

УДК 541.147 : 541.65 : 535.421

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ И ЗОННОЙ СТРУКТУР*

Е. Ф. Пен¹, И. Г. Шаталов¹, В. В. Шелковников²

¹ Учреждение Российской академии наук
Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: pen@iae.nsk.su

² Учреждение Российской академии наук
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

Представлены результаты экспериментальных исследований и моделирования голографических фотонных кристаллов (ФК) с дефектами пространственной и зонной структур, а также квазикристаллов. Для изготовления ФК использованы толстослойные фотополимерные материалы с гибридной матрицей, формируемой с помощью золь-гель технологии. Предложен и реализован метод получения делокализованных дефектов. Создана программа компьютерного моделирования пространственной структуры ФК, позволяющая наглядно представить вид синтезируемого кристалла и ожидаемые спектральные характеристики.

Ключевые слова: голографическая литография, фотополимеры, фотонные кристаллы, зонная структура, моделирование.

Введение. Среди известных методов получения фотонных кристаллов (ФК) в последнее время активно развивается голографическая литография, основанная на многолучевой интерференции света в толстом слое регистрирующей среды и позволяющая изготавливать бездефектные шаблоны ФК больших размеров с различным типом кристаллической решётки (объёмно центрированной, гранецентрированной и др.) за счёт изменения конфигурации записывающих пучков [1].

Для изготовления голографических ФК необходимы регистрирующие среды большой толщины с определёнными параметрами жёсткости и диэлектрического контраста. В качестве таких сред могут быть использованы толстослойные голографические фотополимерные материалы (ГФПМ) с гибридной матрицей, формируемой с помощью золь-гель технологии [2].

Существенной проблемой голографической литографии является трудность формирования ФК с определёнными дефектами структуры, что необходимо для получения функциональных свойств, применяемых, например, в сенсорах [3]. Известные методы формирования в ФК точечных, линейных или планарных дефектов [4], использующие локальную двухфотонную полимеризацию и многократное прецизионное повторение сложных технологических операций, требуют больших аппаратных ресурсов и затрат времени. Поэтому разработка альтернативных методов получения голографических ФК с дефектами структуры является актуальной задачей.

*Работа выполнена при поддержке Президиума Сибирского отделения РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 71).

В последнее время значительно возрос интерес к фотонным квазикристаллам, обладающим дальним апериодическим порядком и вращательной симметрией, в силу чего их зонная структура становится более изотропной и может быть удобной для достижения полной запрещённой зоны по сравнению с обычными фотонными кристаллами [5]. Адекватным методом изготовления таких квазикристаллов является голографическая литография [6].

Практическая реализация метода голографической литографии сопряжена с необходимостью предварительного компьютерного моделирования пространственной структуры ФК, позволяющего наглядно представить вид синтезируемого кристалла и ожидаемые спектральные характеристики, а также наиболее удобную конфигурацию записывающих пучков. Данный подход применяется широко [7], однако свободно распространяемого готового продукта такого моделирования нет.

С учётом вышеизложенного целью представленной работы является развитие технологии голографической литографии путём создания новых материалов для изготовления голографических ФК, экспериментальной разработки новых методов получения ФК с определёнными дефектами пространственной и зонной структур, создания специальных программ моделирования таких структур голографических ФК.

