).

Для 1/0 аппроксиманта из сферических полостей (рис.3.28), частота центра зоны $a\omega/2\pi c=0,85$, откуда получаем $K^2=8,9$. Значит, запрещенная зона образована, в основном, рефлексами типа [221] ($K^2=9$). При значении диэлектрической проницаемости близком к пороговому $\epsilon=6$,

для этой же решетки получается $a\omega/2\pi c=1$ при $f=0,238$, следовательно, $K^2=8,76$. Таким образом, запрещенная зона образована рефлексами [220] ($K^2=8$) и [221] ($K^2=9$). Как можно видеть на рис.3.27 и рис.3.29, запрещенная зона у аппроксиманта 1/0 из сферических полостей является более изотропной, чем у 1/0 из диэлектрических стержней. Даный факт является следствием того, что создающие запрещенную зону у структуры из сферических полостей рефлексы имеют более близкие длины векторов обратной решетки. А это, в свою очередь, объясняется тем, что у решетки из сферических полостей запрещенная зона лежит в более высоких частотах по сравнению с решеткой из диэлектрических стержней.

Рассмотрим ситуацию для аппроксиманта 1/1F из диэлектрических стержней, у которого условие Брэгга имеет вид $K^2 = 4[1 + f(\varepsilon - 1)](\tau a\omega/2\pi c)^2$, где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ - золотое среднее. Если $\varepsilon=12$, $f=0,238$, тогда середине зоны соответствует $a\omega/2\pi c=0,67$, а $K^2=17,05$. Можно ожидать, что в этом аппроксиманте должны давать сильный вклад рефлексы [400] ($K^2=16$) и [321] ($K^2=14$), но, также не исключено влияние и рефлексов [411] ($K^2=18$), и [420] ($K^2=20$), которые не соответствуют никаким сильным рефлексам в квазикристаллах. При $\varepsilon=6$, $f=0,3123$ частота середины зоны равна $a\omega/2\pi c=0,793$, что соответствует $K^2=16,87$. В процентном отношении характерная величина K^2 меняется не столь сильно, как в 1/0 аппроксиманте, при переходе от $\varepsilon=6$ к $\varepsilon=12$. Следует также отметить, что запрещенная зона у аппроксиманта 1/1 из стержней является более изотропной, чем у 1/0 аппроксиманта. Более высокая изотропия зон 1/1-решетки является следствием того, что создающие запрещенную зону рефлексы этой структуры имеют более близкие длины векторов

обратной решетки. Это находится в полном соответствии с тем, что с повышением порядка аппроксиманта структура приближается к геометрии квазикристалла.

Из рис.3.27 и рис.3.29 видно, что частотные диапазоны, в которых лежат запрещенные зоны, перекрываются. Можно сделать вывод, что с увеличением порядка аппроксиманта сохраняется полная запрещенная зона, следовательно, ею будет обладать и соответствующий квазикристалл.

Для структур аппроксимантов 1/1 из стержней и сферических полостей условие Брэгга выглядит аналогично случаю решетки 1/1F из стержней. При $f=0,26$ и $\varepsilon=12$ у аппроксиманта 1/1 из стержней частота центра зоны равна $a\omega/2\pi c=0,608$, что дает $K^2=14,94$. Таким образом, основной вклад дают рефлексы типа [321] ($K^2=14$) и [400] ($K^2=16$). При $\varepsilon=6$ структура 1/1 из стержней не имеет полной запрещенной зоны. Это можно объяснить тем, что запрещенная зона аппроксиманта 1/1 из стержней вследствие меньшего значения модуля вектора обратной решетки является менее изотропной, чем у решетки из стержней аппроксиманта 1/1F. Для структуры аппроксиманта 1/1 из сферических полостей при $\varepsilon=12$ и $f=0,205$ частота середины зоны $a\omega/2\pi c=0,8342$, тогда $K^2=23,72$. Таким образом, можно сделать вывод, что Ф33 образована в основном рефлексами типа [422] ($K^2=24$). При значениях $\varepsilon=6$ и $f=0,297$, частота центра зоны равна $a\omega/2\pi c=0,9538$, следовательно, $K^2=23,67$. В процентном соотношении величина K^2 меняется не столь сильно как в аппроксиманте 1/0 из сферических полостей при переходе от $\varepsilon=6$ к $\varepsilon=12$. Из рис.3.28 и рис.3.30 видно, что частотные диапазоны запрещенных зон перекрываются для аппроксимантов 1/0 и 1/1 из сферических полостей.

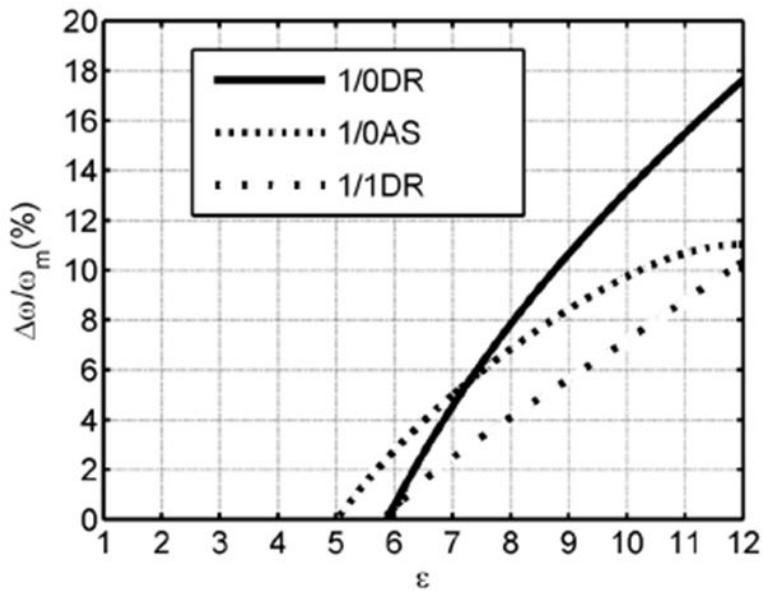


Рис. 3.32: Зависимость размера запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega_m$ от диэлектрической постоянной ϵ для аппроксимантов 1/0 и 1/1 из диэлектрических стержней (1/0DR и 1/1DR) и аппроксиманта 1/0 из сферических полостей (1/0AS).

На рис.3.30 представлена зависимость размера запрещенной зоны от диэлектрической постоянной материала решетки. Для каждого значения диэлектрической постоянной определялся оптимальный фактор заполнения диэлектриком, при котором полная запрещенная зона имеет максимальный размер. Порог возникновения запрещенной зоны по диэлектрической постоянной для аппроксимантов 1/0 из сферических полостей и диэлектрических стержней получился равным $\epsilon_{th}=5$, $\epsilon_{th}=5,8$, соответственно. Как показал расчет, для аппроксимантов более высокого порядка 1/1 из сферических полостей и стержней и 1/1F из стержней пороговые значения оказались равными $\epsilon_{th}=5,3$, $\epsilon_{th}=7,4$, $\epsilon_{th}=5,8$, соответственно. Значения порога возникновения запрещенной зоны для структур 1/0 и 1/1F из стержней отличаются друг от друга незначительно, следовательно, при дальнейшем увеличении порядка аппроксимантов значение порога возникновения запрещенной зоны будет близким к уже полученному, либо немного меньшим. Аналогичные выводы можно сделать для аппроксимантов 1/0 и 1/1 из сферических полостей. Как можно

заметить, порог возникновения запрещенной зоны по диэлектрической постоянной у структуры из стержней аппроксиманта 1/1 оказался значительно выше, чем у аппроксиманта 1/1F. Это объясняется влиянием координационного числа атомов. Для квазикристаллов, построенных из диэлектрических цилиндров, предпочтительней оказывается такое расположение атомов, когда они имеют одинаковое координационное число, равное четырем. Кроме этого, можно сделать вывод, что для построения фотонных квазикристаллов с низким порогом запрещенной зоны наиболее предпочтительна конфигурация «воздушные шары в диэлектрике». Полученные результаты не позволяют исключить возможности существования аппроксимантов с другими наборами сильных рефлексов, имеющих более низкие пороги образования полной запрещенной зоны.

3.4 Выводы к главе.

1. Исследовано поведение зонной структуры аппроксимантов двухмерных фотонных квазикристаллов, которые могут быть синтезированы методом интерференционной литографии. Обнаружены изотропные запрещенные зоны. Найден аппроксимант квазикристалла 12-го порядка симметрии с наиболее низким из известных порогом возникновения запрещенной зоны по показателю преломления, равным 1,35.
2. Ширина запрещенной зоны и порог её возникновения по показателю преломления у самых низких аппроксимантов, приближается к соответствующим значениям у квазикристаллов. Увеличение вращательной симметрии приводит к снижению порога возникновения запрещенной зоны.

3. Обнаружена запрещенная зона фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si₃4, размер которой составил 15,6% при диэлектрической проницаемости материала, равной 12.
4. Теоретически исследована зонная структура трехмерных кубических аппроксимантов фотонного квазикристалла. Обнаружено, что аппроксиманты различных порядков имеют запрещенные зоны для широкого диапазона диэлектрической постоянной (от 5 до 12 и выше).
5. Исследовано влияние координации атомов на размер и порог фотонной запрещенной зоны. На основе анализа поведения зонной структуры аппроксимантов квазикристалла предсказано существование полной запрещенной зоны у трехмерного фотонного квазикристалла с шестимерной объемно-центрированной кубической решеткой. Размер зоны может превосходить 10% при диэлектрической постоянной материала решетки, равной 12.

Глава 4

**Синтез трехмерных объектов
произвольной формы при помощи
интерференционной литографии**

В данной работе предлагается метод микростереолитографии, основанный на экспонировании фотоматериала набором (последовательностью) интерференционных картин, получаемых при интерференции многих волн. Направления волн, создающих набор интерференционных картин при каждом экспонировании, сохраняются неизменными. В тоже время амплитуды и фазы волн рассчитываются для каждого экспонирования таким образом, что сумма всех интерференционных картин в объеме фотоматериала создает распределение плотности поглощенной энергии, которое обеспечивает за счет процесса фотополимеризации синтез объекта заданной формы. Предлагаемый в данной работе метод обладает всеми основными достоинствами уже существующих и позволяет решить главную проблему – возможность массового производства идентичных изделий с высокой скоростью производства.

4.1 Описание метода создания трехмерных объектов произвольной формы с помощью интерференционной литографии.

Для объяснения основных принципов создания трехмерных объектов методом литографии рассмотрим процессы, происходящие при облучении фоточувствительного материала. Для того чтобы получить трехмерный объект методом литографии нужно создать в фотоматериале соответствующее трехмерное распределение поглощенной дозы излучения (другим вариантом является послойное нанесение фотополимера и экспонирование двухмерной интерференционной картиной). Например, для негативного типа фотополимера внутри границ объекта плотность поглощенной дозы излучения должна превышать свое пороговое значение

ние для достижения полимеризации материала, а вне границ быть ниже этого значения. Чем больше разница между значением плотности поглощенной энергии вне и внутри объекта, т.е. чем больше контраст полученной картины, тем выше качество передачи границ объекта, разрешение, ниже требования к нелинейности отклика фотоматериала, больше окно допустимых параметров процесса синтеза.

Таким образом, объекту произвольной формы ставится в соответствие трехмерное распределение поглощенной энергии. Это распределение может быть представлено как сумма пространственных гармоник, вычисляемых посредством трехмерного фурье-преобразования данного распределения. Наиболее прямым способом получения такого распределения было бы последовательное экспонирование фотоматериала интерференционными картинами различного периода и ориентации, получаемыми от двух волн. При каждом экспонировании создавалась бы одна пространственная гармоника в распределении поглощенной энергии излучения. Обычно отклик фотоматериала в каждой точке пропорционален суммарной поглощенной энергии, получаемой от всех экспозиций в их последовательности. Однако такой прямолинейный подход имеет принципиальные недостатки. Один из них заключается в том, что процесс экспонирования будет состоять из огромного числа экспозиций, примерно равного количеству вокселей синтезируемого объекта. Т.е. теряется преимущество интерференционной литографии, состоящее в ускорении процесса за счет параллельности экспонирования всего объема.

Проблему большого времени экспонирования можно было бы решить, экспонируя материал одновременно сразу многими взаимно некогерентными парами волн. Однако, кроме того, что это трудно реализуемо технически, это не решит другой проблемы. В обоих случаях - если экс-

понирование разными гармониками разделено во времени, или оно осуществляется некогерентными волнами - суммирование гармоник происходит по интенсивности, а не по напряженности поля. Поскольку интенсивность не может принимать отрицательных значений, в данном случае при каждом экспонировании мы добавляем фурье-гармонику только вместе с постоянной составляющей (т.е. вместо $I_q \cos(qx)$ мы имеем $I_q[1 + \cos(qx)]$). Очевидно, что контраст получаемого таким образом распределения плотности поглощенной энергии будет слишком низок для обеспечения процесса синтеза.

Суммирование гармоник не по интенсивности, а по полю решило бы проблему контраста. В этом случае необходимо освещение фотоматериала одновременно всеми волнами, которые когерентны друг другу. Однако, в этом случае гармоники, получаемые за счет попарной интерференции, не могут задаваться независимо. Например, нам нужно получить всего две гармоники. Для этого нужны минимум три волны, максимум четыре волны. Если они когерентны, мы, неизбежно, кроме нужных двух гармоник, получим еще одну при трех интерферирующих волнах, или две лишних гармоники при освещении четырьмя волнами. Ограничность такого подхода можно понять также из того факта, что мы хотим получить трехмерный объект при освещении волнами, количество которых имеет размерность 2, т.е. количество свободных параметров недостаточно.

В данной работе предлагается следующий метод синтеза трехмерных объектов. Освещение фотоматериала производится последовательностью экспозиций группами взаимно когерентных волн (рис. 4.1). Выбор амплитуды (интенсивность и фаза) каждой волны в группе неоднозначен. Этот выбор должен обеспечивать максимальный контраст полу-

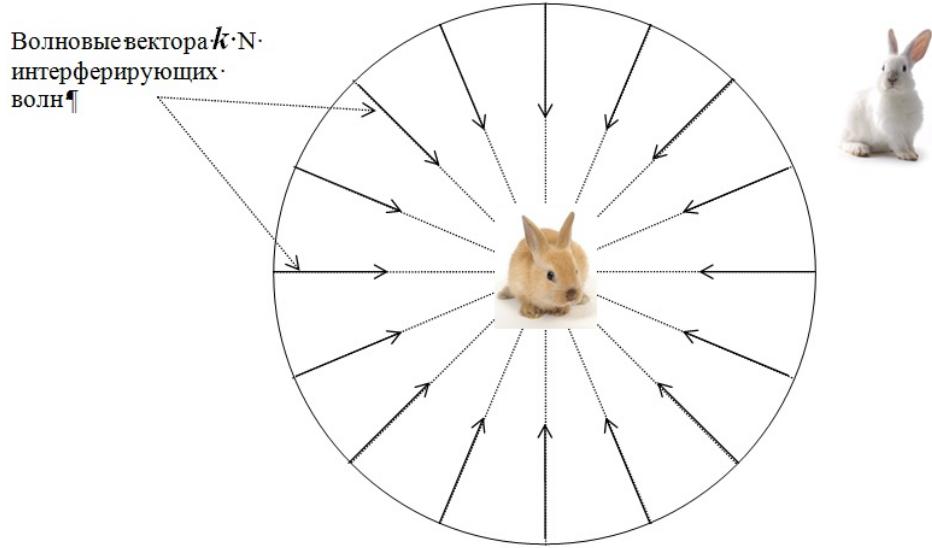


Рис. 4.1: Освещение фотодиода группой когерентных волн с изотропно распределенными направлениями.

чаемого распределения при одновременном выполнении условия отсутствия побочных фурье-гармоник распределения.

4.2 Амплитуды интерферирующих волн.

Как один из возможных вариантов, нами предлагается следующий способ вычисления амплитуд волн в группах последовательного экспонирования. Зададим N направлений (волновых векторов) интерферирующих волн, покрывающих равномерно весь доступный телесный угол (например, полный телесный угол 4π). Количество экспозиций примем также равным N . Амплитуды волн в каждой группе, соответствующей одной из экспозиций, определим как амплитуды волн, возникающих в результате дифракции на объекте одной из волн в эти N выбранных направлений. Таким образом, для j -ой группы амплитуда i -ой волны равна:

$$A_{i,j} = \int \varepsilon(r) \cdot \exp(ik_i r) \cdot \exp(ik_j r) dr, \quad (4.1)$$

где $e(\mathbf{r}) = 1$ внутри объекта, $e(\mathbf{r}) = 0$ вне объекта, \mathbf{k}_i - волновой вектор i -ой волны в группе. В результате N экспонирований получим следующее распределение плотности поглощенной энергии:

$$E(r) = \sum_{j=0}^N \left| \sum_{i=0}^N A_{i,j} \cdot \exp(ik_i r) \right|^2 \quad (4.2)$$

Ожидается, что таким образом в трехмерном случае мы можем получить около $N^{3/2}$ вокселей объекта с разрешением порядка длины волны (двуухмерному случаю соответствует N^2 пикселей).

Для проверки работоспособности предложенного способа в качестве объекта синтеза была использована деталь, имеющая форму шести балок, показанная на рис.4.2. Количество волн, использованных для синтеза этого объекта, было взято равным 506. Направления волн выбирались следующим образом. Если начало всех волновых векторов поместить в начало координат, то концы волновых векторов будут находиться на сфере, поскольку у когерентных волн длины волновых векторов одинаковы. Вектора ориентировались так, что проекции их концов на некоторую плоскость (для определенности, плоскость XY) попадали в узлы двумерной квадратной сетки с периодом 0,1 отн.ед., равным длине волны.

На рис.4.3 представлен результат сложения 506 экспозиций. Показаны поверхности уровня, соответствующие различным значениям плотности поглощенной энергии. Моделирование экспонирования объема показало, что непрерывная, четкая граница объекта при этих условиях наблюдается на поверхностях уровня интенсивностей I_{th} , отношение которых превышает $I_{max}/I_{min} > 300$. Таким образом, можем сделать вывод, что контраст, который может быть обеспечен данным способом, составляет не менее $m=0,97$, что вполне достаточно при использовании существую-

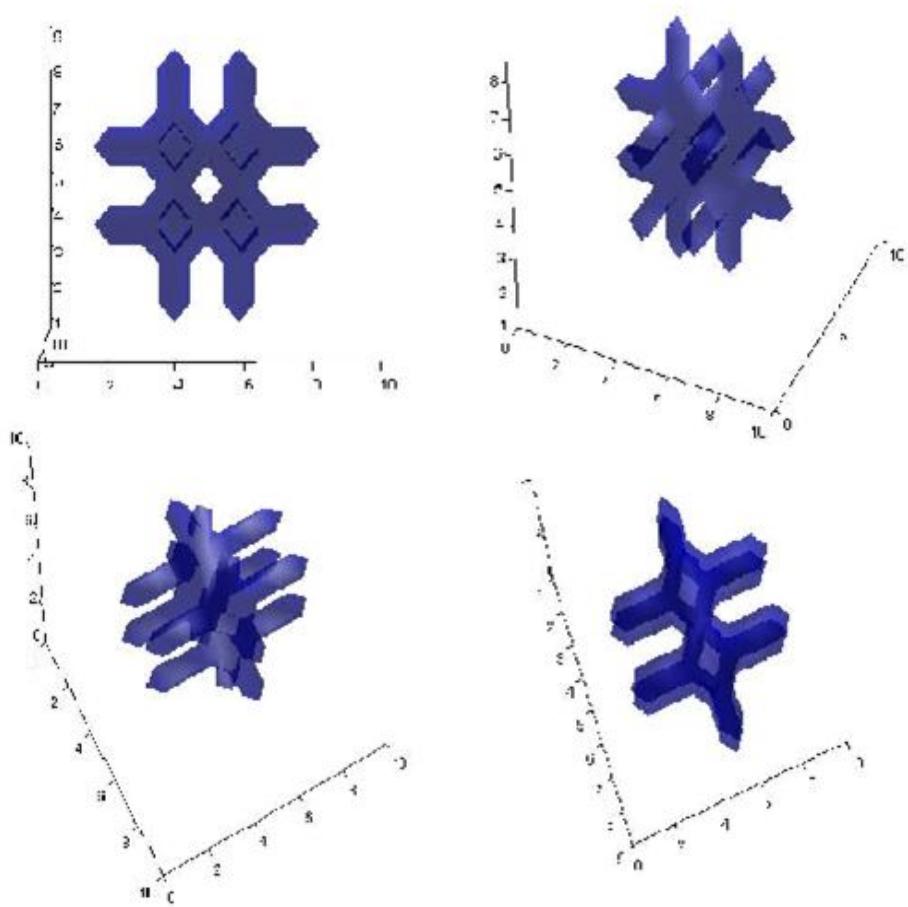


Рис. 4.2: Вид исходного объекта, состоящего из шести взаимно перпендикулярных балок.