Материалы для получения голографических фотонных кристаллов. При изготовлении голографических ФК обычно применяются фоторезисты типа SU-8, имеющие малую толщину регистрирующего слоя (~10 мкм) и максимум чувствительности в УФ-области, что ограничивает их практическое использование [8]. Другой проблемой этих материалов является вымывание неполимеризованных участков фоторезиста после записи, приводящее к искажению начальной структуры ФК. В связи с этим необходимы толстослойные материалы, чувствительные в видимой области спектра и обладающие малой усадкой, чего можно достичь путём использования толстослойных ГФПМ с гибридными органически-неорганическими матрицами [2]. Неорганическая матрица образуется при гидролизе предшественника золь-гель синтеза тетраэтоксисилана (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и триэтоксисилильной части сополимера и конденсации продуктов гидролиза с образованием кремний-оксидных кластерных наночастиц. Подход к получению ГФПМ с гибридными матрицами включает: 1) синтез органически-неорганического сополимера; 2) проведение реакции золь-гель синтеза сополимера с предзольем винилтриэтоксисилана (ТЭВС) и образование конденсирующегося кремний-оксидного золя с органическими полимерными блоками; 3) введение в вязкую массу, полученную в результате золь-гель синтеза, компонентов ГФПМ и формирование твёрдого блока ГФПМ в гибридной золь-гель матрице. Упрощённая схема этой технологии показана на рис. 1.

Для изготовления гибридного материала синтезированы сополимер N-винилпирролидона (ВП) и ТЭВС при эквимольном соотношении исходных мономеров ВП—ТЭВС. При получении неорганической золь-компоненты фотослоя готовили композицию в следующем объёмном соотношении: ТЭОС : EtOH : H_2O : HCl (1 : 1 : 0,25 : 0,025). Её добавляли к раствору сополимера ВП—ТЭВС в этаноле. После выдерживания композиции до начала за-

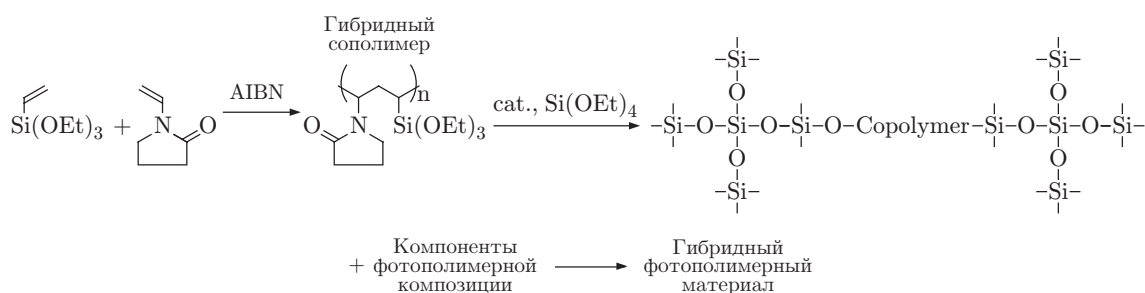


Рис. 1. Схема технологии получения гибридного фотополимерного материала

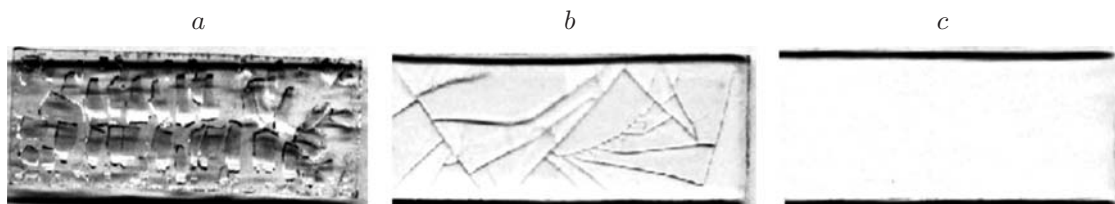


Рис. 2. Вид поверхности образцов толстых гибридных золь-гель плёнок при объёмном соотношении предзоль ТЭОС : сополимер ВП—ТЭВС: *a* — 1 : 0,5, *b* — 1 : 2, *c* — 1 : 3

густения она наносилась на стеклянную подложку для формирования толстой (0,5–1,0 мм) твёрдой золь-гель плёнки. Устойчивость полученной плёнки к растрескиванию зависела от соотношения предзоль : сополимер ВП—ТЭВС. Снимки образцов плёнок после их отверждения и выдержки в течение суток при различном соотношении предзоль : сополимер ВП—ТЭВС приведены на рис. 2.

Видно, что плёнка не разрушается при соотношении предзоль : сополимер ВП—ТЭВС около 1 : 3. Гибридную композицию вместе с фотополимерными компонентами наносили на стеклянную пластинку и выдерживали в закрытом боксе в течение суток для отверждения. В результате были получены образцы гибридного органически-неорганического ГФПМ в виде плёнки толщиной от 0,4 до 1,0 мм, которые использовались при создании экспериментальных образцов двумерных ФК [9].

Многие важные свойства ФК могут быть изучены на примере одномерных ФК, к которым относятся и объёмные фазовые отражательные голограммы. Подобные одномерные ФК изготовлены нами с помощью фотополимерных материалов с гибридной и органической матрицами. Запись проводилась с помощью Ag^+ -лазера по схеме с двумя контрнаправленными пучками на длине волны излучения 529 нм с энергией записи $\approx 50 \text{ мДж/см}^2$. Тестирование полученных ФК осуществлялось путём измерения их спектра пропускания с использованием цифрового спектрофотометра. Спектр пропускания центральной стоп-зоны, когда зондирующий пучок падает по нормали к поверхности ФК толщиной 100 мкм, показан на рис. 3. Хорошо видны границы зоны, ширина которой $\sim 20 \text{ нм}$, а остаточное пропускание составляет менее 1 %, что является рекордным значением для голографических ФК такого типа.

Зонная структура исследуемого одномерного ФК в виде зависимости частоты $\omega(2\pi c/a)$ от волнового числа $k(2\pi/a)$ изображена на рис. 4. Серым цветом обозначена энергетическая щель, соответствующая стоп-зоне. В расчётах, проведённых в [10], учтено, что

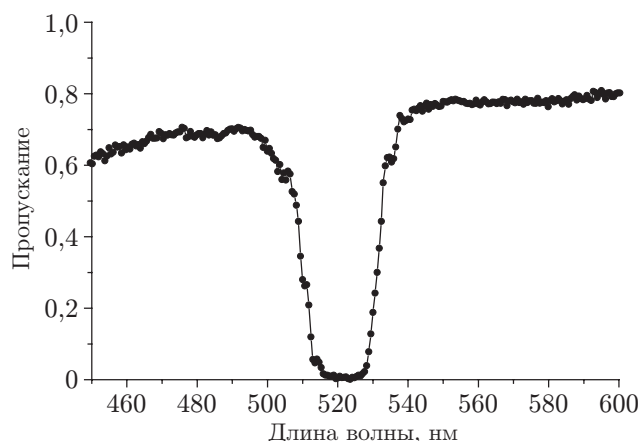


Рис. 3. Спектр пропускания одномерного ФК

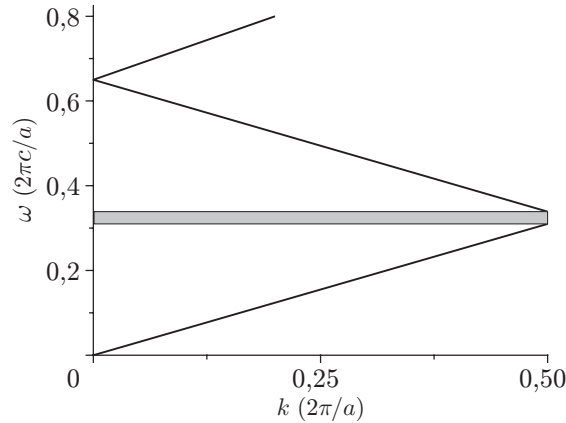


Рис. 4. Зависимость $\omega(k)$ одномерного ФК

$a = 177$ нм — период ФК; $n_{\min} = 1,50$ и $n_{\max} = 1,59$ — минимальное и максимальное значения показателя преломления периодической структуры; c — скорость света. Согласно вычислениям ширина указанной щели $\Delta\omega/\omega = 2,9\%$.