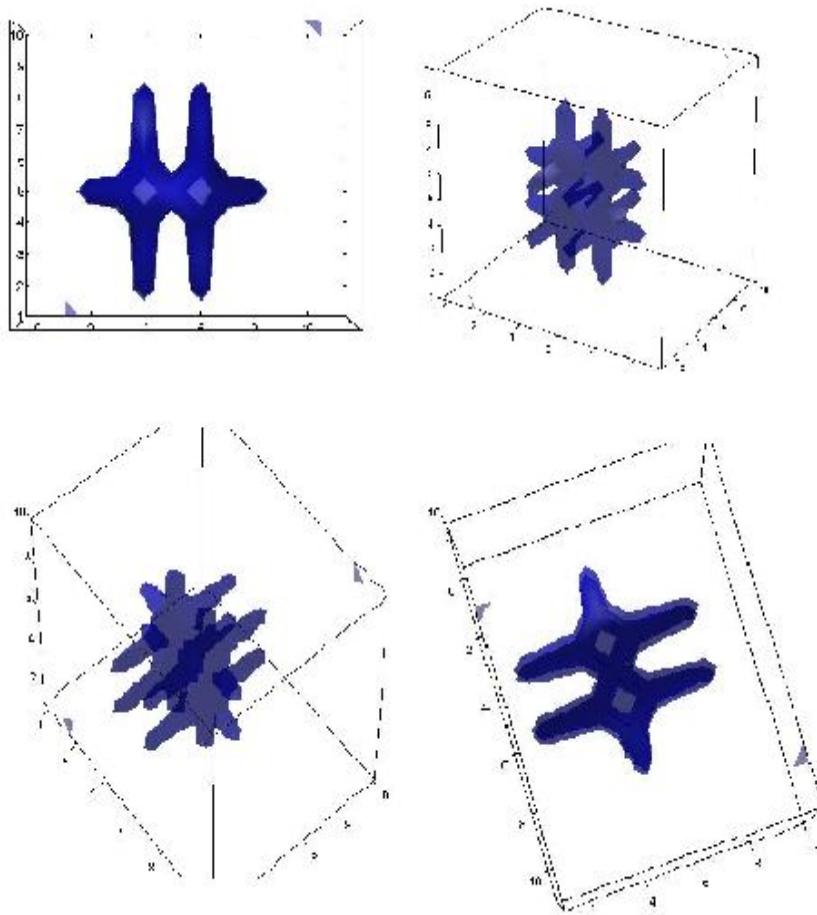


Рис. 4.3: Распределение интенсивности при моделировании 6 балок.

щих типов фоторезистов. На рисунке 4.4 показано распределение плотности поглощенной энергии в сечении XY, демонстрирующее контраст ее трехмерного распределения. На основании этого распределения можно сделать вывод, что контраст полученного изображения близок к единице, а плотность энергии вне границ синтезируемого объекта стремится к нулю.

Световая волна носит векторный характер, поэтому необходимо исследовать влияние поляризации волн. Самым простым решением является выбор направлений векторов поляризации параллельно и перпендикулярно плоскости падения волн (рис. 4.5). Проводился расчет четырех амплитуд волн с различными векторами поляризации. Исходя из соотношения (4.1), введем обозначения:

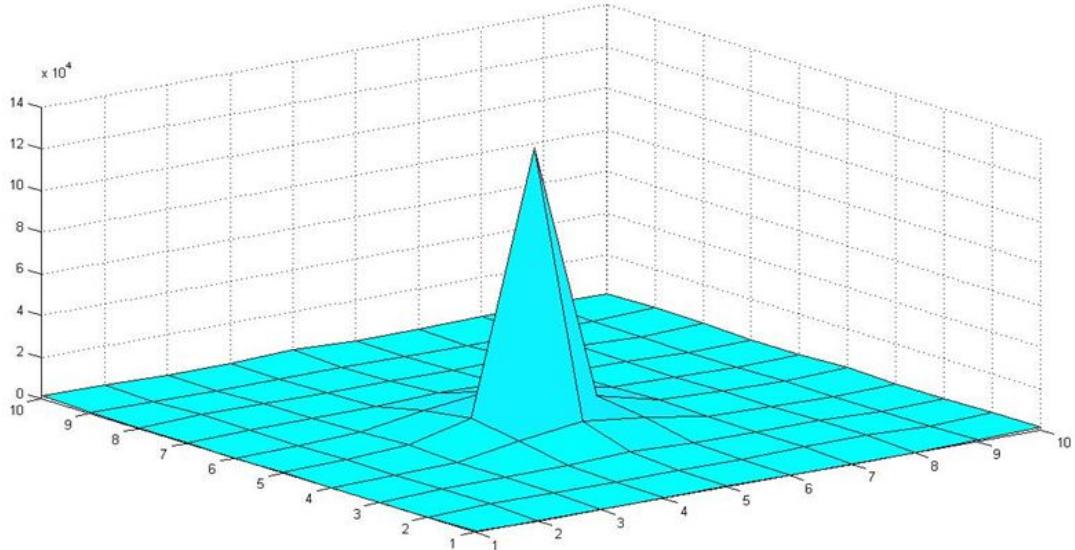


Рис. 4.4: Сечение распределения суммарной плотности поглощенной энергии излучения для иллюстрации контраста получаемого трехмерного «изображения» объекта.

$$\hat{A}_{ij}^{\perp\perp} = \vec{e}_i^\perp \vec{e}_j^\perp A_{ij}, \quad (4.3)$$

$$\hat{A}_{ij}^{\perp\parallel} = \vec{e}_i^\perp \vec{e}_j^\parallel A_{ij}, \quad (4.4)$$

$$\hat{A}_{ij}^{\parallel\perp} = \vec{e}_i^\parallel \vec{e}_j^\perp A_{ij}, \quad (4.5)$$

$$\hat{A}_{ij}^{\parallel\parallel} = \vec{e}_i^\parallel \vec{e}_j^\parallel A_{ij}. \quad (4.6)$$

где $\hat{A}_{ij}^{\perp\perp} = \vec{e}_i^\perp \vec{e}_j^\perp A_{ij}$ и $\hat{A}_{ij}^{\parallel\perp} = \vec{e}_i^\parallel \vec{e}_j^\perp A_{ij}$ - единичные векторы, перпендикулярные волновому вектору и направленные перпендикулярно и параллельно плоскости падения i -ой волны. Эти вектора соответствуют двум возможным поляризациям волн. На рисунке 4.5 показана ориентация векторов $\hat{A}_{ij}^{\perp\perp} = \vec{e}_i^\perp \vec{e}_j^\perp A_{ij}$ и $\hat{A}_{ij}^{\parallel\perp} = \vec{e}_i^\parallel \vec{e}_j^\perp A_{ij}$. Интерференция будет иметь место между всеми поляризационными составляющими волн. Соответ-

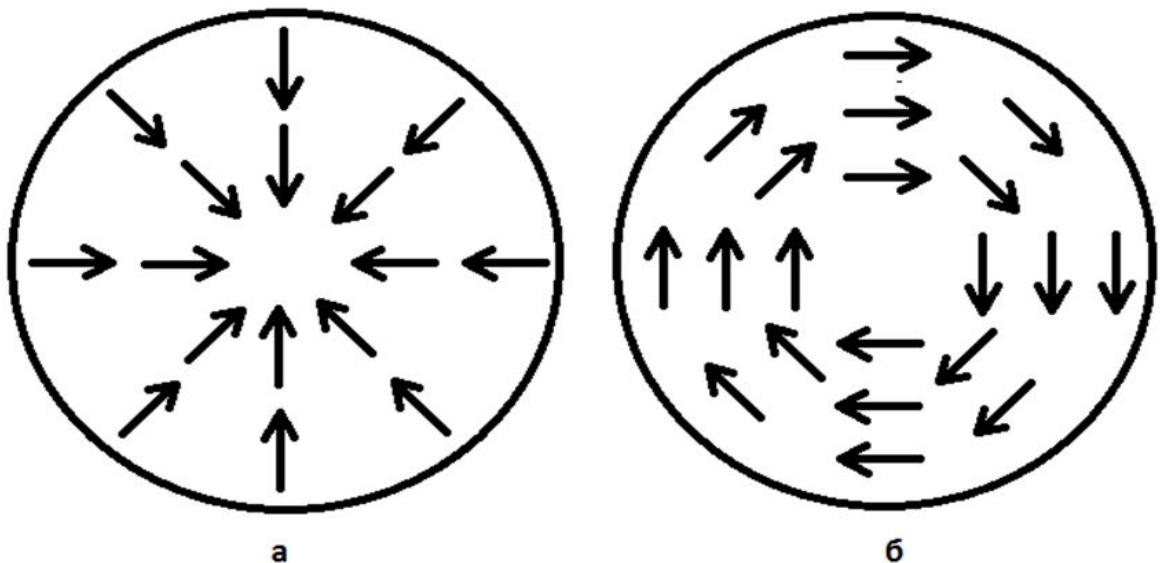


Рис. 4.5: Ориентация векторов поляризации: а-параллельная, б- перпендикулярная.

ствующие распределения интенсивности примут вид;

$$I_1 = \sum_j \left| \sum_i \hat{A}_{ij}^{\perp\perp} \vec{e}_i^\perp e^{i\vec{k}_i \vec{r}} \right|^2, \quad (4.7)$$

$$I_2 = \sum_j \left| \sum_i \hat{A}_{ij}^{\perp\parallel} \vec{e}_i^\perp e^{i\vec{k}_i \vec{r}} \right|^2, \quad (4.8)$$

$$I_3 = \sum_j \left| \sum_i \hat{A}_{ij}^{\parallel\perp} \vec{e}_i^\parallel e^{i\vec{k}_i \vec{r}} \right|^2, \quad (4.9)$$

$$I_4 = \sum_j \left| \sum_i \hat{A}_{ij}^{\parallel\parallel} \vec{e}_i^\parallel e^{i\vec{k}_i \vec{r}} \right|^2. \quad (4.10)$$

Суммарная интенсивность равна:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4. \quad (4.11)$$

Результат моделирования распределения интенсивности при сложении картин интерференции с учетом поляризации представлен на рис. 4.6. Длина волны излучения 0,1 отн.ед., шаг ячейки 0,1 отн.ед.. На рис.

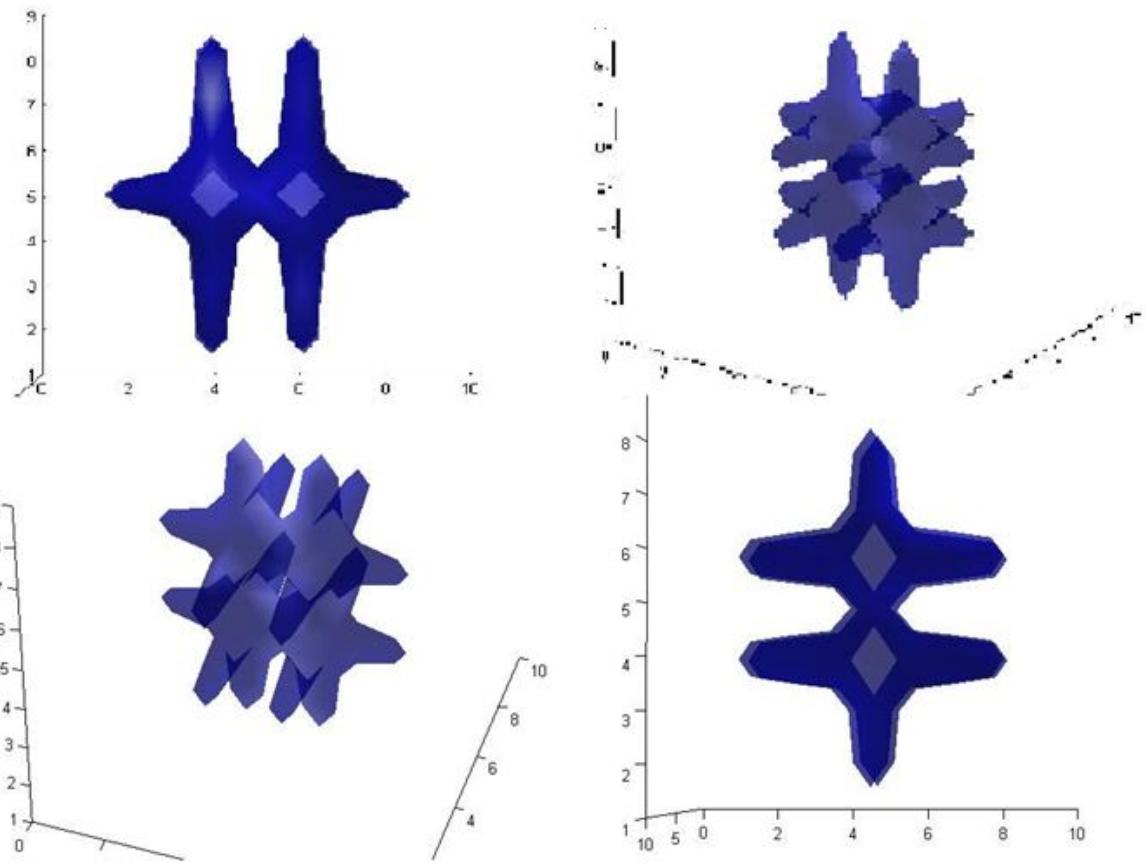


Рис. 4.6: Результат моделирования трехмерной структуры с учетом поляризации.

4.7 представлено распределение плотности энергии в сечении по XY, по которому можно судить о контрасте получаемого изображения. Из рисунка видно, что контраст составил не менее 0,95. Сравнение рис. 4.4 и рис.4.7 показывает, что метод является работоспособным при интерференции как скалярных, так и векторных волн, причем в обоих случаях контраст получаемого изображения одинаков и близок к единице.

Для дальнейшей проверки работоспособности метода было выполнено моделирование процесса построения изображения более сложного трехмерного объекта – турбинки. Результат моделирования объекта представлен на рис. 4.8. Количество вокселей объекта – $32*32*32$, длина волны $1/48$, шаг ячейки $1/32$, количество экспонирований составило 5400. На рис. 4.9 представлено соответствующее распределение плотности погло-

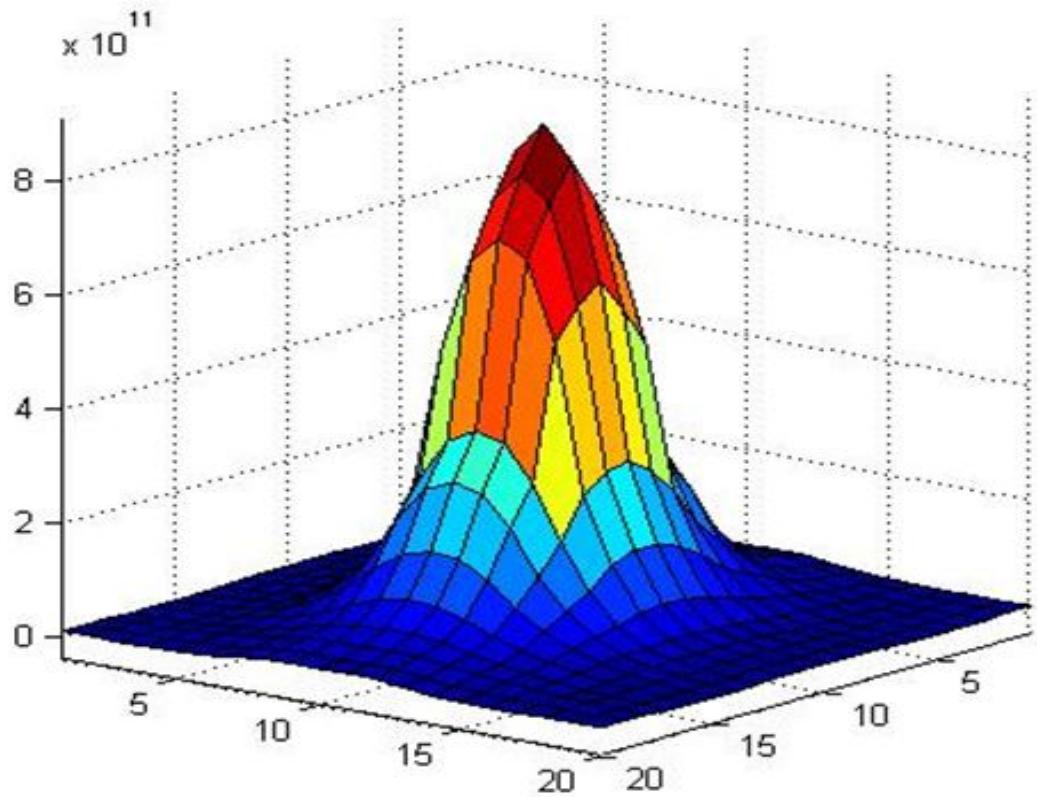


Рис. 4.7: Сечение распределения плотности суммарной поглощенной энергии излучения как иллюстрация контраста для случая моделирования с учетом поляризации.

щенной энергии в сечении XY. Контраст изображения в данном случае составил около 0,72.

Таким образом, можно видеть, что данный метод синтеза позволяет получать трехмерные распределения плотности поглощенной энергии излучения произвольной формы (в том числе, сложной формы) с высоким контрастом плотности распределения. Разрешение получаемых изображений сопоставимо с длиной волны, количество экспонирований по порядку величины равно $M^{2/3}$ где M – количество вокселей получаемого изображения.

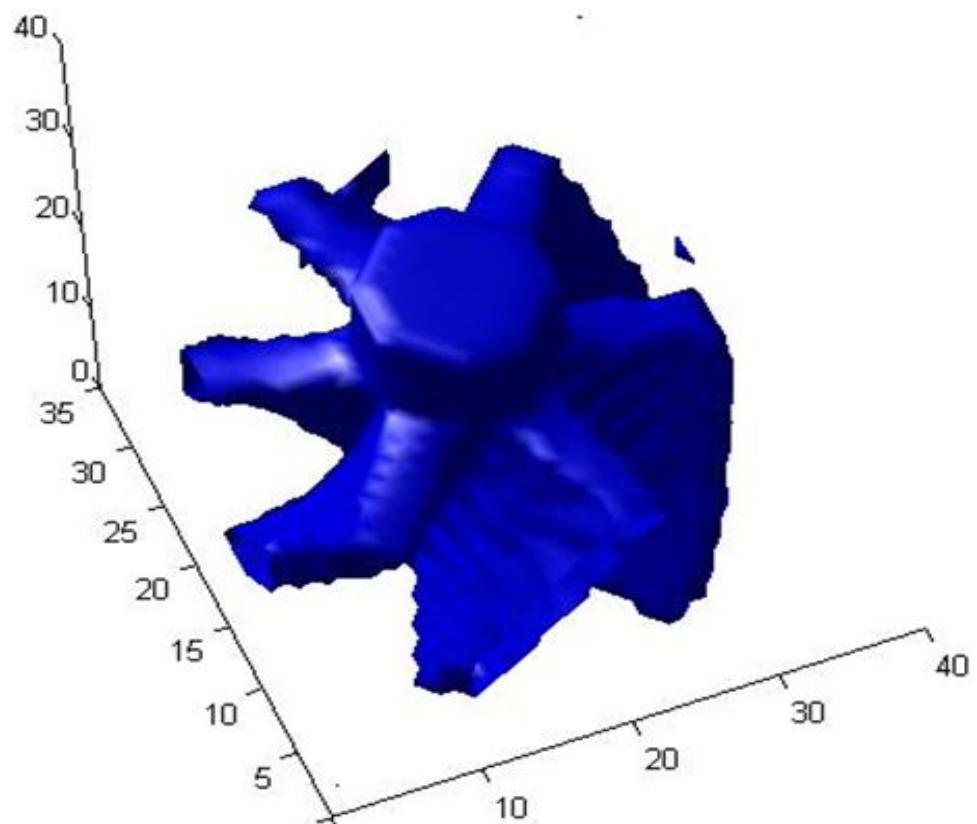


Рис. 4.8: Результат моделирования трехмерной структуры - турбины.