Методы формирования дефектов в голографических фотонных кристаллах. Известны методы прямого внедрения в структуру ФК дефектов путём локальной полимеризации или нарушения (разрушения) шаблона, а также формирования дефектного слоя между последовательно расположенными бездефектными периодическими структурами [11]. На рис. 5 приведён спектр пропускания такого ФК. Расчёт проводился методом характеристических матриц в предположении, что дефектный слой диэлектрика толщиной $d = 690$ нм с показателем преломления $n_d = 1,315$ расположен между двумя одинаковыми бездефектными структурами чередующихся слоёв a и b диэлектриков толщиной 188 нм с показателями преломления $n_a = 1,315$ и $n_b = 1,430$, а количество пар слоёв $N = 15$. Как видно из рисунка, локальный дефект проявляется в виде узкой щели с высоким пропусканием в стоп-зоне ФК.

В данной работе предложена и экспериментально реализована возможность формирования голографических ФК с делокализованной структурой дефекта, обладающих спектральной характеристикой, свойственной ФК с локализованным дефектом. Поскольку ФК с однородной стоп-зоной (см. рис. 3) представляет собой регулярную структуру с одним пе-

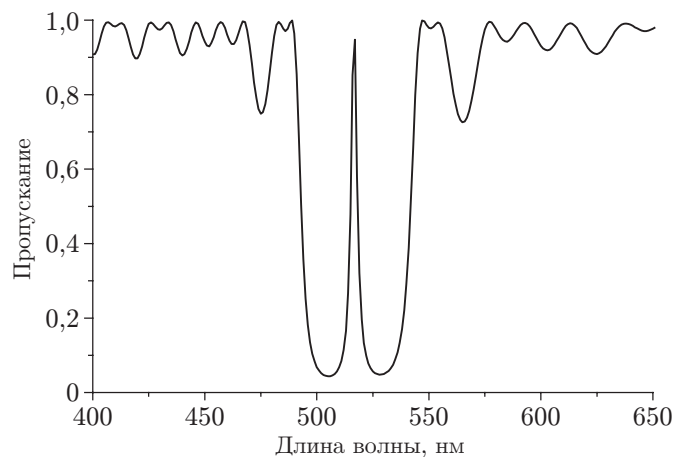


Рис. 5. Расчётный спектр пропускания ФК в виде сложной многослойной структуры, содержащей дефектный слой между двумя бездефектными периодическими структурами

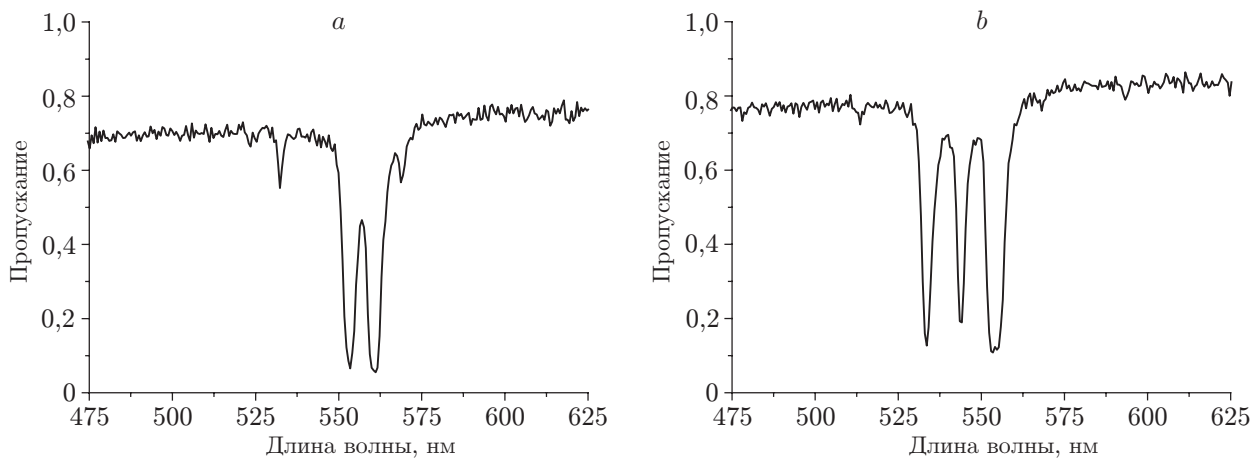


Рис. 6. Спектр пропускания голографического ФК: с двумя (а) и тремя (б) наложенными решётками

риодом, то ФК с более сложным спектром можно сформировать путём наложения нескольких регулярных структур разной периодичности.