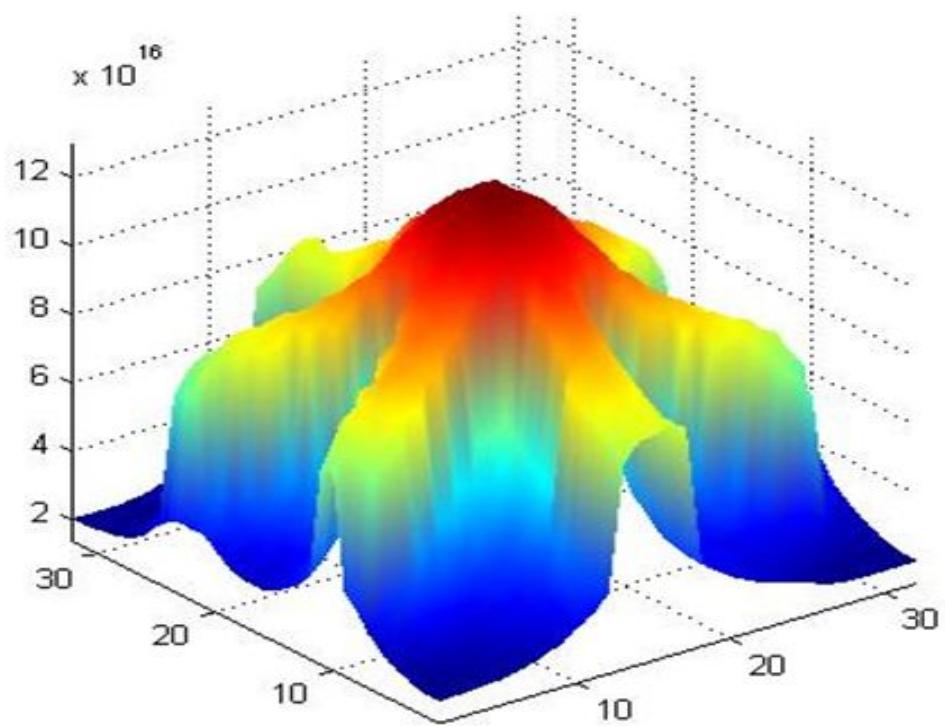


Рис. 4.9: Демонстрация контраста результата моделирования турбины. Распределение интенсивности в сечении турбины, поперечном ее оси.

4.3 Параллельный синтез многих идентичных элементов.

Одновременный синтез нескольких идентичных объектов возможен для случая, когда проекции волновых векторов интерферирующих волн на некоторые направления относятся друг к другу как целые числа. В этом случае для периодической последовательности точек пространства, расположенных вдоль этих направлений разность фаз для всех групп волн будет кратна 2π . На рис.4.10 показан пример ориентации волновых векторов в двухмерном случае. Проекции волновых векторов на ось X расположены эквидистантно (относятся как целые числа). Это приводит к тому, что вдоль этой оси точки, удаленные друг от друга на расстояние $2\pi/(\Delta k_x)$, будут освещаться при любом экспонировании одинаковой интенсивностью (аналогично тому, как обратное преобразование ряда Фурье дает периодическую последовательность).

Для трехмерной картины распределения выполнение условия эквидистантности проекций волновых векторов возможно одновременно для двух направлений. В этом случае возможен синтез двухмерного массива идентичных объектов, расположенных в узлах двухмерной сетки (квадратной, гексагональной и пр.). При этом волновой вектор всех интерферирующих волн может быть записан в виде:

$$\vec{k}_{m,n} = \vec{a} \cdot m + \vec{b} \cdot n + \vec{e}_z \cdot \sqrt{k_0^2 - |\vec{a} \cdot m|^2 - |\vec{b} \cdot n|^2}, \quad (4.12)$$

где m, n - целые числа, \vec{e}_z - единичный вектор, \vec{a}, \vec{b} - вектора, перпендикулярные вектору \vec{e}_z и образующие базис двухмерной решетки в обратном пространстве, k_0 - волновой вектор света в вакууме.

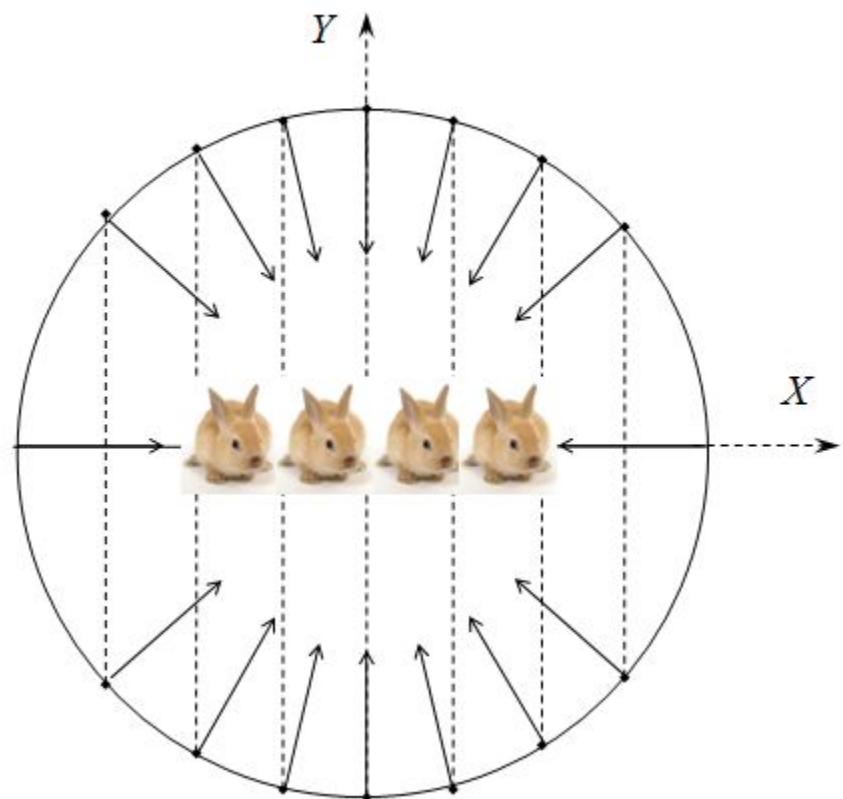


Рис. 4.10: Ориентация волновых векторов в двухмерном случае, обеспечивающая одновременный синтез нескольких идентичных объектов, периодически расположенных вдоль оси X.

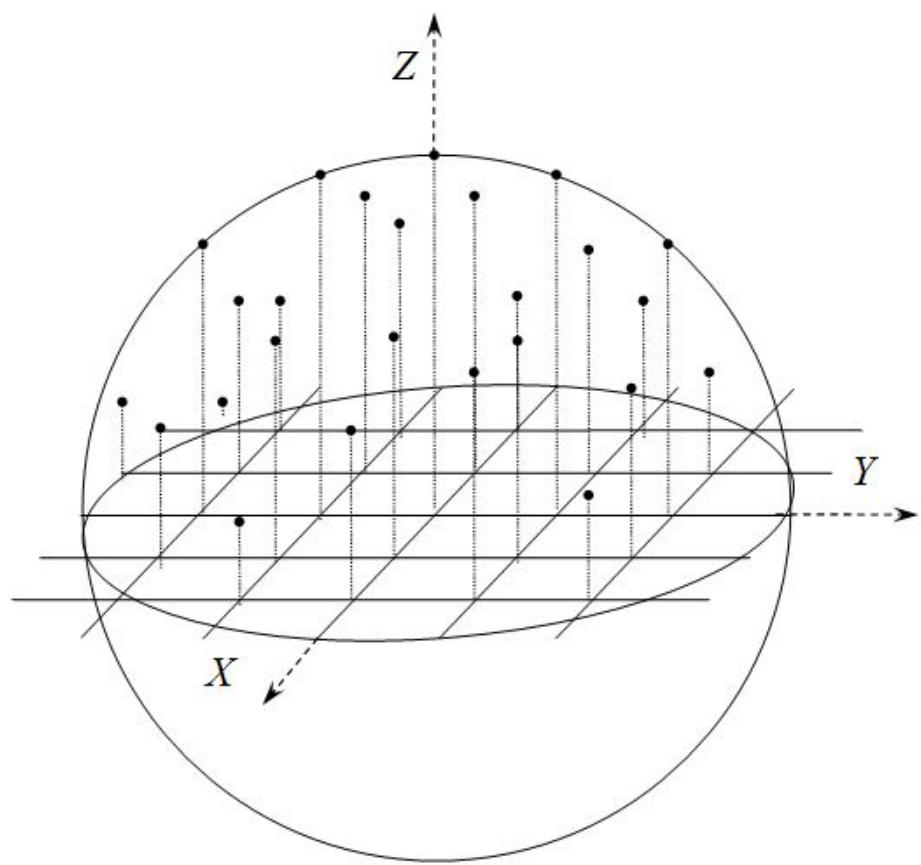


Рис. 4.11: Ориентация волновых векторов и их проекций, обеспечивающая одновременный синтез многих трехмерных объектов, расположенных в узлах квадратной сетки.

На рис.4.11 представлен пример распределения волновых векторов на сфере направлений, соответствующий мультиплексированию объектов, расположенных в узлах квадратной сетки, лежащей в плоскости XY.

4.4 Освещение с направлений, охватывающих углы 4π и 2π стерадиан.

Разрешающая способность предлагаемого метода ограничивается максимальной пространственной частотой, соответствующей интерференции встречных волн. Минимальный период пространственной гармоники в этом случае равен половине длины волны используемого излучения. Для обеспечения этого условия необходимо освещение фотоматериала со всех направлений, охватывающих полный телесный угол 4π стерадиан. На практике фотоматериал обычно представляет собой сухую пленку фоторезиста, расположенную на стеклянной подложке. В этом случае, с практической точки зрения, достаточно сложно выполнить учет сдвигов фаз волн, падающих на фоторезист с нижней и верхней полусфер. Кроме того, требуется обеспечить симметричность направлений волн в нижней и верхней полусфере. Точность выполнения данного условия является особенно важным при мультиплексировании синтезируемых объектов. В этой связи представляет интерес процесс синтеза в случае, когда при освещении будет использоваться только половина полного телесного угла, т.е. при освещении фотоматериала только с одной полусферы направлений.

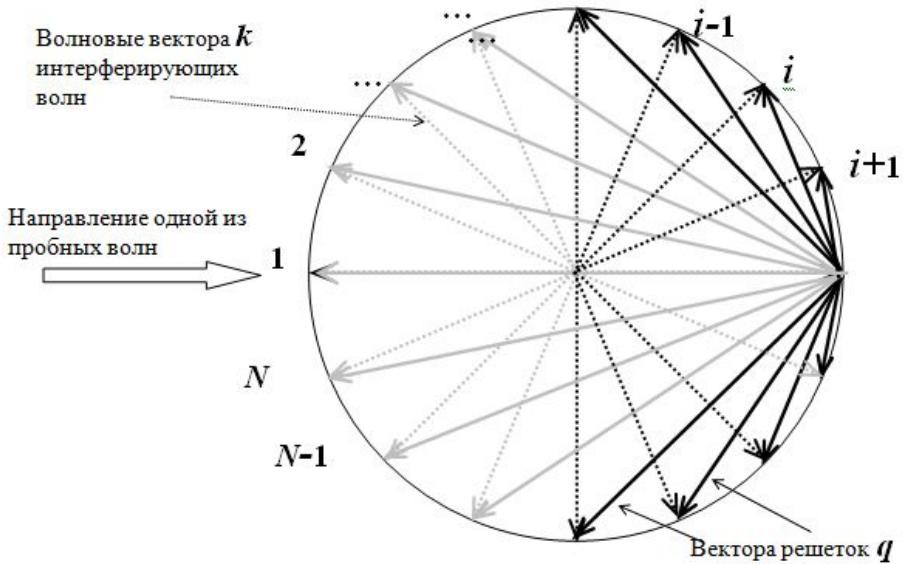


Рис. 4.12: Волновые векторы интерферирующих волн и вектора соответствующих решеток при освещении с одной и с двух полуплоскостей. Серым цветом обозначены вектора, которые отсутствуют при освещении только с правой полуплоскости.

Как можно видеть из рис.4.12, на котором представлены волновые векторы интерферирующих волн и вектора соответствующих решеток при освещении с одной и с двух полусфер, при освещении с одной полусфера максимальная длина вектора решетки вдоль одного из направлений будет вдвое меньше, в то время, как вдоль двух других направлений набор решеток останется эквивалентным освещению с обоих полусфер. Это приводит к тому, что вдоль направления освещения (перпендикулярно плоскости фоторезиста) разрешающая способность будет вдвое ниже по сравнению с освещением с полного телесного угла, в то время как латеральное разрешение (в плоскости фоторезиста) останется прежним, примерно равным половине длины волны излучения.

4.5 Конструкция установки для практической реализации предлагаемого метода стереолитографии.

Предлагаемый метод стереолитографии можно представить в следующей последовательности: расчет амплитуд и фаз волн; экспонирование фотоматериала; обработка фотоматериала (запекание, проявление и пр.). Метод расчета амплитуд волн описан в разделах 4.2, 4.3. Обработка фотоматериала в предлагаемом методе не имеет каких-либо особенностей, по сравнению с другими методами литографии, и должна проводиться в соответствии с типом используемого фотополимера. Наиболее предпочтительными для данного метода являются фоторезисты, специально разработанные для синтеза трехмерных объектов (толстослойные фоторезисты). Также более предпочтительными являются фоторезисты с химическим механизмом усиления, с катионным механизмом полимеризации. В этом случае полимеризация происходит не в процессе экспонирования, а при последующей термообработке. Это позволяет в неизменных условиях накапливать дозу поглощенного излучения от нескольких экспонирований.

Рассмотрим схему установки, позволяющую реализовать способ экспонирования фоторезиста группами волн, направления которых охватывают весь телесный угол или его половину.

Для экспонирования слоя фотоматериала с одной полуплоскости (рис.4.13), предлагается следующая система. Используется фурье-объектив (желательно с большой числовой апертурой). В передней фокальной плоскости этого объектива помещается выходная плос-

кость пространственно-временного модулятора света, состоящего из двумерного массива пикселей. При освещении такого модулятора пространственно-когерентным пучком света, можно управлять фазой и интенсивностью света на выходе каждого пикселя модулятора в отдельности. Может быть использован как модулятор, работающий на пропускание (как показано на рис.4.13), так и на отражение. Таким образом, в передней фокальной плоскости фурье-объектива (на его входе) получаем набор источников света, подобных точечному источнику, причем интенсивность и фаза каждого источника задается отдельно. Соответственно, на выходе такого объектива (в его задней фокальной плоскости) получим набор коллимированных пучков света с задаваемой фазой и интенсивностью, и автоматически удовлетворяется условие, когда направления распространения (волновые векторы данных пучков света) будут соответствовать направлениям, которые могут обеспечить одновременный синтез множества идентичных объектов предложенным в данной работе методом.

Аналогично фурье-объективу в данной схеме может использоваться фотообъектив или микроскоп-объектив.

В качестве пространственно-временного модулятора могут использоваться как жидкокристаллические модуляторы света, так и микроэлектро-механические модуляторы (например, цифровой световой процессор DLP фирмы Техас Инструментс).

Для снижения потерь света и обеспечения коллимированности интерферирующих волн на выходе пространственно-временного модулятора может быть использован линзовый растр по принципу соответствия одной микролинзы каждому пикселию. С помощью таких линз мы можем сформировать нужные параметры пучка. Например, выбором фокусно-

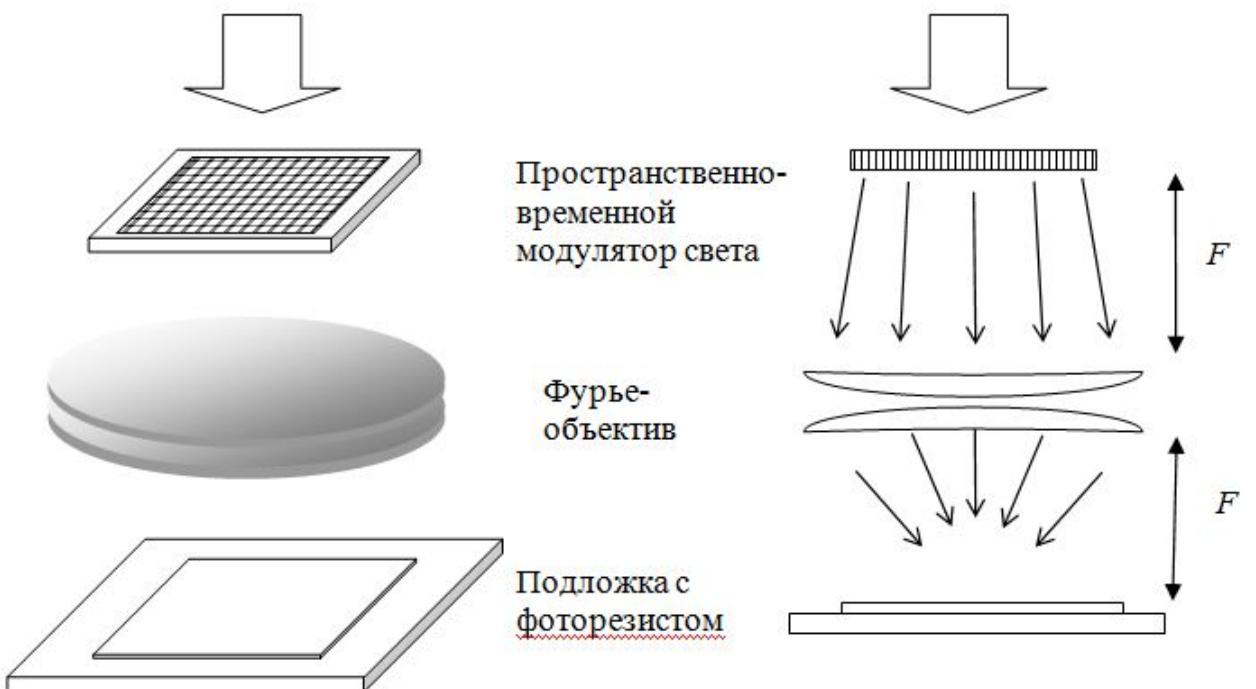


Рис. 4.13: Схема экспонирования фоторезиста с одной полусферы, обеспечивающая мультиплексирование объектов, расположенных в горизонтальной плоскости.

го расстояния микролинз мы можем задать диаметр интерферирующих пучков в фотоматериале. Кроме того, использование микролинз позволяет собрать весь свет на выходе каждого пикселя и обеспечить коллимированность интерферирующих пучков.

Может быть использован как двумерный растр микролинз, так и два одномерных растра (два растра цилиндрических линз), скрещенных под углом 90 градусов.

Для реализации освещения с полного телесного угла может использоваться та же схема, но, соответственно, с использованием двух пространственно-временных модуляторов и двух фурье-объективов (рис.4.14).

Предлагаемая микростереолитографическая система, как и сам метод, обладают следующими основными преимуществами:

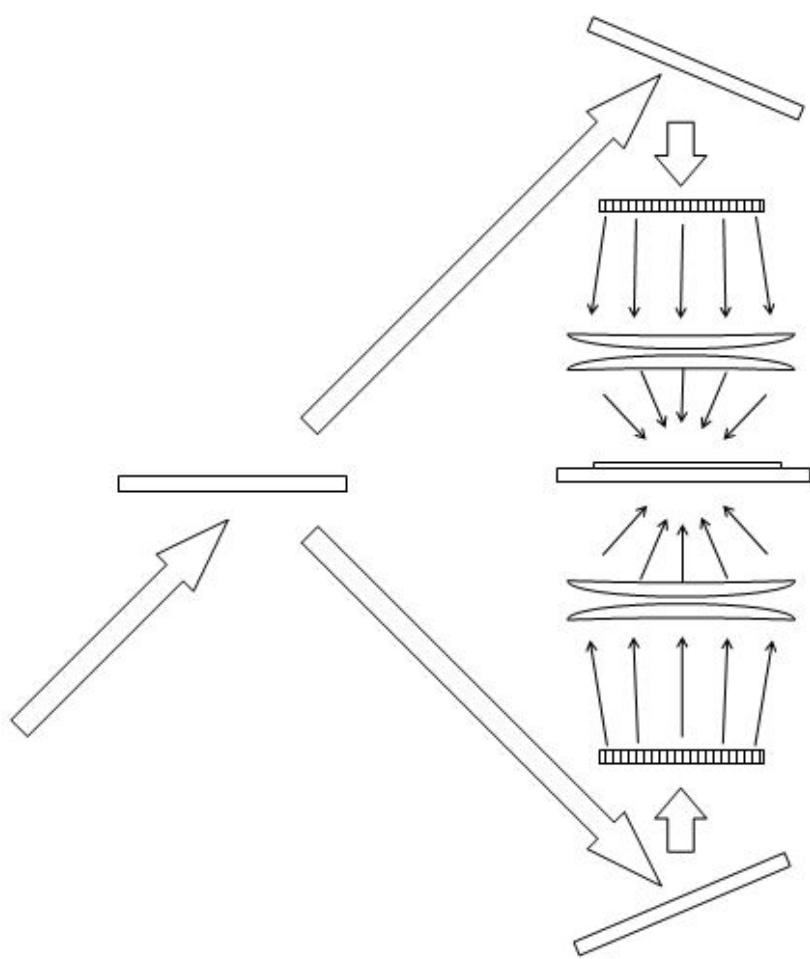


Рис. 4.14: Схема экспонирования фоторезиста с двух полусфер, обеспечивающая мультиплексирование объектов, расположенных в горизонтальной плоскости.

1. Высокая скорость экспонирования (одновременное освещение всего объема фоторезиста).
2. Возможность одновременного синтеза многих идентичных объектов (деталей).
3. Использование однофотонного поглощения, не требующего высокой пиковой мощности, возможность использования непрерывных лазеров с большой длиной когерентности, и соответственно, возможность получения большого количества разрешаемых вокселей синтезируемых объектов.
4. Отсутствие движущихся деталей схемы (не нужно прецизионных перемещений фокальной перетяжки или нанесения многих слоев фоторезиста).

Таким образом, результате проведенного исследования показана возможность синтеза трехмерных объектов произвольной формы при помощи многократного экспонирования фотоматериала картинами интерференции, получаемыми от группы когерентных волн. Апробирован способ расчета амплитуд и фаз этих волн и исследованы различные варианты поляризации интерферирующих волн. Показано, что данным способом экспонирования можно обеспечить высокий контраст получаемой картины распределения плотности поглощенной энергии света, разрешающую способность менее длины волны излучения и одновременный синтез многих идентичных объектов. Предложены и проанализированы возможные схемы технической реализации системы экспонирования.

Работоспособность метода расчета амплитуд и фаз с учетом и без учета поляризации проверена на различных тестовых объектах.

4.6 Выводы к главе.

1. Продемонстрирована возможность синтеза трехмерных объектов произвольной формы при помощи многократного экспонирования фотоматериала картиной интерференции многих волн.
2. 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.
3. Разработан и исследован способ ориентации волновых векторов интерферирующих волн, который позволяет выполнять одновременный (параллельный) синтез многих идентичных объектов.
4. Проверена работоспособность метода для определенных тестовых объектов, показано, что контраст получаемой картины трехмерного распределения плотности поглощенной энергии близок к единице.
5. Предложены и проанализированы возможные схемы технической реализации системы экспонирования.

Глава 5

Композитные и нелинейные материалы для синтеза фотонных кристаллов

5.1 Нанокомпозитные материалы на основе фоторезиста для синтеза фотонных кристаллов

Как было показано в первой главе, разрабатываемые полимерно-наночастичные композиты могут позволить получать новые оптические материалы и элементы фотоники с управляемыми оптическими свойствами. Так, синтез материалов с различным показателем преломления возможен при управлении концентрацией металло-оксидных веществ в полимерной матрице. Для поддержания низкого уровня рассеяния света имеет решающее значение однородность распределения, отсутствие агрегации, монодисперсность и малые размеры самих частиц. Последнее становится особенно важным при использовании таких материалов в видимой и инфракрасной области спектра.

Ранее при синтезе таких материалов мало внимания уделялось композитам на основе фотополимеров и фоторезистов. Рассмотренные случаи синтеза наночастиц из прекурсоров непосредственно в фотополимере (см. например, [78]) не позволили обеспечить высокую концентрацию наночастиц, и как следствие, существенное изменение показателя преломления.

В данной работе исследуется возможность управления показателем преломления фоторезиста SU-8, наиболее широко используемого в микростереолитографии, при синтезе трехмерных микроструктур и фотонных кристаллов. Выбор диоксида титана в качестве материала наночастиц определен уникальным сочетанием для данного вещества высокого показателя преломления и высокой прозрачности в видимой области спектра. Основное вниманиеделено функционализации и внедрению наночастиц диоксида титана, синтезированных вне фотополимера. Это

позволило осуществлять выбор наночастиц независимо от метода их изготавления. В частности, в данной работе решались следующие задачи:

1. Получение стабильных суспензий наночастиц диоксида титана.
2. Внедрение наночастиц диоксида титана из суспензии в фоторезист.
3. Исследование оптических свойств полученных суспензий и нанокомпозита.
4. Исследование фотополимеризации синтезированного нанокомпозита.

Чтобы оценить требования к синтезируемым оптическим композитам рассмотрим основные модели, используемые для анализа оптических свойств таких материалов. Основными методами при рассмотрении оптических свойств многокомпонентных материалов являются пределы Винера, модели Максвелла-Гарнетта и Бруггемана.

5.1.1 Модель Максвелла-Гарнетта

Одним из самых распространенных подходов по объяснению изменения показателя преломления нанокомпозитных материалов является модель Максвелла-Гарнетта, впервые предложенная в 1904 году [27]. Главными условиями применимости данной теории служат малый размер наночастиц по сравнению с расстоянием между ними, и их малая концентрация в основной массе вещества. Данную теорию можно отнести к модели эффективной изотропной среды, которая базируется на решении задачи электростатики о локальном поле в шаре. Таким образом, по этой модели весь материал можно представить в виде основного материала, с редкими включениями, представляющими собой сферические частицы (см. рис.5.1). Как показано на рис.5.1, размер частиц **a** много меньше расстояния между ними **b**, при этом основной материал и наночастицы

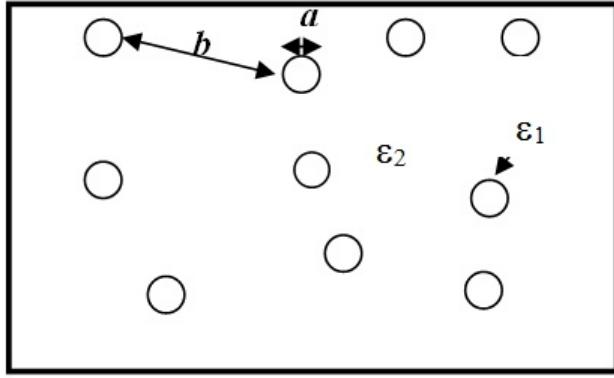


Рис. 5.1: Иллюстрация модели композита в подходе Максвелла-Гарнетта

имеют значения диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 , соответственно. Согласно данной модели полученный композитный материал имеет диэлектрическую проницаемость ε , которая связана с проницаемостями компонент следующей формулой:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (5.1)$$

где f – объемная доля наночастиц. Как видно из данной формулы компоненты композитной среды неравноправны, поэтому считается, что границы применимости данной модели связаны с малыми концентрациями.

5.1.2 Модель Бруггемана

Важнейшей моделью при объяснении оптических свойств нанокомпозитов является модель эффективной изотропной среды Бруггемана [28]. Границы применимости данной теории учитывают расхождения теории Максвелла-Гарнетта с экспериментальными данными при больших концентрациях нановключений. Считается, что данная теория применима при больших концентрациях наночастиц с объемной долей от $1/3$ до $2/3$. По модели Бруггемана диэлектрические проницаемости компонент ε_1 и ε_2 , их объемные доли f_1 и f_2 и эффективная диэлектрическая проница-

емость ε_{eff} связаны следующим соотношением:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (5.2)$$

Как видно, в этом выражении компоненты среды равноправны, поэтому при больших концентрациях принято считать модель Бруггемана более точной по сравнению с моделью Максвелла-Гарнетта.

5.1.3 Пределы Винера

Величина показателя преломления двухкомпонентного материала находится между показателями преломления этих двух компонент. Как показал Винер [29], значения диэлектрической проницаемости композитных материалов в зависимости от однородности и размеров включений и геометрии нанокомпозитных материалов могут принимать абсолютно определенные значения. Так, при объемных долях f_1 и f_2 для двухкомпонентной смеси значение эффективной диэлектрической проницаемости может принимать следующие экстремальные значения:

$$\varepsilon = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2, \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2}, \quad (5.4)$$

Эти выражения получили название пределы винера, которые задают диапазон значений для диэлектрической проницаемости композитного материала.

5.1.4 Синтез супензий наночастиц диоксида титана

Для получения нанокомпозитного материала из полимера и наночастиц с высоким показателем преломления в данной работе был выбран следующий подход: получить супензию наночастиц в веществе, являющемся хорошим растворителем для фоторезиста, растворить сухой фоторезист (мономер) в супензии, удалить растворитель выпариванием.

Таким образом, необходимо разработать технологию изготовления супензии данных наночастиц, то есть диспергировать их таким образом, чтобы они находились в стабильном состоянии, не агрегировали и не выпадали в осадок длительное время. Как было показано в главе 1, для получения оптических материалов и управления показателем преломления полимеров необходимый размер наночастиц должен быть меньше 50 нм. Различные производители наночастиц (Plasmochem, Nanoparts и др.) используют специальную технологию функционализации и стабилизации наночастиц для определенного вида супензий. Так в своей работе мы использовали наночастицы диоксида титана трех видов:

- 1) гидрофильные, производства PlasmaChem, размером от 1нм до 3нм;
- 2) гидрофобные, стабилизированные тем же производителем для метилэтилкетона при помощи бензойной кислоты, размером 4-10нм;
- 3) гидрофобные, стабилизированные при помощи бензойной кислоты самостоятельно из гидрофильных частиц 1-3нм.

Особенностью гидрофильных частиц является то, что они хорошо диспергируются в воде, но абсолютно не диспергируются в МЕКе, гамма-бутиrolактоне и других растворителях, которые могут использоваться для фоторезиста. Процесс синтеза устойчивых супензий наночастиц со-

ответствовал традиционному подходу, известному из литературы, и состоял из следующих этапов:

- 1) Отмерялись компоненты смеси в необходимой пропорции. Например, бралось количество диоксида титана определенной массы, и подбирался объем суспензии, который бы обеспечивал в дальнейшем устойчивость суспензии данного количества диоксида титана.
- 2) Смесь частиц и растворителя подвергается механическому перемешиванию в шейкере с тем, чтобы разбить имеющиеся макрочастицы состоящие из комплексов агрегатов микро и наночастиц.
- 3) Полученная в п.2 суспензия помещается в ультразвуковую ванну или ультразвуковой диспергатор для того, чтобы разбить имеющиеся в суспензии агрегаты на наночастицы. Как показали последующие измерения размеров частиц при помощи метода динамического рассеяния света, если диаметр получаемых частиц становился существенно меньше 100 нанометров, то наблюдалось появление прозрачности вещества, при этом цвет суспензии имел желтоватый или красноватый оттенок. Можно предположить, что такой цветовой эффект связан с размерными эффектами, приводящими к селективному рассеянию света на наночастицах. Этапы 2) и 3) могли многократно повторяться, для достижения максимальной прозрачности суспензии. Размер частиц при этом контролировался при помощи метода динамического рассеяния света
- 4) После получения устойчивой суспензии производилось изменение концентрации частиц. Это осуществлялось за счет добавления растворителя в суспензию или за счет выпаривания растворителя. Последнее осуществлялось при температурах, существенно ниже температуры кипения растворителей, чтобы избежать нарушения устойчивого равновесия смеси или отслаивания стабилизирующего слоя от наночастиц. Раз-

бавление проводилось достаточно медленно для того, чтобы сохранялось термодинамическое равновесие растворителя и суспензии.

Стабилизация гидрофильных частиц диоксида титана для растворения в метил-этил-кетоне проводилась при помощи бензойной кислоты следующим образом:

- 1) отмерялось необходимое количество бензойной кислоты исходя из предположения, что для стабилизации достаточно, чтобы каждая частица диаметром 10нм была покрыта слоем кислоты толщиной 1нм;
- 2) производилось растворение бензойной кислоты в этиловом спирте;
- 3) в полученный раствор добавлялись гидрофильные наночастицы диоксида титана;
- 4) проводилось механическое и ультразвуковое диспергирование полученной суспензии;
- 5) в суспензию на этиловом спирте добавлялся метил-этил-кетон в соотношении 1:1;
- 6) проводилось выпаривание этилового спирта из суспензии в ротационном испарителе при температуре кипения спирта;
- 7) в процессе выпаривания спирта в суспензию периодически добавлялся метил-этил-кетон для компенсации его убыли. Убыль спирта контролировалась при помощи измерения массы и объема и расчета плотности суспензии по известной плотности и массе компонент смеси.

Было обнаружено, что облучение полученной суспензии ультрафиолетовым излучением приводит к дополнительной стабилизации смеси. Это можно объяснить тем фактом, что при облучении наночастиц диоксида титана светом ультрафиолетового диапазона спектра они могут приобретать положительный заряд за счет внешнего фотоэффекта на границе раздела диэлектрик-жидкость. В результате отталкивания одноименно

заряженных частиц предотвращается их агрегирование. Данное обстоятельство было особенно важным в данной работе, поскольку повышение однородности и уменьшение размеров частиц позволяет увеличить их концентрацию и повышает оптическую прозрачность вещества. Исследование состава смеси по размерам частиц и их агрегатов производилось при помощи метода динамического рассеяния света на приборе Nanotrack Ultra 253 (НОЦ Нанотехнологии ЮУрГУ).

Было выполнено сравнение распределения частиц и агрегатов по размерам для супензий, облученных и необлученных ультрафиолетовым излучением. При этом были исследованы супензии гидрофильных частиц в воде и стабилизированных бензойной кислотой в этиловом спирте.

На рис.5.2 и 5.3 показано распределение частиц по размерам для водной и спиртовой супензий, соответственно.

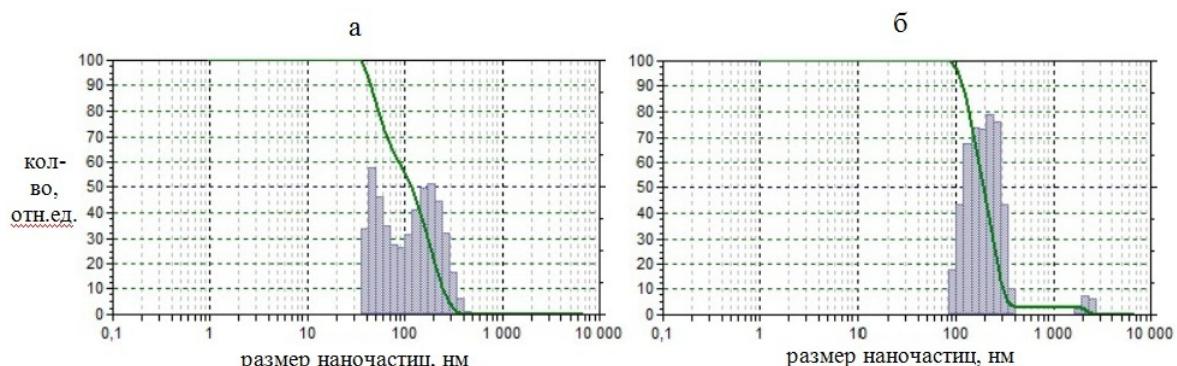


Рис. 5.2: распределение наночастиц диоксида титана в водной супензии:
а) супензия облученная ультрафиолетом б) необлученная супензия

Из сравнения графиков на рис.5.2 а) и б), а также рис.5.3 а) и б) можно сделать вывод, что облучение излучением ультрафиолетовой области спектра приводит к уменьшению агрегации частиц. Супензии, не подвергавшиеся облучению, содержат большое количество частиц, размером более 100нм. Наличие таких частиц приводит к неприемлемо большому уровню рассеяния света и делает невозможным использование таких

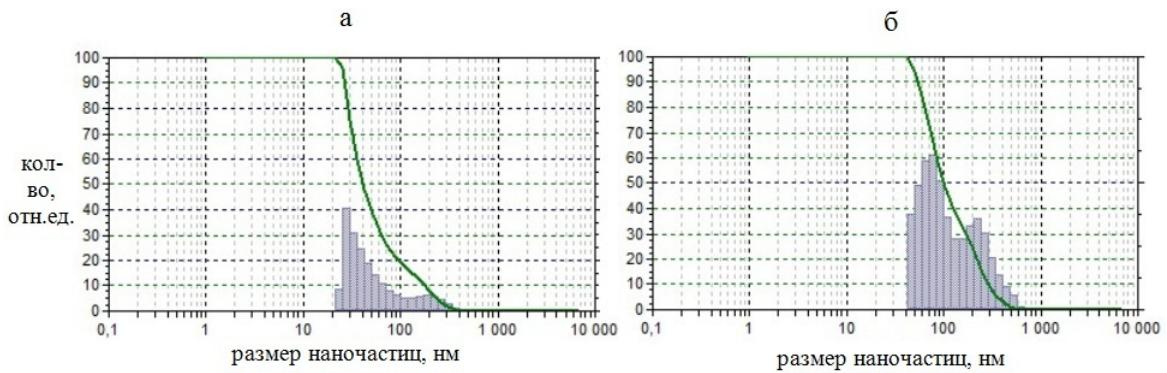


Рис. 5.3: сравнение суспензий диоксида титана в этаноле а)суспензия облученная ультрафиолетом б) необлученная суспензия

сусpenзий для синтеза оптических материалов. Удовлетворительное распределение частиц по размерам достигается в спиртовой суспензии после облучения.

Из рис.5.3 а) видно, что основная доля наночастиц лежит в области размеров 20-40 нм, что существенно превышает номинальный размер, заявленный производителем для исходных гидрофильных частиц 1-3 нм. Одна из возможных причин такого результата – недостаточная степень диспергирования наночастиц в этаноле.

5.1.5 Исследование эффективного показателя преломления суспензий наночастиц TiO₂

Показатель преломления наночастиц может существенно отличаться от показателя преломления объемного материала. Кроме того, диоксид титана в частицах может находиться в фазе рутила или анатаза, а также в аморфном состоянии. Сами наночастицы могут иметь неплотную структуру. Поэтому актуальным является вопрос определения собственного показателя преломления наночастиц диоксида титана, находящихся в суспензии. Для этой цели использовались измерения показателя преломления суспензий на рефрактометре при разных концентрациях ча-

стиц. Для определения показателя преломления по полученным данным использовались две модели эффективной изотропной среды – модель Максвелла–Гарнетта и модель Бруггемана. Измерения коэффициента преломления супензий TiO_2 в заданной концентрации сравнивались со значениями, полученными путем расчета по двум упомянутым моделям. Исходным значением служило табличное значение показателя преломления для TiO_2 в фазе анатаза $n = 2,5$. При этом значения показателя преломления для чистой воды ($n_1 = 1,334$) и МЕКа ($n_2 = 1,38$) при измерении практически совпали с табличными значениями ($n_1 = 1,33$ и $n_2 = 1,378$ – $1,38$). На рис.5.4а) можно видеть сравнение экспериментальных данных с расчетными данными по моделям Максвелла–Гарнетта и Бруггемана для супензии диоксида титана в воде и на рис.5.4б) для супензии в МЕКе. Как видно из графиков, экспериментальные значения

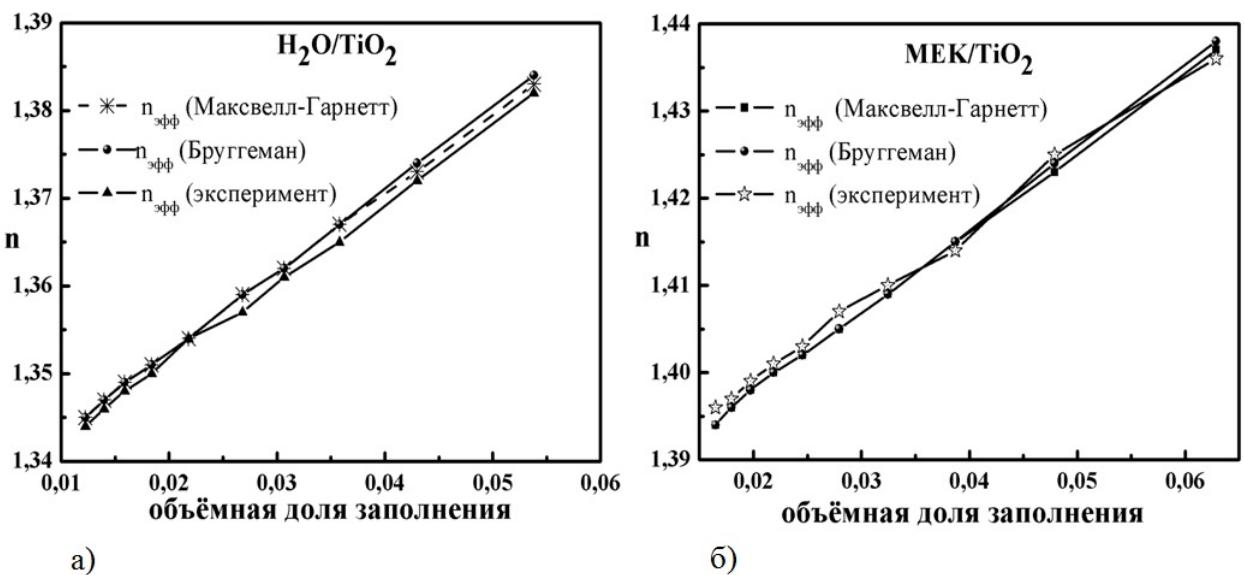


Рис. 5.4: Измерение показателя преломления супензий наночастиц TiO_2 в воде (а) и метилэтилкетоне (МЕК) (б) на длине волны 589нм.