Синтез целевой периодической голографической структуры формально аналогичен фурье-синтезу некоторой заданной функции $f(x)$ с помощью гармонических функций $g(\omega)$. В соответствии с этим подходом нами экспериментально получены ФК с одной, двумя и более полосами прозрачности в пределах стоп-зоны (рис. 6, а, б) путём записи в гибридном фотополимерном материале нескольких наложенных объёмных отражательных голографических решёток с различными периодами [12].

Из приведённых рисунков видно, что спектральный отклик таких голографических ФК аналогичен отклику периодической структуры с одним или двумя планарными локализованными внутри неё дефектами. Полученные структуры можно назвать ФК с локализованным дефектом. Перспективы использования подобных ФК связаны с возможностью изменения их пространственной структуры за счёт внедрения органических молекул из жидкой или газовой фазы. Представляется, что в силу простоты реализации данный подход в ряде применений предпочтителен. Например, именно такого рода структуры наиболее адекватны идеологии смарт-сенсоров, предлагаемых в [3].

Моделирование пространственной и зонной структур. Под моделированием пространственной структуры голографических ФК понимается вычисление функции пространственного распределения фотоиндуцированного изменения показателя преломления регистрирующей среды, которая, в свою очередь, соответствует распределению картины интерференции N пучков света (без учёта поляризации)

$$E(x, y, z) = \sum_{i=1}^N A_i \exp[k_{ix}x + k_{iy}y + k_{iz}z]$$

или в дискретной форме

$$E(l, m, n) = \sum_{i=1}^N A_i \exp[k_{ix}\Delta xl + k_{iy}\Delta ym + k_{iz}\Delta zn], \quad (1)$$

где k_i и A_i — волновое число и амплитуда электрической напряжённости i -пучка соответственно; Δx , Δy и Δz — шаги дискретизации. Волновые векторы \mathbf{k}_i в пространстве разлагаются на компоненты k_x , k_y , k_z .

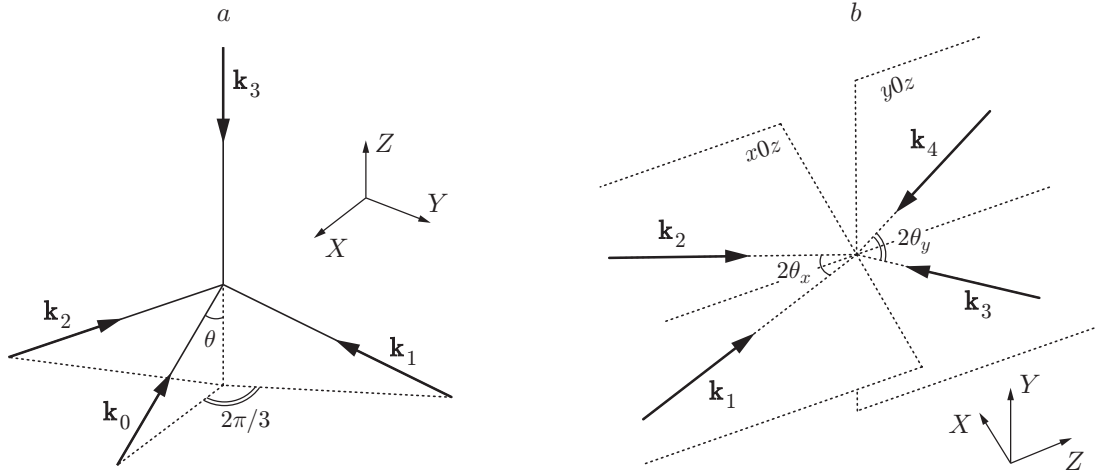


Рис. 7. Конфигурации записывающих пучков для получения трёхмерных гранецентрированных ФК: *a* — схема типа «зонтик», *b* — схема с двумя ортогонально расположенными плоскостями