эффективного показателя преломления супензий оказались близки к расчетным, а среднее значение эффективного показателя преломления

наночастиц TiO_2 , рассчитанное по двум моделям, составило величину $n = 2,49$.

Таким образом, на основе соответствия результатов, основанных на модели эффективной среды для нанокомпозитов нашим материалам, можно констатировать, что наночастицы TiO_2 хорошо диспергированы в суспензии, а значение их эффективного показателя преломления близко к табличному значению показателя преломления кристаллической фазы диоксида титана анатаза.

Суспензия TiO_2 в этаноле имела характерную красно-розовую окраску. Спектр поглощения суспензии приведен на рис.5.5. Как видно, из

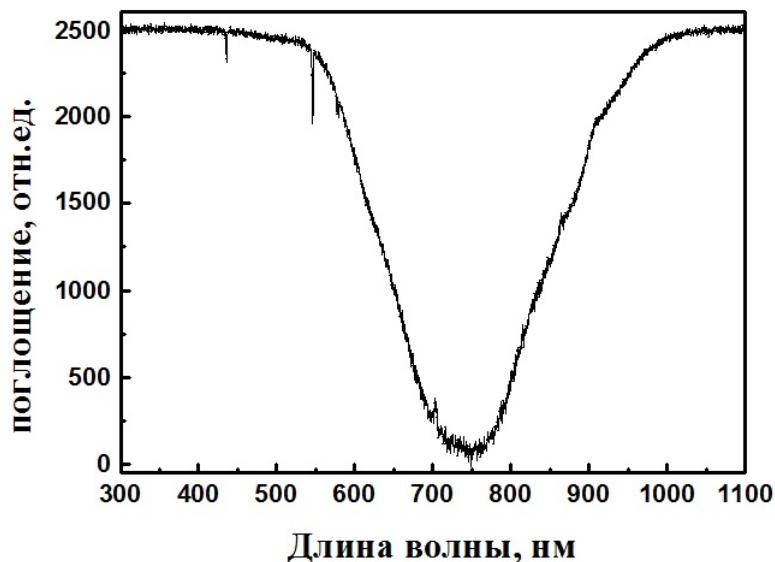


Рис. 5.5: Спектр поглощения белого света суспензией диоксида титана в этаноле

рис.5.5, в спектре наблюдается спад поглощения в красной области спектра с минимумом на длинах волн 750 нм. Такой характер поглощения наночастиц TiO_2 наблюдался ранее при некоторых способах синтеза [45].

Стоит отметить, что многократное повторение процедуры ультразвукового диспергирования и облучения ультрафиолетом может повысить уровень дисперсности частиц. Результат такого диспергирования показан на рис.5.6. Как видно из рис.5.6, в суспензии практически отсутству-

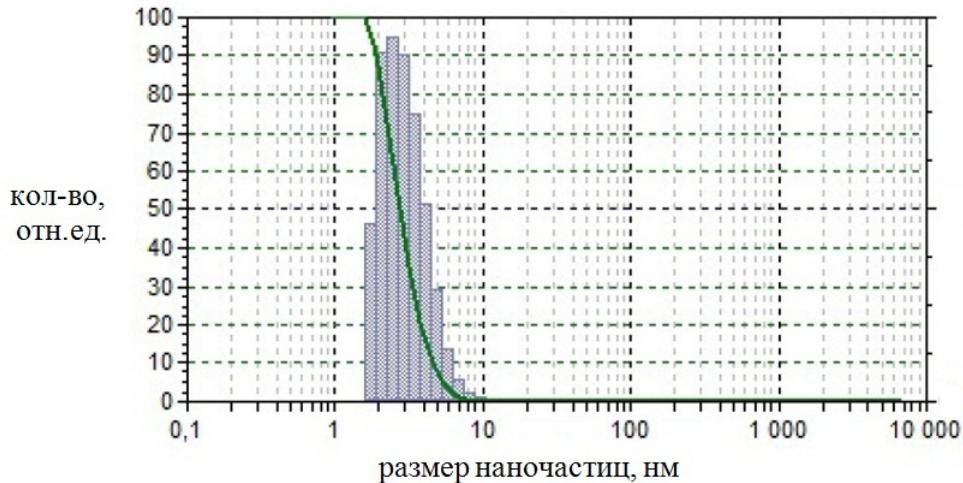


Рис. 5.6: Распределение наночастиц диоксида титана в этиловом спирте

ют частицы размером более 10нм.

5.1.6 Синтез нанокомпозитного фотоматериала фоторезист SU-8 - наночастицы диоксида титана

Как указывалось в начале данной главы и в главе 1, актуальной задачей является получение фотоматериала, который может использоваться при микростереолитографии с показателем преломления, превышающем 1,9. Выбор в качестве основы для композита фоторезиста SU-8 обусловлен его хорошими характеристиками для синтеза трехмерных структур, в частности, решеток фотонных кристаллов. Кроме того, данный фоторезист обладает достаточно высоким значением показателя преломления (1,67). Исходя из требуемого значения $n=1,9$ и при известных значениях эффективного показателя преломления наночастиц и фоторезиста можно рассчитать требуемую концентрацию наночастиц диоксида титана. На основе модели эффективной среды Бруггемана нами была получена требуемая объемная доля наночастиц, равная 38%, при которой эффективный показатель преломления равен 1,97 на длине волны 632нм. Таким образом, при синтезе из фотоматериала с такой концентрацией

частиц фотонного кристалла можно обеспечить условие возникновения фотонной запрещенной зоны.

Процесс синтеза нанокомпозитного материала включал в себя следующие этапы:

- 1) получение суспензии диоксида титана, в растворителе, являющемся хорошим растворителем для данного фоторезиста. В нашем случае был выбран метил-этил-кетон и стабилизированные бензойной кислотой наночастицы диоксида титана. Как было описано выше, стабилизированные наночастицы были диспергированы в этиловом спирте. Затем в данную суспензию был добавлен МЕК, после чего этиловый спирт удалялся выпариванием;
- 2) приготовление определенного количества сухого фоторезиста, необходимого для соблюдения объемной пропорции с диоксидом титана, так, чтобы объемная доля последнего была равна 38
- 3) растворение фоторезиста в суспензии центрифугированием емкости с суспензией при 2000-3000 об/мин в течение 3-5 минут. В результате получаем трехкомпонентный нанокомпозитный материал с нужным объемным соотношением твердых компонент;
- 4) частичное испарение растворителя в ротационном испарителе при температуре 30-400С до достижения уровня вязкости, необходимого для нанесения фоторезиста на подложку методом центрифугирования.

В результате был получен фотоматериал, который отличался от исходного SU-8 более низкой вязкостью и желтоватым оттенком. Также стоит отметить весьма низкий уровень адгезии данного материала к стеклу. Данный материал можно использовать как основу для синтеза трехмерных периодических структур, теоретически обладающих фотонной запрещенной зоной.

Путем диспергирования фоторезиста SU-8 в суспензии TiO_2 в МЕК, был создан нанокомпозит SU-8 - TiO_2 с объемным содержанием наночастиц TiO_2 , равным 38%. Согласно значениям эффективного показателя преломления наночастиц TiO_2 , полученным в ходе экспериментов с суспензиями, можно дать приблизительную оценку величины показателя преломления данного нанокомпозитного материала. Более точная оценка была получена на основе модели Бруггемана, т.к. данное приближение лучше подходит для композитных материалов с большими концентрациями наночастиц. Согласно данной модели, значение коэффициента преломления полученного нанокомпозитного материала получилось равным 1,97. Данное значение показателя преломления материала близко к тем пороговым значениям, которые требуются для возникновения фотонной запрещенной зоны.

5.1.7 Исследование уровня рассеяния нанокомпозитного фотоматериала

Для того чтобы убедиться в возможности использования данного материала в методах микростереолитографии были проведены измерения его уровня рассеяния. Схема экспериментальной установки, на которой проводилось исследование зависимости пропускания образца от времени изображена на рис.5.7.

Излучение гелий-неонового лазера (1) с помощью делительного кубика (2) разделялось на опорный и сигнальный пучки. Сигнальный пучок проходил через образец (3), попадал на фотодетектор (4), находящийся на расстоянии 85 мм от образца. Для исключения влияния колебаний мощности лазера опорный пучок отклонялся зеркалом (5) и попадал на

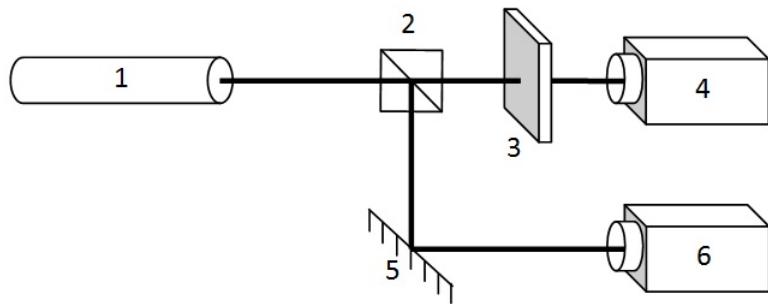


Рис. 5.7: Схема экспериментальной установки для измерения зависимости пропускания образца композитного материала от времени при охлаждении от температуры 95 до 23°. 1 – Не-Не лазер, 2 – делительный кубик, 3 – образец, 4,6 – фотодетектор, 5 – зеркало

фотодетектор (6). Номинальная мощность лазера 2 мВт, мощность опорного пучка 1,086 мВт, мощность сигнального пучка 0,874 мВт.

На рисунке 5.8 представлена зависимость коэффициента пропускания композитного материала для длины волны $\lambda = 633$ нм от времени остывания. Как видно из рис.5.8, через 10 минут наблюдалось некоторое незначительное падение пропускания. При полном охлаждении до комнатной температуры пропускание уменьшилось чуть более, чем на 5%. Такое изменение связано с коэффициентом теплового расширения фоторезиста и изменением плотности материала.

Как можно видеть из рис.5.8, через время около 10мин наблюдается незначительный спад пропускания, который составляет около 5% при полном остывании образца. Однако, можно сделать вывод, что полученный фотоматериал обладает уровнем рассеяния, достаточно низким для использования данного материала в качестве фоточувствительной среды в методах микростереолитографии.

Также было исследовано, насколько это рассеяние меняется в зависимости от длины волны. Для данных измерений был использован перестраиваемый гелий-неоновый лазер, способный генерировать излучение на пяти длинах волн. Чтобы оценить долю рассеянного излучения

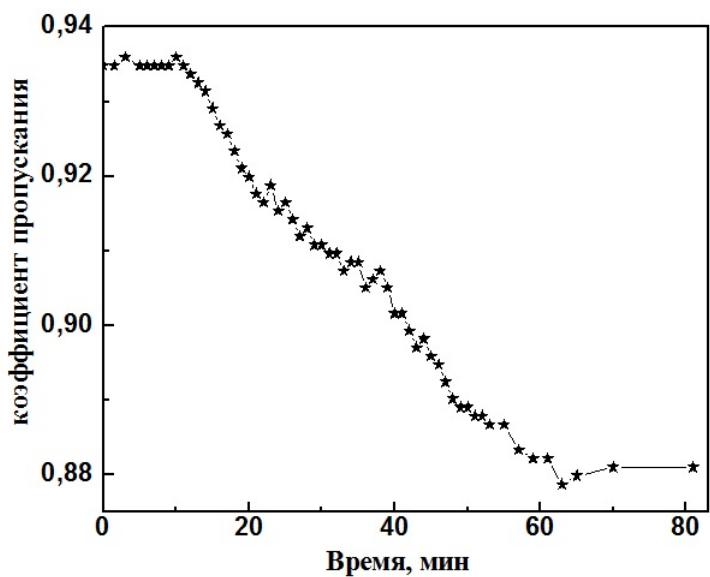


Рис. 5.8: Зависимость коэффициента пропускания образца композитного материала, от времени, при охлаждении от температуры 95°C до 23°C, на длине волны 633 нм

Таблица 5.1: Пропускание пленки нанокомпозитного материала для различных длин волн излучения

Длина волны, нм	Входная , мощность, мВт	Выходная мощность, мВт	Мощность прошедшего излучения, мВт на расстоянии 0,5 м
633	4	2	1,6
612	2,5	1,6	1,04
604	0,5	0,3	0,15
594	0,6	0,35	0,17
543	0,3	0,15	0,05

и отличить эти потери от поглощения в образце измерения проводились фотодетектором, расположенным вблизи образца и при удалении от него на 500мм.

Приведем таблицу 5.1 данных мощности излучения на различных расстояниях от образца.

Из данных этой таблицы можно сделать вывод, что при уменьшении длины волны рассеяние в композите увеличивается, что в принципе согласуется с теорией рассеяния Рэлея, согласно которой интенсивность рассеяния обратно пропорциональна 4 степени длины волны.

5.1.8 Исследование фоточувствительных свойств нанокомпозитного материала фоторезист/наночастицы

В ходе экспериментов нами был получен нанокомпозитный материал с высокой концентрацией наночастиц TiO_2 и низким уровнем рассеяния света. Однако сама возможность синтеза фотонных кристаллов из подобного материала нуждается в проверке, поскольку неизвестно, насколько изменились фотохимические свойства данного фоторезиста при его замене по объёму более чем на треть наночастицами TiO_2 . Для такой проверки была проведена серия экспериментов, которые доказали, что нарушения процесса полимеризации при таком высоком содержании наночастиц не происходит. В результате освещения светом ультрафиолетового диапазона и высушивания пленок композитного материала, после проявки полученный материал является устойчивым к растворителям неполимеризованного фоторезиста. Это подтвердило возможность синтеза из полученного материала фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Однако сам процесс приготовления образцов несколько усложнился. Из за фазового перехода, который претерпевает диоксид титана при 72 градусах температура запекания образцов была снижена до 70 градусов. Это приводит к тому, что время сушки и запекания образцов увеличивается. Обычно это приводит к необратимой деградации образцов, но иногда, удается получать ровные образцы в виде прозрачных тонких пленок композита на поверхности подложки. Еще одну сложность составляет бензойная кислота, которая при сушке образует белый налет на поверхности образца. Избавится от него можно путем подбора количества бензойной кислоты, чтобы не допустить ее существования в композите в свободном виде.

Полученный нанокомпозитный материал в виде прозрачной пленки был нанесен на стеклянную подложку, после чего фоторезист был полностью полимеризован. Для оценки уровня пропускания данного композитного материала проводились измерения интенсивности пропускания падающего по нормали на пленку фоторезиста излучения Не-Не лазера. Коэффициент пропускания образца с наночастицами оказался на 10% меньше, чем у образца с фоторезистом без наночастиц.

5.2 Запись $\chi^{(2)}$ -решеток в одномерных фотонных кристаллах. Построение модели, описывающей процесс генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах.

5.2.1 FDTD метод

Одним из наиболее популярных методов для изучения свойств фотонных кристаллов является FDTD (Finite-Difference Time-Domain). Быстрые темпы развития вычислительной техники привели к возможности создания компьютерных программ, реализующих абстрактную модель некоторой системы, в которой распространяется оптическое излучение. Одним из наиболее популярных методов для численного решения уравнений Максвелла является FDTD (Finite-Difference Time-Domain) или Временной Метод Конечных Разностей. FDTD включает в себя множество самых разнообразных возможностей: моделирование сред с дисперсионными и нелинейными свойствами, применение различных типов сеток (помимо первично предложенной прямоугольной сетки Йи), использование

методов постпроцессорной обработки результатов и т. д. Вот некоторые причины его популярности:

- 1) Присущая методу высокая параллельная эффективность позволяет проводить расчеты больших задач на кластерных вычислительных системах;
- 2) FDTD удобен при задании сложных геометрических объектов, а также анизотропных, дисперсионных и нелинейных сред;
- 3) FDTD представляет возможность наблюдать реальное поведение полей во времени.

FDTD-метод, возможно, самый популярный численный метод решения нестационарных задач электродинамики. Впервые алгоритм этого метода был предложен Кейном Ий в 1966 году. В данный момент существует большое число модификаций данного метода. Рассмотрим вариант основанный на явной разностной схеме. Этот метод позволяет явно выразить значения компонент электромагнитного поля на следующем временном слое через значения на текущем слое. Недостатком метода является ограничение шага по времени и требование больших вычислительных ресурсов. Рассмотрим уравнения Максвелла в ТМ случае ($E_x = E_z = H_y = 0$) в отсутствие токов и свободных зарядов:

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \times \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \times \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \times \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad (5.7)$$

Задача решается в прямоугольной двумерной области $S = \{(x, z) : 0 \leq x \leq a, 0 \leq z \leq b\}$.

Введем в этой области разностную сетку $w_h = \{x_i = ih_x, z_j = jh_z, i, j = 0, 1, \dots, N_z\}$.

Отрезок времени, на котором рассматривается решение задачи, также разбивается на конечное число интервалов – вводится сетка по временной переменной $w_s = \{t_s = st, s = 0, 1, \dots\}$.

Значение сеточной функции F в некотором узле сетки (x_i, z_j) в момент времени t_s обозначим через

$$F_{i,j}^s = F(ih_x, jh_z, s\tau). \quad (5.8)$$

Компонента поля E_y рассматривается в узловых точках области (i, j) и в моменты времени s . Компоненты поля H_x, H_z – в промежуточных точках области $(i, j + 0, 5), (i + 0, 5, j)$ и в промежуточные моменты времени $s + 0, 5$.

Такое рассмотрение позволяет записать пространственные и временные производные в уравнениях через центральные разности. Например, для функции F в точке $(x_i = ih_x, z_j = jh_z)$ в момент времени $t = st$ производные по x и по t будут иметь вид:

$$\frac{\partial F_{i,j}^s}{\partial x} = \frac{F_{i+\frac{1}{2},j}^s - F_{i-\frac{1}{2},j}^s}{2h_x} + O[(h_x)^2] \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial F_{i,j}^s}{\partial t} = \frac{F_{i,j}^{s+\frac{1}{2}} - F_{i,j}^{s-\frac{1}{2}}}{2\tau} + O[(\tau)^2] \quad (5.10)$$

Если представить в таком виде все производные в уравнениях Максвелла (5.5)-(5.7), то они приобретают следующий вид:

$$\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s-\frac{1}{2}}}{\tau} = \frac{(E_y)_{i,j+1}^s - (E_y)_{i,j}^s}{\mu * h_z} \quad (5.11)$$

$$\frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s-\frac{1}{2}}}{\tau} = \frac{(E_y)_{i+1,j}^s - (E_y)_{i,j}^s}{\mu * h_x} \quad (5.12)$$

$$\frac{(E_y)_{i,j}^{s+1} - (E_y)_{i,j}^s}{\tau} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j-\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}}}{h_z} - \frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i-\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}}}{h_x} \right] \quad (5.13)$$

Уравнения 5.11-5.13 позволяют явно выразить значения компонент электромагнитного поля на следующем временном слое через значения на текущем слое:

$$(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} = (H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s-\frac{1}{2}} + \frac{\tau * [(E_y)_{i,j+1}^s - (E_y)_{i,j}^s]}{\mu * h_z} \quad (5.14)$$

$$(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} = (H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s-\frac{1}{2}} - \frac{\tau}{\mu * h_x} [(E_y)_{i+1,j}^s - (E_y)_{i,j}^s] \quad (5.15)$$

$$(E_y)_{i,j}^{s+1} = (E_y)_{i,j}^s - \frac{\tau}{\varepsilon} \left[\frac{(H_x)_{i,j+\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}} - (H_x)_{i,j-\frac{1}{2}}^{s+\frac{1}{2}}}{h_z} - \frac{(H_z)_{i+\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}} - (H_z)_{i-\frac{1}{2},j}^{s+\frac{1}{2}}}{h_x} \right] \quad (5.16)$$

Аналогично рассматривается случай для ТЕ мод ($H_x = H_z = E_y = 0$).