Две возможные конфигурации интерферирующих пучков для получения трёхмерных гранецентрированных ФК приведены на рис. 7. В силу сложности реализации схема, показанная на рис. 7, *a*, применяется редко. Больше распространение получила конфигурация интерферирующих пучков, расположенных в двух ортогональных плоскостях $x0z$ и $y0z$ (рис. 7, *b*), причём возможны различные её комбинации, когда пучки либо взаимно когерентны, либо попарно и распространяются в попутном направлении или контрнаправленно.

Для визуализации структуры ФК используется отображение изоповерхности функции (1) при заданном пороге, который выбирается в интервале между минимальным и максимальным значениями функции (1). Построение изоповерхности осуществляется путём сканирования функции (1) по X , Y и Z . При этом выявляются точки, в которых произошёл переход функции через заданный порог. Чтобы поверхность выглядела трёхмерной, надо найти её нормали. Вектор нормали определяется как

$$n(l, m, n) = \left(\frac{n_x(l, m, n)}{|n(l, m, n)|}, \frac{n_y(l, m, n)}{|n(l, m, n)|}, \frac{n_z(l, m, n)}{|n(l, m, n)|} \right). \tag{2}$$

Отметим, что основное время работы программы занимает вычисление поля, для этого в объёме $256 \times 256 \times 256$ отсчётов надо 256^3 раз выполнить восемь операций умножения, по четыре операции взятия синуса и косинуса, шесть операций сложения и одну — взятие по модулю в квадрате от комплексного числа. Все операции выполняются для чисел с плавающей запятой. Возможна оптимизация вычислений с помощью использования специальных SSE-инструкций, которые поддерживаются процессорами Intel и AMD. Такая оптимизация поднимет скорость вычисления предположительно в 2 раза. После определения изоповерхности и её нормалей производится 3D-рендеринг (нами использована программа DirectX.Direct3D).

Интерфейсное окно программы [13] показано на рис. 8. Видно, что можно задать значения длины волны, углов падения, интенсивности каждого из пучков и пороговой величины суммарной интенсивности. Возможен просмотр трёхмерной картины с любого направления, а также с различной степенью детализации.

Для формирования одно-, двух- и трёхмерных ФК применяются соответственно два, три и четыре пучка света. На рис. 9 показаны примеры моделей фотонных кристаллов с

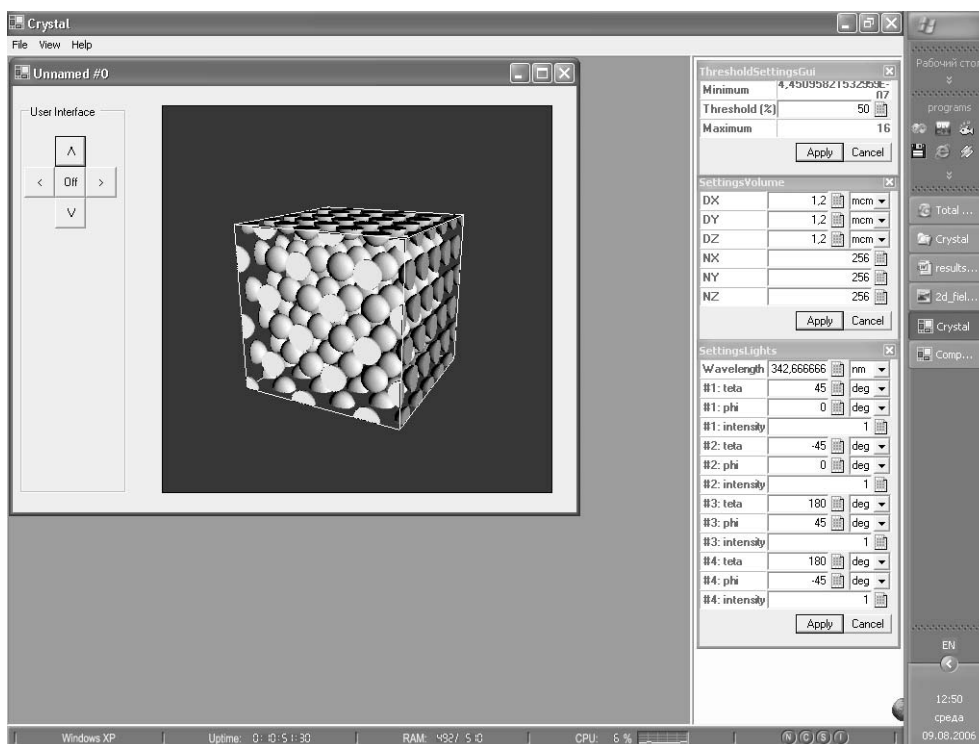


Рис. 8. Интерфейсное окно программы моделирования пространственной структуры голографического ФК

дефектами пространственной структуры: *a* — модель «линейного» дефекта периодической одномерной структуры, сформированного путём дополнительной экспозиции в виде полосы света и усадки толщины фотополимерного материала, используемого при изготовлении фотонного кристалла; *b, c* — модели двух- и трёхмерных голографических ФК с дефектами, полученными «наращиванием» или «удалением» структуры фотонных кристаллов с применением локальной двухфотонной фотополимеризации.

Моделирование зонной структуры ФК включает вычисление его спектра пропускания (отражения) вдоль заданного кристаллографического направления. При этом используется модель многослойной структуры тонких плёнок [14]. Толщины слоёв и показатель преломления задаются с помощью дискретизации выделенного из трёхмерной функции ФК рас-