5.2.2 Решение модельных задач методом конечных разностей во временной области

Для того, чтобы убедится, что выбранный метод дает адекватные результаты для рассматриваемой задачи, необходимо проверить его работоспособность на постейших примерах, а именно, для отражения электромагнитной волны от поверхности идеального диэлектрика, от идеального проводника и от границы раздела воздух-поглощающая среда. Для реализации метода конечных разностей была выбрана программная среда МЕЕР.

5.2.2.1 Отражение излучения от границы раздела идеального диэлектрика и воздуха

Для идеального диэлектрика проводимость $\sigma = 0$. Величина $\varepsilon' = \varepsilon + i * 2\sigma/\nu$ является действительной величиной, $\varepsilon' = \varepsilon$. При $\varepsilon > 0$ показатель преломления n - действительная величина и $n' = n$. Коэффициент отражения при нормальном падении R_{\perp} оказывается равным:

$$R_{\perp} = \left| \frac{E_{\text{отр.}}}{E_{\text{пад.}}} \right|^2 = \frac{\left| \sqrt{\varepsilon'} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\varepsilon'} + 1 \right|^2} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (5.17)$$

Это выражение представляет собой частный вид формул Френеля. Уравнение, описывающее распространение плоской волны при $\sigma = 0$ с учетом $v = c/\sqrt{\varepsilon}$ принимает вид:

$$E(z) = E_0 e^{-i\omega(t - \frac{n}{c}z)} \quad (5.18)$$

свидетельствующий о распространении волны в среде без изменения амплитуды вдоль оси z . Перед поверхностью среды в результате интерференции падающей и отраженной волн образуется стоячая волна, с мини-

мумом или максимумом поля $|E|$ на границе. Часть энергии поступает в среду в виде бегущей волны. На рис.5.9 представлено распределение напряженности электрического поля при отражении плоской волны от идеального диэлектрика с показателем преломления $n = 1,5$ в 3, 14 и 40 моменты времени МЕЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-диэлектрик показана черной вертикальной линией и находится в середине структуры. Кроме того приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени.

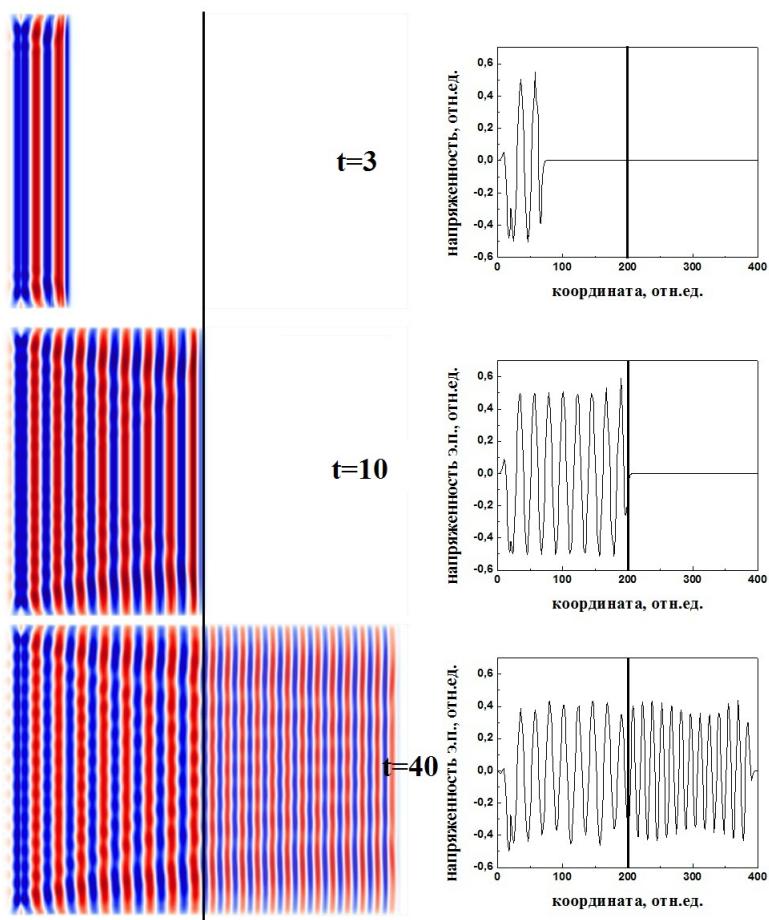


Рис. 5.9: Распределение напряженности электрического поля при отражении плоской монохроматической волны от идеального диэлектрика в 3, 14 и 40 моменты времени.

Из рис. 5.9 видно, что электромагнитная волна, встречая на своем пути границу раздела воздух-диэлектрик проходит в диэлектрическую среду

с уменьшением длины волны в n раз, согласно показателю преломления диэлектрика.

5.2.2.2 Отражение излучения от границы раздела поглощающей среды и воздуха

Для поглощающей среды диэлектрическая проницаемость равна $\varepsilon' = \varepsilon + i\frac{2\sigma}{\nu}$, а показатель преломления: $\sqrt{\varepsilon'} = n + ink$. Коэффициент отражения от такой поверхности при нормальном падении R_{\perp} равен:

$$R_{\perp} = \frac{\left| \sqrt{\varepsilon'} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\varepsilon'} + 1 \right|^2} = \frac{(n-1)^2 + n^2k^2}{(n+1)^2 + n^2k^2} \quad (5.19)$$

Выражение 5.19 можно представить в другом виде, учитывая что:

$$\varepsilon + i\frac{2\sigma}{\nu} = (n + ink)^2 \quad (5.20)$$

Разделяя действительную и мнимую части в 5.20, находим:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{4\sigma^2}{\nu^2}} + \varepsilon \right), \quad n^2k^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{4\sigma^2}{\nu^2}} - \varepsilon \right) \quad (5.21)$$

Если проводимость σ велика, как это имеет место в случае металлов, то $\varepsilon \ll \sigma/\nu$. Тогда вместо выражения 5.21 получаем:

$$n \approx nk \approx \sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \quad (5.22)$$

С учетом соотношения 5.22 коэффициент отражения выражаемый формулой 5.19 равен

$$R_{\perp} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \approx 1 - \frac{2}{n} \approx 1 - \frac{2}{nk} \quad (5.23)$$

В области малых частот и при большой величине σ коэффициент отражения близок к единице. Выражение для электрического поля в среде с

комплексной диэлектрической проницаемостью можно получить из 5.19:

$$E(z) = E_0 e^{-\left(\frac{2\pi n k}{c\lambda}\right)z} e^{-i\omega(t-\frac{n}{c}z)} \quad (5.24)$$

Выражение 5.24 описывает волну, распространяющуюся вдоль оси z с ослаблением амплитуды по экспоненциальному закону. Расстояние δ , на котором амплитуда волны убывает в e раз, называет толщиной скин-слоя

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi n k} \quad (5.25)$$

Ослабление волны в поглощающей среде удобнее записывать для мощности (потока энергии излучения) $P(z)$, а не для амплитуды волны

$$P(z) = P_0 e^{\frac{-4\pi n \beta}{\lambda}} = P_0 e^{-\beta z} \quad (5.26)$$

где β коэффициент поглощения, имеющий размерность обратной длины

$$\beta = \frac{4\pi n k}{\lambda} \quad (5.27)$$

Величина $1/\beta$ представляет собой расстояние, на протяжении которого мощность убывает в e раз. На рисунке 5.10 представлено распределение напряженности поля плоской монохроматической волны при распространении через поглощающую среду в 3, 14 и 40 моменты времени МЕЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-поглощающая среда, проводимость которой $\sigma = 1$, показана черной вертикальной линией и находится в середине структуры. Кроме того приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени. Из рисунка 5.10 видно, что при попадании в поглощающую среду электромагнитная волна быстро затухает.

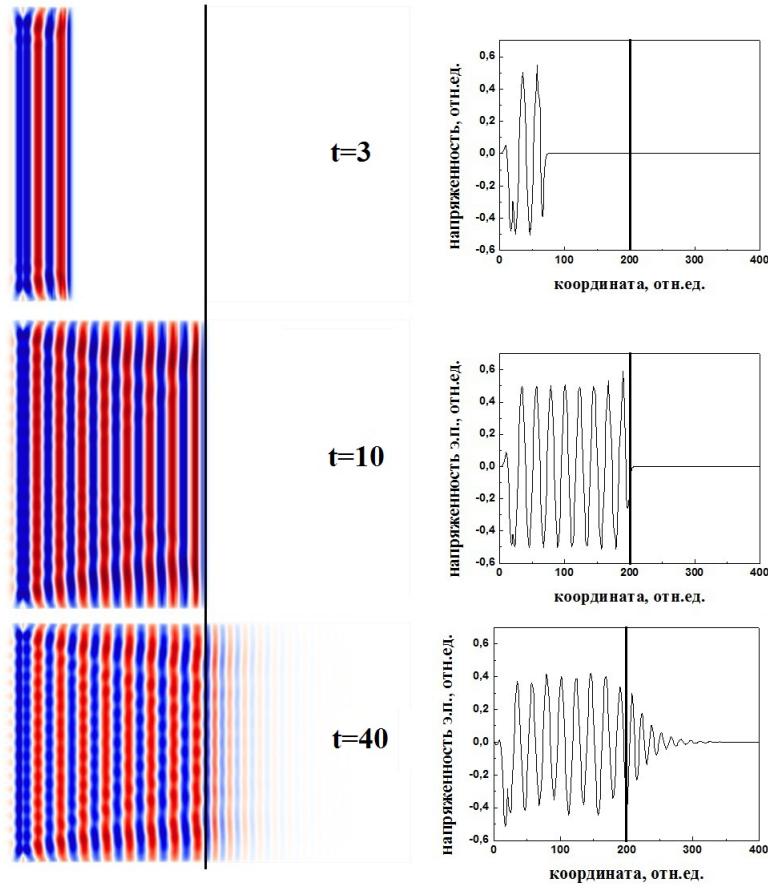


Рис. 5.10: Распределение напряженности электрического поля при распространении плоской монохроматической волны через поглощающую среду в 3, 14 и 40 момента времени.

5.2.2.3 Отражение излучения от границы раздела идеального проводника и воздуха

В идеальном проводнике $1/\sigma = 0$. В этом случае $n = \sqrt{\varepsilon'} \rightarrow \infty$. Толщина скин-слоя δ стремится к нулю. Коэффициент отражения от поверхности равен единице. Перед поверхностью образуется стоячая волна. На рис. 5.11 представлено распределение напряженности поля плоской электромагнитной волны при отражении от идеального проводника в 3, 14 и 40 момента времени МЕЕР. Длина структуры составляет 400 относительных единиц, граница раздела воздух-диэлектрик показана черной вертикальной линией и находится в середине структуры. Кроме того

приведены срезы интенсивности на полувысоте указанной структуры в указанные моменты времени.

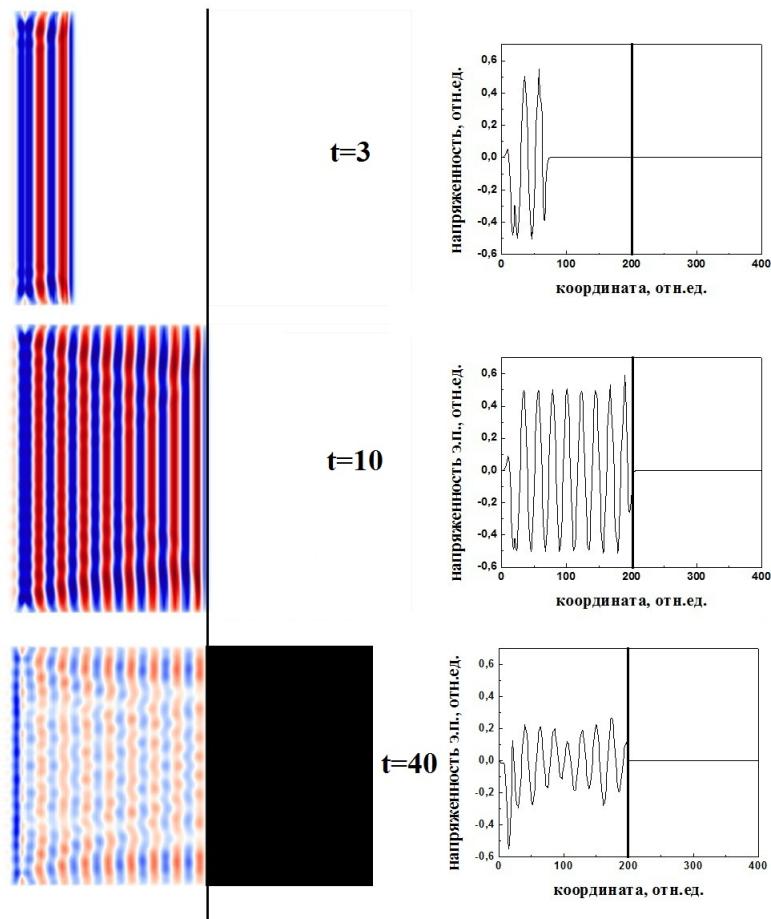


Рис. 5.11: Распределение напряженности электрического поля при отражении плоской монохроматической волны от идеального проводника в 3, 14 и 40 моментах времени.

Из рис.5.11 видно, что поле не проникает внутрь идеального проводника, а практически полностью от него отражается.

Таким образом, методом конечных разностей проведено моделирование распространения электромагнитных волн в простейших случаях, связанных со взаимодействием излучения с различными средами. Результаты моделирования согласуются с теоретическими и эмпирическими представлениями о таком взаимодействии.

5.2.3 Процесс формирования $\chi^{(2)}$ -решеток в фотонном кристалле.

При взаимодействии оптических полей, имеющих отличный от нуля средний по времени $\langle E^3 \rangle$ с веществом, имеющим нелинейную кубическую восприимчивость, возникает множество физических эффектов. Примером поля с $\langle E^3 \rangle \neq 0$ служит двухчастотное световое поле $E_\omega + E_{2\omega}$, обладающее полярной асимметрией, полярная асимметрия состоит в том, что действие куба светового поля в данной точке пространства имеет преобладающее направление. На рис.5.12 показан результат сложения колебаний с равными амплитудами, и частотами, отличающимися в 2 раза. Как видно из рисунка 5.12, хотя среднее значение электрического поля равно нулю, из-за того, что не равен нулю его средний куб, оно имеет выделенное направление.

В соответствии с общепринятой моделью формирования $\chi^{(2)}$ -решеток, при взаимодействии излучения с неравным нулю средним кубом $\langle E^3 \rangle$ на среду с $\chi^{(2)}$ записывается решетка:

$$\chi^{(2)}(R) = \alpha \cdot E_{2\omega}(R) E_\omega^*(R) E_\omega^*(R), \quad (5.28)$$

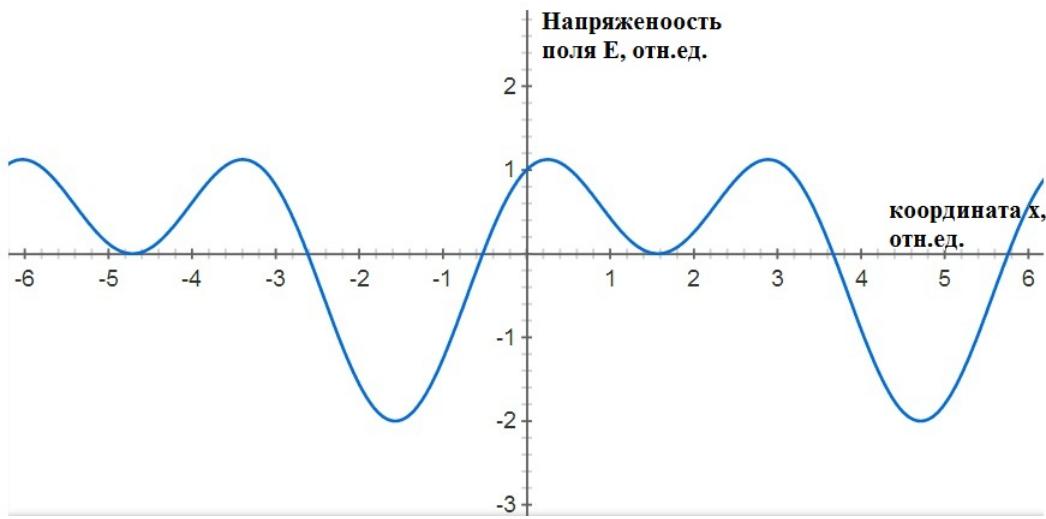


Рис. 5.12: сложение полей с равными амплитудами и частотами, отличающимися в 2 раза

Таким образом, посчитав напряженности первой и второй гармоник, мы можем определить распределение - нелинейности фотонного кристалла. Далее, задавая кристалл с известной нелинейностью второго порядка, мы найдем зависимость прошедшей энергии от частоты.

Для выполнения вычислений распределения нелинейности второго порядка методом конечных разностей необходимо:

1. Задать структуру с периодическим показателем преломления - одномерный фотонный кристалл, представленный на рис.5.13. Использовались стекло и воздух с показателями преломления $n_{\text{ст}} = 1,5$ и $n_{\text{возд}} = 1,0$. Размер стеклянных пластинок задавался равным $\lambda_0/6 = 0,177$ мкм, а расстояние между ними задавалось равным $\lambda_0/4 = 0,266$ мкм, где $\lambda_0/4 = 1,064$ мкм.
2. Поместить в среду источник плоских монохроматических волн с излучаемой длинной волны λ . В единицах измерения МЕЕР частота излучения равна $f = a/\lambda$, где a – параметр, определяющий размеры системы или период решетки.

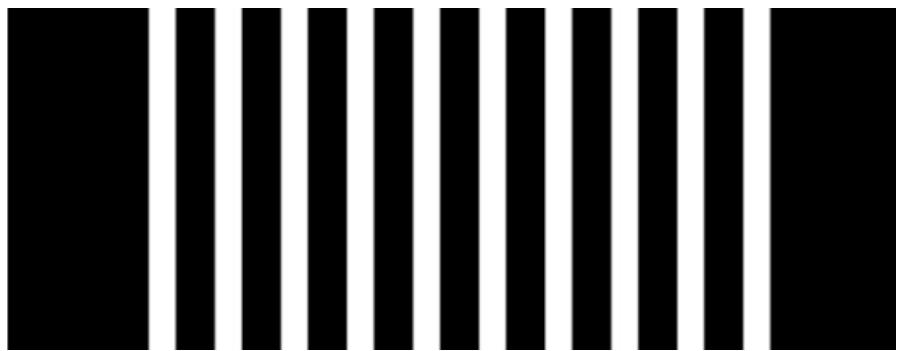


Рис. 5.13: Распределение показателя преломления в модельном одномерном фотонном кристалле. Белым изображен материал с $n=1,5$, черным изображена воздушная среда с $n=1,0$.

3. Запустить моделирование 531 моментов времени в единицах изменения МЕЕР для распространения двух электромагнитных волн с длинами λ и $\lambda/2$, отличающимися в 2 раза – первой и второй гармоники.
4. «Снимать» в каждый момент времени с «детекторов» программы значения полей первой и второй гармоники, после обработки которых вычислять результирующее распределение поля в среде, а также средний куб этого поля.

Был проведен ряд численных экспериментов по распространению двух волн с длинами волн, отличающимися в 2 раза, для описанной структуры одномерного фотонного кристалла и разных наборов длин волн. В качестве длин волн первой гармоники были рассмотрены все длины волн в диапазоне от 10 нм до 10 мкм с шагом 10 нм. Подробнее стоит рассмотреть 4 длины волны, на область которых приходится наиболее эффективная генерация второй гармоники. В качестве первой гармоники были выбраны длины волн $\lambda_1 = 1,206$ мкм, $\lambda_2 = 1,226$ мкм, $\lambda_3 = 1,246$ мкм, $\lambda_4 = 1,266$ мкм. На рисунке 5.14 представлено пространственное распределение интенсивности первой и второй

гармоники в одномерном фотонном кристалле для длин волн λ_3 и λ_4 и их вторых гармоник.

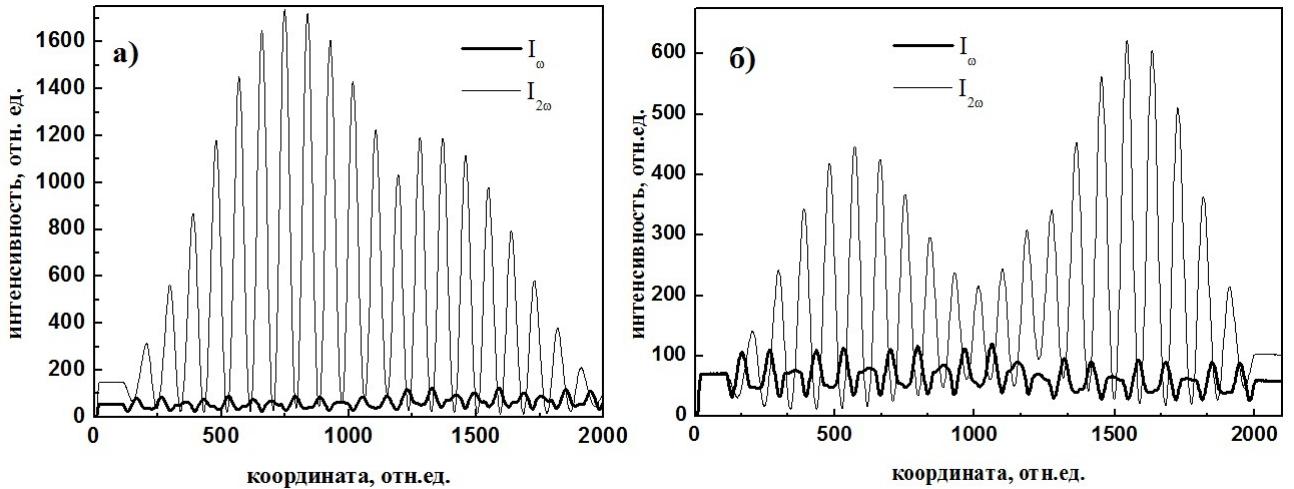


Рис. 5.14: Пространственное распределение интенсивности первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, длина волны: а) 1,246 мкм и 0,623 мкм б) 1,266 мкм и 0,633 мкм.

Из рисунка 5.14а) видно, что первая гармоника с длиной волны $\lambda_3 = 1,246$ мкм имеет значительные модуляции по амплитуде, максимум ее располагается в центре структуры, а минимумы – на ее краях. Из рисунка 5.14б) видно, что первая гармоника с длиной волны $\lambda_4 = 1,266$ мкм также имеет пространственное распределение с незначительными изменениями амплитуды, в то время как вторая гармоника имеет значительные модуляции по амплитуде, наблюдается два максимума в структуре, и спад интенсивности в ее центре и на краях.

Учитывая, что в процессе записи $\chi^{(2)}$ решетки, согласно выражению 5.28, участвует квадрат напряженности поля первой и напряженность второй гармоники, то для получения равномерного распределения значения наведенной $\chi^{(2)}$ нелинейности необходимо, чтобы пространственное распределение полей первой и второй гармоник было как можно более равномерным, а также среднее значение амплитуды интенсивности первой и напряженности поля второй гармоник должны быть максимальны.

Результаты представленные на рис.5.14, позволили вычислить поле $\langle E^3 \rangle$ и, в соответствии с выражением 5.28, и с учетом коэффициента $\alpha = 0,01$ – пространственное распределение $\chi^{(2)}$ в одномерном фотонном кристалле. Пример полученного распределения $\chi^{(2)}$ для длины волны $\lambda_2 = 1,226$ мкм и ее второй гармоники представлен на рис. 5.15. На

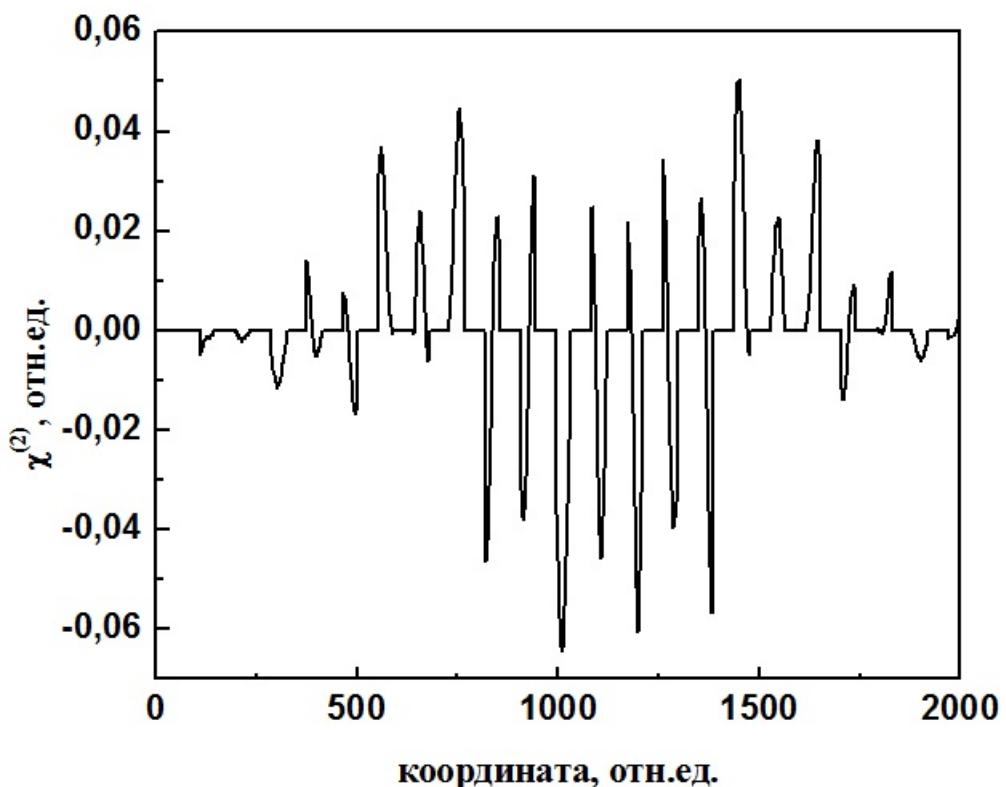


Рис. 5.15: Пространственное распределение $\chi^{(2)}$ в фотонном кристалле при записи $\chi^{(2)}$ решетки длинами волн $\lambda_2 = 1,226$ мкм и ее второй гармоникой.

рисунке 5.15 отражено то, что $\chi^{(2)}$ нелинейность в воздушных промежутках приравнена к нулю, так как коэффициент пропорциональности α для стекла и воздуха отличается на несколько порядков. Природа нелинейных сред такова, что при малых полях нелинейными считаются среды со статической $\chi^{(2)}$ нелинейностью. При увеличении полей и определен-

ной обработке материалов, как описано в настоящей работе, нелинейно-оптические свойства способны проявлять уже изотропные материалы и стекла, в которых наводится динамическая $\chi^{(2)}$ решетка. Используя теоретический подход Б.Я. Зельдовича нельзя утверждать, что $\chi^{(2)}$ нелинейность в воздухе не наводится вовсе, однако, можно смело утверждать, что там она меньше на несколько порядков по сравнению с наведенной $\chi^{(2)}$ нелинейностью в стекле из-за малой плотности самой среды и, как следствие, ничтожно малым разделением зарядов при воздействии на среду сколь угодно сильными полями.

5.2.4 Расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала

Полученное в предыдущем параграфе пространственное распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле использовалось для определения эффективности генерации второй гармоники в указанной структуре. При распространении пучка Гаусса с длиной волны первой гармоники в фотонной структуре с наведенной $\chi^{(2)}$ решеткой на выходе из структуры наблюдалось излучение не только на основной, но и на удвоенной частоте. На вход подавался гауссов пучок единичной мощности.

На рисунке 5.16 представлена зависимость мощности излучения на выходе из фотонной структуры от частоты для трех длин волн первой гармоники: $\lambda_1 = 1,206$ мкм, $\lambda_3 = 1,246$ мкм, $\lambda_4 = 1,266$ мкм. Как видно из рисунка 5.16, на выходе из структуры наблюдается излучение на удвоенной частоте, но гораздо меньшей мощности, чем мощность прошедшего излучения первой гармоники.

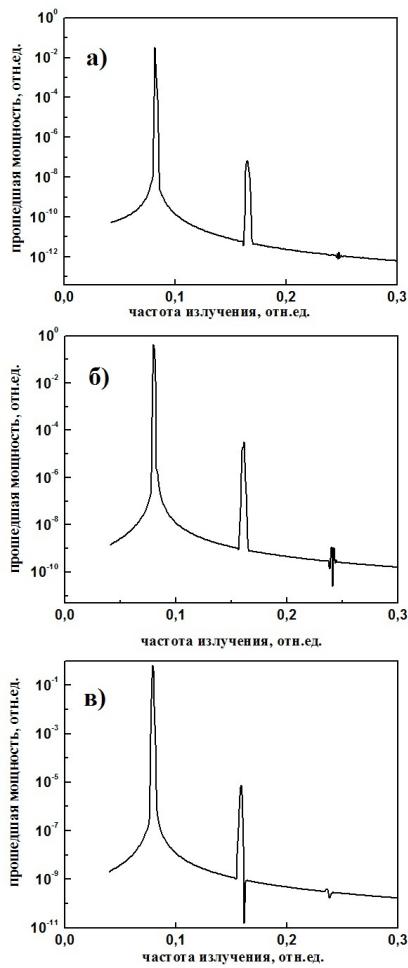


Рис. 5.16: Зависимость мощности излучения на выходе из фотонного кристалла от частоты. На входе в фотонный кристалл длина волны подаваемого пучка Гаусса: а) 1,206 мкм, б) 1,246 мкм, в) 1,266 мкм.

Коэффициент преобразования излучения во вторую гармонику η составил величину:

$$= 0,62 \cdot 10^{-7} \text{ для длины волны } \lambda_1 = 1,206 \text{ мкм}$$

$$= 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ для длины волны } \lambda_3 = 1,246 \text{ мкм}$$

$$= 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ для длины волны } \lambda_4 = 1,266 \text{ мкм}$$

При этом незначительные колебания мощности порядка 10^{-9} наблюдаются в частотной области, соответствующей третьим гармоникам излучения с указанными длинами волн.

Рассмотрим отдельно генерацию второй гармоники при облучении структуры гауссовым пучком с длиной волны $\lambda_2 = 1,226$ мкм. На ри-

сунке 5.17 представлена зависимость мощности излучения на выходе из фотонной структуры от частоты. Прошедшая мощность, как и в предыдущих случаях, нормирована на единицу подаваемой мощности. Из рисунка 5.17 видно, что кроме излучения на удвоенной частоте с эффективностью преобразования во вторую гармонику $\eta = 0,22 \cdot 10^{-2}$, наблюдается излучение на утроенной частоте с эффективностью преобразования в третью гармонику $\xi = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

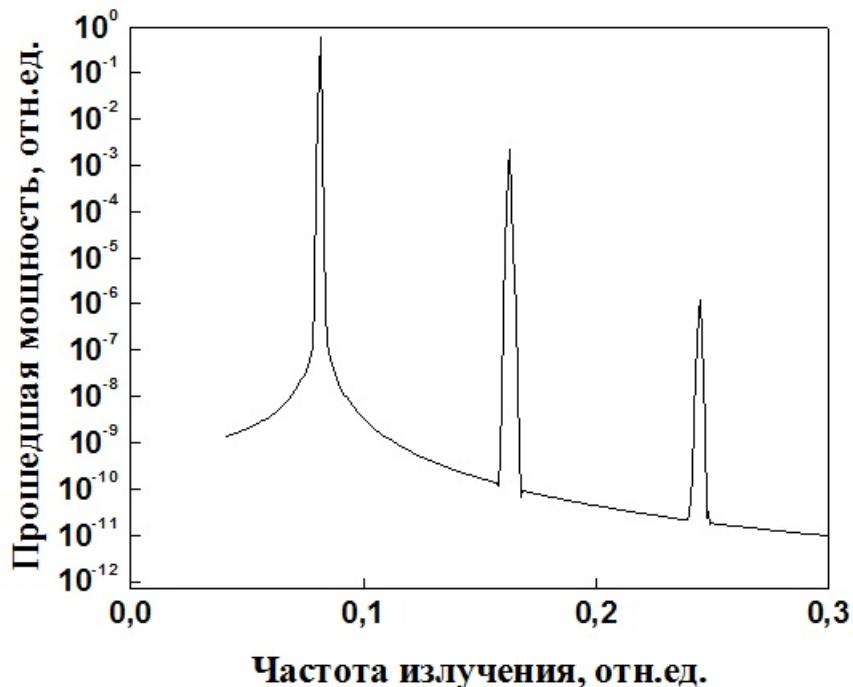


Рис. 5.17: зависимость мощности излучения на выходе из фотонного кристалла при облучении его длиной волны 1.226 мкм

5.3 Выводы к главе 5

Получен новый нанокомпозитный материал, состоящий из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана с объёмной концентрацией наночастиц около 38%. Полученный материал обладает требуемыми фотохимическими свойствами, характерными для исходного фоторезиста, низким уровнем рассеяния света и ориентировочным показателем преломления

1,97. Данные измерений свидетельствуют о том, что полученный нанокомпозитный материал может быть использован для синтеза трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Выполнено моделирование методом конечных разностей распространения электромагнитных волн в одномерном фотонном кристалле. С использованием этой модели нами могут быть получены распределения напряженностей электромагнитного излучения на произвольной частоте в объеме одномерного фотонного кристалла.

Выполнен расчет распределения наведенной при помощи эффекта оптического выпрямления $\chi^{(2)}$ -нелинейности.

Выполнено моделирование процесса генерации второй гармоники на наведенной таким образом $\chi^{(2)}$ -решетке и проведена оптимизация по длине волны излучения первой гармоники для эффективной генерации второй и последующих гармоник.

Продемонстрирована возможность за счет оптимизации условий записи решеток получить генерацию не только второй, но и третьей и четвертой гармоник в фотонном кристалле, изготовленном из центро-симметричной среды, такой как стекло.

Заключение

1. Проведена оптимизация 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;
- оптимизирована геометрия интерференции волн, позволяющая снизить порог контраста показателя преломления для возникновения запрещенной зоны в схеме синтеза при трехкратном экспонировании с 2,5 до 2,14.

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. Проведено исследование 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. Исследована зонная структура фотонного кристалла с симметрией решетки клатрата Si₃4, содержащего 34 узла в примитивной ячейке в диапазоне диэлектрической постоянной $\epsilon = 7\text{--}12$:

- 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 нанокомпозитный материал, состоящий из фотополиэтилена 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 центро-симметричного 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.

В заключение автор выражает благодарность научному консультанту проф. Кундиковой Натalie Dmitrievne, и своим соавторам Пихуле Денису Григорьевичу, Дьяченко Павлу Николаевичу, Герасимову Александру Михайловичу, Исакову Денису Сергеевичу, Зайцеву Константину Александровичу за помощь, сотрудничество и интерес к работе.

Литература

1. Pendry J. B. Negative refraction makes a perfect lens // Physical review letters. — 2000. — Vol. 85, no. 18. — P. 3966.
2. Pendry J. B., Schurig D., Smith D. R. Controlling electromagnetic fields // Science. — 2006. — Vol. 312, no. 5781. — P. 1780–1782.
3. Engheta N., Ziolkowski R. W. Metamaterials: physics and engineering explorations. — John Wiley & Sons, 2006.
4. A terahertz metamaterial with unnaturally high refractive index / Muhan Choi, Seung Hoon Lee, Yushin Kim et al. // Nature. — 2011. — Vol. 470, no. 7334. — P. 369–373.
5. Polymer nanocomposites with “ultralow” refractive index / Lorenz Zimmermann, Martin Weibel, Walter Caseri et al. // Polymers for Advanced Technologies. — 1993. — Vol. 4, no. 1. — P. 1–7.
6. Macroscopic invisibility cloaking of visible light / Xianzhong Chen, Yu Luo, Jingjing Zhang et al. // Nature Communications. — 2011. — Vol. 2. — P. 176.
7. Superprism phenomena in photonic crystals / Hideo Kosaka, Takayuki Kawashima, Akihisa Tomita et al. // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58, no. 16. — P. R10096.

8. Three-dimensional subwavelength imaging by a photonic-crystal flat lens using negative refraction at microwave frequencies / Zhaolin Lu, Janusz A Murakowski, Christopher A Schuetz et al. // Physical review letters. — 2005. — Vol. 95, no. 15. — P. 153901.
9. Super-resolution optical microscopy based on photonic crystal materials / Igor I Smolyaninov, Christopher C Davis, Jill Elliott et al. // Physical review B. — 2005. — Vol. 72, no. 8. — P. 085442.
10. Быков В. Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 62, № 2. — С. 505.
11. Photonic crystals: molding the flow of light / John D Joannopoulos, Steven G Johnson, Joshua N Winn, Robert D Meade. — Princeton university press, 2011.
12. Fleming J., Lin S.-Y. Three-dimensional photonic crystal with a stop band from 1.35 to 1.95 μm // Optics letters. — 1999. — Vol. 24, no. 1. — P. 49–51.
13. Alignment and stacking of semiconductor photonic bandgaps by wafer-fusion / Susumu Noda, Noritsugu Yamamoto, Masahiro Imada et al. // Journal of lightwave technology. — 1999. — Vol. 17, no. 11. — P. 1948.
14. Sun H.-B., Matsuo S., Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin // Applied Physics Letters. — 1999. — Vol. 74, no. 6. — P. 786–788.

15. Wijnhoven J. E., Vos W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania // *Science*. — 1998. — Vol. 281, no. 5378. — P. 802–804.
16. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres / Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak et al. // *Nature*. — 2000. — Vol. 405, no. 6785. — P. 437–440.
17. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Yurii A Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C Sturm, David J Norris // *Nature*. — 2001. — Vol. 414, no. 6861. — P. 289–293.
18. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography / M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison et al. // *Nature*. — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — P. 53–56.
19. Hutley M. C. Diffraction gratings // *Techniques of Physics*, London: Academic Press, 1982. — 1982. — Vol. 1.
20. Berger V., Gauthier-Lafaye O., Costard E. Photonic band gaps and holography // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82, no. 1. — P. 60–64.
21. Photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography / D.N. Sharp, M. Campbell, E.R. Dedman et al. // *Optical and quantum electronics*. — 2002. — Vol. 34, no. 1-3. — P. 3–12.
22. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations / Yu.V. Miklyaev, D.C. Meisel, A. Blanco

- et al. // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 82, no. 8. — P. 1284–1286.
23. Arie A., Voloch N. Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals // Laser & Photonics Reviews. — 2010. — Vol. 4, no. 3. — P. 355–373.
24. Sasaki Y., Ohmori Y. Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers // Applied Physics Letters. — 1981. — Vol. 39, no. 6. — P. 466–468.
25. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Physical review letters. — 1987. — Vol. 58, no. 20. — P. 2059.
26. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Physical review letters. — 1987. — Vol. 58, no. 23. — P. 2486.
27. Быков В. Динамическое состояние возбужденного атома, расположенного в периодической структуре // Доклады Академии наук СССР / Изд-во Академии наук СССР. — Т. 205. — 1972. — С. 60.
28. Быков В. Спонтанное излучение в среде с полосным спектром // Квантовая электроника. — 1974. — Т. 1, № 7-12. — С. 1557.
29. Ho K., Chan C., Soukoulis C. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures // Physical Review Letters. — 1990. — Vol. 65, no. 25. — P. 3152.
30. Near-infrared yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon / A Chelnokov, K Wang, S Rowson

et al. // Applied Physics Letters. — 2000. — Vol. 77, no. 19. — P. 2943–2945.

31. Sözüer H., Haus J., Inguva R. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method // Physical Review B. — 1992. — Vol. 45, no. 24. — P. 13962.
32. Физические величины / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. // Справочник. М.: Энергоатомиздат. — 1991. — Т. 1232. — С. 12.
33. Yablonovitch E., Gmitter T., Leung K. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // Physical review letters. — 1991. — Vol. 67, no. 17. — P. 2295.
34. Chan T. Y., Toader O., John S. Photonic band-gap formation by optical-phase-mask lithography // Physical Review E. — 2006. — Vol. 73, no. 4. — P. 046610.
35. Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures / Chaitanya K Ullal, Martin Maldovan, Edwin L Thomas et al. // Applied physics letters. — 2004. — Vol. 84, no. 26. — P. 5434–5436.
36. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / Dan Shechtman, Ilan Blech, Denis Gratias, John W Cahn // Physical Review Letters. — 1984. — Vol. 53, no. 20. — P. 1951.
37. Janot C. Quasicrystals. — Springer, 1994.

38. Li F., Wang L. Analytical formulation of icosahedral quasi-crystal structures // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1988. — Vol. 21, no. 3. — P. 495.
39. Duneau M., Audier M. Quasiperiodic packings of fibres with icosahedral symmetry // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 1999. — Vol. 55, no. 4. — P. 746–754.
40. Experimental measurement of the photonic properties of icosahedral quasicrystals / Weining Man, Mischa Megens, Paul J Steinhardt, Paul M Chaikin // Nature. — 2005. — Vol. 436, no. 7053. — P. 993–996.
41. Three-dimensional silicon inverse photonic quasicrystals for infrared wavelengths / Alexandra Ledermann, Ludovico Cademartiri, Martin Hermatschweiler et al. // Nature materials. — 2006. — Vol. 5, no. 12. — P. 942–945.
42. Garcia-Adeva A. J. Band structure of photonic crystals with the symmetry of a pyrochlore lattice // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, no. 7. — P. 073107.
43. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina / Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh et al. // Applied Physics Letters. — 1997. — Vol. 71, no. 19. — P. 2770–2772.
44. Silicon-based photonic crystals / Albert Birner, Ralf B Wehrspohn, Ulrich M Gösele, Kurt Busch // Advanced Materials. — 2001. — Vol. 13, no. 6. — P. 377–388.

45. Chan Y., Chan C., Liu Z. Photonic band gaps in two dimensional photonic quasicrystals // Physical Review Letters. — 1998. — Vol. 80, no. 5. — P. 956.
46. Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals / ME Zoorob, MDB Charlton, GJ Parker et al. // Nature. — 2000. — Vol. 404, no. 6779. — P. 740–743.
47. Photonic band gaps in quasicrystal-related approximant structures / K Wang, S David, A Chelnokov, JM Lourtioz // Journal of Modern Optics. — 2003. — Vol. 50, no. 13. — P. 2095–2105.
48. Pham D., Gault R. A comparison of rapid prototyping technologies // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 1998. — Vol. 38, no. 10-11. — P. 1257–1287.
49. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a cad model / Emanuel Sachs, M Cima, P Williams et al. // Journal of Manufacturing Science and Engineering. — 1992. — Vol. 114, no. 4. — P. 481–488.
50. Griffith M. L., Halloran J. W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography // Journal of the American Ceramic Society. — 1996. — Vol. 79, no. 10. — P. 2601–2608.
51. Vaezi M., Seitz H., Yang S. A review on 3d micro-additive manufacturing technologies // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2013. — Vol. 67, no. 5-8. — P. 1721–1754.
52. Jacobs P. F. Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography. — Society of Manufacturing Engineers, 1992.

53. A digital micro-mirror device-based system for the microfabrication of complex, spatially patterned tissue engineering scaffolds / Yi Lu, Gazell Mapili, Gerry Suhali et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part A. — 2006. — Vol. 77, no. 2. — P. 396–405.
54. Maruo S., Ikuta K. Submicron stereolithography for the production of freely movable mechanisms by using single-photon polymerization // Sensors and Actuators A: Physical. — 2002. — Vol. 100, no. 1. — P. 70–76.
55. Fabrication of three-dimensional periodic microstructures by means of two-photon polymerization / RA Borisov, GN Dorokina, NI Koroteev et al. // Applied Physics B: Lasers and Optics. — 1998. — Vol. 67, no. 6. — P. 765–767.
56. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization // Optics letters. — 1997. — Vol. 22, no. 2. — P. 132–134.
57. Sun H.-B., Kawata S. Two-photon photopolymerization and 3d lithographic microfabrication // NMR• 3D Analysis• Photopolymerization. — Springer, 2004. — P. 169–273.
58. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication / Brian H Cumpston, Sundaravel P Ananthavel, Stephen Barlow et al. // Nature. — 1999. — Vol. 398, no. 6722. — P. 51–54.
59. Park S.-H., Yang D.-Y., Lee K.-S. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices // Laser & Photonics Reviews. — 2009. — Vol. 3, no. 1-2. — P. 1–11.

60. Sensitive measurement of absolute two-photon absorption cross sections / P Sengupta, J Balaji, Subhashish Banerjee et al. // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — Vol. 112, no. 21. — P. 9201–9205.
61. Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication / Hong-Bo Sun, Kenji Takada, Moon-Soo Kim et al. // Applied physics letters. — 2003. — Vol. 83, no. 6. — P. 1104–1106.
62. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization / Tommaso Baldacchini, Christopher N LaFratta, Richard A Farrer et al. // Journal of Applied Physics. — 2004. — Vol. 95, no. 11. — P. 6072–6076.
63. Del Campo A., Greiner C. Su-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3d submicron lithography // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2007. — Vol. 17, no. 6. — P. R81.
64. Farsari M., Vamvakaki M., Chichkov B. N. Multiphoton polymerization of hybrid materials // Journal of Optics. — 2010. — Vol. 12, no. 12. — P. 124001.
65. Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of zr-based hybrid photosensitive materials / Aleksandr Ovsianikov, Xiao Shizhou, Maria Farsari et al. // Optics express. — 2009. — Vol. 17, no. 4. — P. 2143–2148.
66. Femtosecond two-photon stereo-lithography / M Miwa, S Juodkazis, T Kawakami et al. // Applied Physics A. — 2001. — Vol. 73, no. 5. — P. 561–566.
67. Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for sub-diffraction photolithography / Timothy F Scott, Benjamin A Kowalski,

- Amy C Sullivan et al. // *Science*. — 2009. — Vol. 324, no. 5929. — P. 913–917.
68. Fischer J., Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [invited] // *Optical Materials Express*. — 2011. — Vol. 1, no. 4. — P. 614–624.
69. One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption / Stéphane Klein, Alberto Barsella, Hervé Leblond et al. // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, no. 21. — P. 211118.
70. New route to three-dimensional photonic bandgap materials: Silicon double inversion of polymer templates / Nicolas Tétreault, Georg von Freymann, Markus Deubel et al. // *Advanced Materials*. — 2006. — Vol. 18, no. 4. — P. 457–460.
71. Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanoforming, and plastic moulding (liga process) / EoWo Becker, Wo Ehrfeld, Po Hagmann et al. // *Microelectronic engineering*. — 1986. — Vol. 4, no. 1. — P. 35–56.
72. Morales A. M., Zhang Z. J., Chinn D. Fabrication of ceramic microstructures from polymer compositions containing ceramic nanoparticles. — 2001. — jun 12. — US Patent 6,245,849.
73. Provin C., Monneret S. Complex ceramic-polymer composite microparts made by microstereolithography // *Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on*. — 2002. — Vol. 25, no. 1. — P. 59–63.

74. Bertsch A., Jiguet S., Renaud P. Microfabrication of ceramic components by microstereolithography // Journal of micromechanics and microengineering. — 2004. — Vol. 14, no. 2. — P. 197.
75. Refractive index control and rayleigh scattering properties of transparent tio₂ nanohybrid polymer / Hendry I Elim, Bin Cai, Yu Kurata et al. // The Journal of Physical Chemistry B. — 2009. — Vol. 113, no. 30. — P. 10143–10148.
76. Refractive index engineering of nano-polymer composites / Nobuyuki Kambe, Sujeet Kumar, Shiv Chiruvolu et al. // MRS Proceedings / Cambridge Univ Press. — Vol. 676. — 2002. — P. Y8–22.
77. Beaulieu M. R., Hendricks N. R., Watkins J. J. Large-area printing of optical gratings and 3d photonic crystals using solution-processable nanoparticle/polymer composites // ACS Photonics. — 2014. — Vol. 1, no. 9. — P. 799–805.
78. Sol-gel organic-inorganic composites for 3-d holographic lithography of photonic crystals with submicron periodicity / Kalaichelvi Saravananuttu, Christopher F Blanford, David N Sharp et al. // Chemistry of materials. — 2003. — Vol. 15, no. 12. — P. 2301–2304.
79. Soljačić M., Joannopoulos J. D. Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals // Nature materials. — 2004. — Vol. 3, no. 4. — P. 211–219.
80. Slusher R. E., Eggleton B. J. Nonlinear photonic crystals. — Springer, 2003. — Vol. 10.

81. Li J.-J., Li Z.-Y., Zhang D.-Z. Second harmonic generation in one-dimensional nonlinear photonic crystals solved by the transfer matrix method // Physical Review E. — 2007. — Vol. 75, no. 5. — P. 056606.
82. Yuan J., Yang J. Computational design for efficient second-harmonic generation in nonlinear photonic crystals // JOSA B. — 2013. — Vol. 30, no. 1. — P. 205–210.
83. Martorell J., Vilaseca R., Corbalan R. Second harmonic generation in a photonic crystal // Applied physics letters. — 1997. — Vol. 70, no. 6. — P. 702–704.
84. Second harmonic generation in photonic crystal cavities in (111)-oriented gaas / Sonia Buckley, Marina Radulaski, Klaus Biermann, Jelena Vučković // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 103, no. 21. — P. 211117.
85. Second harmonic generation in free-standing lithium niobate photonic crystal l3 cavity / Séverine Diziain, Reinhard Geiss, Matthias Zilk et al. // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 103, no. 5. — P. 051117.
86. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics / PD Maker, RW Terhune, M Nisenoff, CM Savage // Physical Review Letters. — 1962. — Vol. 8, no. 1. — P. 21.
87. Eckardt R., Reintjes J. Phase matching limitations of high efficiency second harmonic generation // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 1984. — Vol. 20, no. 10. — P. 1178–1187.

88. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric / JA Armstrong, N Bloembergen, J Ducuing, PS Pershan // Physical Review. — 1962. — Vol. 127, no. 6. — P. 1918.
89. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances / Martin M Fejer, GA Magel, Dieter H Jundt, Robert L Byer // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 1992. — Vol. 28, no. 11. — P. 2631–2654.
90. Diffusion-bonded stacked gaas for quasiphase-matched second-harmonic generation of a carbon dioxide laser / L Gordon, GL Woods, RC Eckardt et al. // Electronics Letters. — 1993. — Vol. 29, no. 22. — P. 1942–1944.
91. Growth of alternating; $100\bar{\ell}$; $111\bar{\ell}$ -oriented ii-vi regions for quasi-phase-matched nonlinear optical devices on gaas substrates / MJ Angell, RM Emerson, JL Hoyt et al. // Applied physics letters. — 1994. — Vol. 64, no. 23. — P. 3107–3109.
92. Hexagonally poled lithium niobate: a two-dimensional nonlinear photonic crystal / NGR Broderick, GW Ross, HL Offerhaus et al. // Physical review letters. — 2000. — Vol. 84, no. 19. — P. 4345.
93. Conical second harmonic generation in a two-dimensional χ (2) photonic crystal: A hexagonally poled LiTaO_3 crystal / P Xu, SH Ji, SN Zhu et al. // Physical review letters. — 2004. — Vol. 93, no. 13. — P. 133904.
94. Berger V. Nonlinear photonic crystals // Physical review letters. — 1998. — Vol. 81, no. 19. — P. 4136.

95. Ohmori Y., Sasaki Y. Two-wave sum-frequency light generation in optical fibers // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 1982. — Vol. 18, no. 4. — P. 758–762.
96. Österberg U., Margulis W. Dye laser pumped by nd: Yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber // Optics letters. — 1986. — Vol. 11, no. 8. — P. 516–518.
97. Баранова Н., Зельдович Б. Расширение голограммии на многочастотные поля // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, № 12. — С. 562–565.
98. Stolen R., Tom H. Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers // Optics letters. — 1987. — Vol. 12, no. 8. — P. 585–587.
99. Preparation of long-coherence-length second-harmonic-generating optical fibers by using mode-locked pulses / HWK Tom, RH Stolen, GD Aumiller, W Pleibel // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 6. — P. 512–514.
100. Ouellette F. Polarization-dependent and intensity-dependent phase mismatch of second-harmonic generation in optical fibers // Optics letters. — 1989. — Vol. 14, no. 17. — P. 964–966.
101. Infrared erasure of self-organized χ (2) gratings in high germania content optical fibers / Yoshinori Hibino, Victor Mizrahi, George I Stegeman, Shoichi Sudo // Applied Physics Letters. — 1990. — Vol. 57, no. 7. — P. 656–658.
102. Erasure in frequency-doubling fibers by temperature and by ultraviolet-light treatment / ICS Carvalho, PMP Gouvea, W Mar-

gulis et al. // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America. — 1991. — P. JTxA3.

103. Ouellette F., Hill K. O., Johnson D. C. Enhancement of second-harmonic generation in optical fibers by a hydrogen and heat treatment // Applied Physics Letters. — 1989. — Vol. 54, no. 12. — P. 1086–1088.
104. Petraccek J., Chmela P. Optimization of second-harmonic generation at a periodical χ^2 grating with regard to detuning and kerr nonlinearity // Optics communications. — 1993. — Vol. 97, no. 1. — P. 100–104.
105. Test of a model of efficient second-harmonic generation in glass optical fibers / Victor Mizrahi, U Österberg, John E Sipe, George I Stegeman // Optics letters. — 1988. — Vol. 13, no. 4. — P. 279–281.
106. Jaswani S., Sen P., Mehta H. Second harmonic generation in step index optical fibres // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. — 1996. — Vol. 5, no. 1. — P. 71.
107. Дианов Е. М., Казанский П. Г., Степанов Д. Ю. К вопросу о фотоподвигательной генерации в оптических волокнах // Квантовая электроника. — 1989. — Т. 16, № 5. — С. 887–888.
108. Photovoltaic mechanism of photoinduced second-harmonic generation in optical fibers / EM Dianov, PG Kazansky, D Yu Stepanov, VB Sulimov // Paper MJ1, Topical Meeting on Integrated Photonics Research, Hilton Head, South Carolina, USA. — 1990. — P. 498–499.

109. Dianov E., Kazansky P., Stepanov D. Photovoltaic model of photoinduced second-harmonic generation in optical fibres // Soviet lightwave communications. — 1991. — Vol. 1, no. 3. — P. 247–253.
110. Дианов Е. М., Казанский П. Г., Степанов Д. Ю. Механизм возникновения эффективной фотоиндуцированной гвг в волоконных световодах // Квантовая электроника. — 1990. — Т. 17, № 7. — С. 926–927.
111. Энтин М. Теория когерентного фотогальванического эффекта // Физика и техника полупроводников. — 1989. — Т. 23, № 6. — С. 1066–1069.
112. Баскин Э., Энтин М. Когерентный фотогальванический эффект, обусловленный квантовыми поправками // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 48, № 10. — С. 554–556.
113. Фотоиндуцированная генерация второй гармоники в γ -облученных волоконных световодах / ЕВ Анойкин, ЕМ Дианов, ПГ Казанский и др. // Письма в ЖТФ. — 1989. — Т. 15, № 23. — С. 78–81.
114. Photoinduced second-harmonic generation in gamma-ray-irradiated optical fibers / EV Anoikin, EM Dianov, PG Kazansky, D Yu Stepanov // Optics letters. — 1990. — Vol. 15, no. 15. — P. 834–835.
115. Weinberger D., Kamal A. Microstructural studies of fibers conditioned for second-harmonic generation // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America. — 1991. — P. JTdB1.
116. Chmela P. Preparation of optical fibers for effective second-harmonic generation by the poling technique // Optics letters. — 1991. — Vol. 16, no. 7. — P. 443–445.

117. Observation of resonant enhancement of photoinduced second-harmonic generation in tm-doped aluminosilicate glass fibers / Denise M Krol, David J Digiovanni, William Pleibel, Roger H Stolen // Optics letters.— 1993.— Vol. 18, no. 15.— P. 1220–1222.
118. Lawandy N., Selker M. Observation of seeded second harmonic generation in bulk germanosilicate fiber preforms // Optics Communications.— 1990.— Vol. 77, no. 4.— P. 339–342.
119. Зельдович Б., Капицкий Ю., Чуриков В. Наведенные χ^2 -решетки в стеклах // Письма в ЖЭТФ.— 1991.— Т. 17, № 3.— С. 77–79.
120. Churikov V., Kapitzky Y. et al. χ (2) gratings in bulk glasses // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America.— 1991.— P. JTdB4.
121. Photo-induced second-harmonic generation: observation of charge separation from the photovoltaic effect / EM Dianov, PG Kazansky, DS Starodubov et al. // Quantum Electronics and Laser Science Conference / Optical Society of America.— 1992.— P. JTxA5.
122. Nagano Y., Kyung J. H., Lawandy N. Compositional dependence of optically encoded second-harmonic generation in pure binary lead-silicate and ternary barium borosilicate glasses // Optics letters.— 1995.— Vol. 20, no. 21.— P. 2180–2182.
123. All-optical poling of a chalcohalogenide glass / E Lopez-Lago, V Couderc, L Griscom et al. // Optical Materials.— 2001.— Vol. 16, no. 4.— P. 413–416.

124. Isbi Y., Sternklar S., Granot E. Optical nonlinearity in gamma-ray-irradiated lead-silicate glass // JOSA B. — 2003. — Vol. 20, no. 1. — P. 45–48.
125. Photoinduced second harmonic generation studies on tris(thiourea)copper perchlorate / V Krishnakumar, S Kalyanaraman, M Piasecki et al. // Journal of Raman Spectroscopy. — 2008. — Vol. 39, no. 10. — P. 1450–1454.
126. Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium / Jérémie Butet, Julien Duboisset, Guillaume Bachelier et al. // Nano letters. — 2010. — Vol. 10, no. 5. — P. 1717–1721.
127. Mizrahi V., Hibino Y., Stegeman G. Polarization study of photoinduced second-harmonic generation in glass optical fibers // Optics Communications. — 1990. — Vol. 78, no. 3. — P. 283–288.
128. Kaliteevski M., Brand S., Abram R.A. e. a. Two-dimensional penrose-tiled photonic quasicrystals: from diffraction pattern to band structure // Nanotechnology. — 2000. — Vol. 11, no. 5. — P. 274–280.
129. Gauthier R., Ivanov A. Production of quasi-crystal template patterns using a dual beam multiple exposure technique // Optics Express. — 2004. — Vol. 12, no. 6. — P. 990–996.
130. Johnson S., Joannopoulos J. Block-iterative frequency-domain methods for maxwell's equations in a planewave basis // Optics Express. — 2001. — Vol. 8, no. 3. — P. 173–190.

131. Resonant add-drop filter based on a photonic quasicrystal / J. Romero-Vivas, D.N. Chigrin, A.V. Lavrinenko, C.M. Sotomayor // Optics Express. — 2005. — Vol. 13, no. 7. — P. 826–832.
132. Sharp D. N., Turberfield A. J., Denning R. G. Diamond lattice with holographic lithography // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68, no. 1. — P. 205102–6.
133. Wide-band-gap si in open fourfold-coordinated clathrate structure / G.B. Adams, M. O’Keeffe, A.A. Demkov, et al. // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49, no. 1. — P. 8048–8054.
134. Blase X. Quasiparticle band structure and screening in silicon and carbon clathrates // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67, no. 1. — P. 035211–0352116.
135. Bush K., John S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // Phys. Rev. E. — 1998. — Vol. 58, no. 1. — P. 3896–3911.
136. Meier M., Mekis A. and D. A., et al. Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74, no. 1. — P. 7–15.
137. Gajic R., Meisels R., Kuchar F. All-angle left-handed negative refraction in kagome and honeycomb lattice photonic crystals // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73, no. 1. — P. 165310–165316.
138. All-angle left-handed negative refraction in kagome and honeycomb lattice photonic crystals / Z. Feng, X. Zhang, Y. Wang, et al. // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94, no. 1. — P. 247402–247410.

139. Dmitrienko V., Kléman M. Icosahedral order and disorder in semiconductors // Philosophical magazine letters. — 1999. — Vol. 79, no. 6. — P. 359–367.
140. Dmitrienko V., Kleman M., Mauri F. Quasicrystal-related phases in tetrahedral semiconductors: Structure, disorder, and ab initio calculations // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 13. — P. 9383.
141. Threedimensional silicon inverse photonic quasicrystals for infrared wavelengths / A. Lidermann, L. Cademartiri, M. Hermatschweiler, et al. // Nature Mater. — 2006. — Vol. 5, no. 1. — P. 942–950.