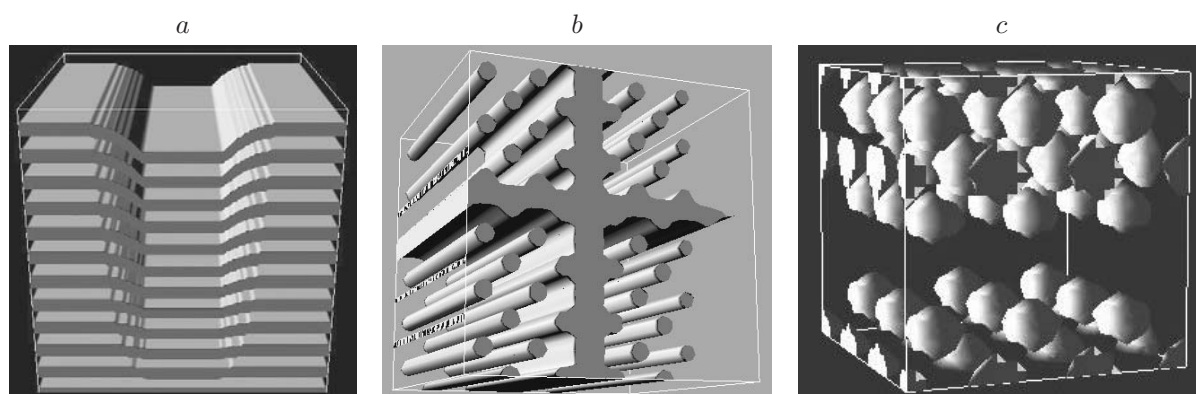


Рис. 9. Примеры голографических ФК с дефектами пространственной структуры

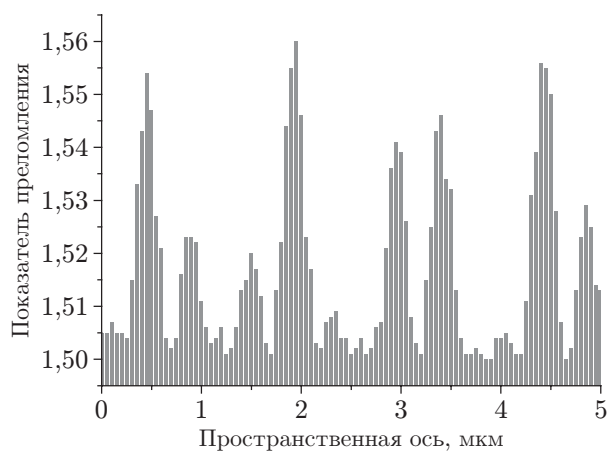


Рис. 10. Распределение модуляции показателя преломления вдоль кристаллографической оси (111) трёхмерного ФК

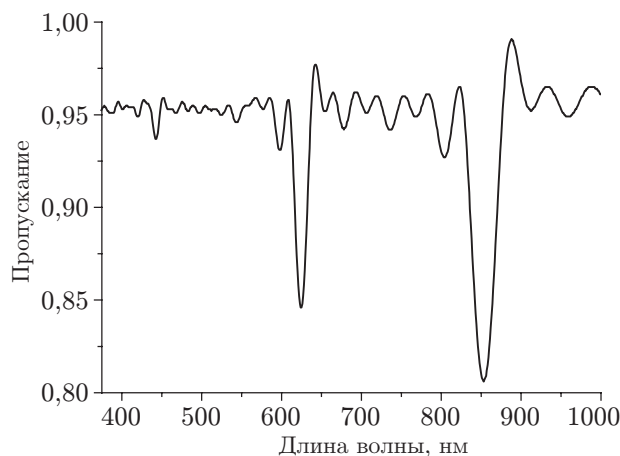


Рис. 11. Спектр пропускания кристалла вдоль оси (111)

предела показателя преломления вдоль выбранного направления (рис. 10). Спектр пропускания ФК определяется путём перемножения передаточных матриц каждого из слоёв (рис. 11).

Разработанная программа позволяет также моделировать случаи некогерентного суммирования картин интерференции нескольких пар пучков света, что имеет место, например, при формировании фотонных квазикристаллов с использованием последовательной наложенной записи объёмных голографических решёток.

Голографические фотонные квазикристаллы. Фотонными квазикристаллами называют оптические структуры, решётка которых имеет квазикристаллическую симметрию, в частности высокую вращательную симметрию. Следовательно, их зонная структура может быть более изотропной и такие ФК более предпочтительны для достижения полной фотонной запрещённой зоны, чем обычные фотонные кристаллы [5].

Некоторые разновидности квазикристаллов сравнительно легко можно изготовить методом голографической литографии [6], в том числе с использованием лишь двух интерферирующих пучков. При этом сложная трёхмерная структура ФК образуется за счёт наложения элементарных решёток, векторы которых имеют вращательную симметрию вследствие поворота регистрирующей среды вокруг оптической оси установки записи.

Полученная нами модель пространственной структуры квазикристалла в случае пяти аксиально-наложенных объёмных решёток показана на рис. 12. Один из интерферирующих пучков падал перпендикулярно к поверхности регистрирующей среды, а второй составлял с ним угол 39° . Шаг поворота регистрирующей среды в аксиальном направлении равнялся 72° . Хорошо видны аксиально-симметричные фрагменты пространственной структуры, а также её трёхмерная периодичность. Такой квазикристалл был изготовлен экспериментально. В качестве источника света использовался непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны излучения 532 нм.

Картина дифракции пучка белого света, падающего по нормали к поверхности этого ФК, изображена на рис. 13. Хорошо видны пять дифракционных лепестков, каждый из которых представляет собой спектральное распределение прошедшего пучка света. Отличия в степени интенсивности обусловлены разной дифракционной эффективностью наложенных голограмм из-за нелинейной экспозиционной характеристики использованного фотополимерного материала. В настоящее время проводятся детальные исследования свойств полученных квазикристаллов.

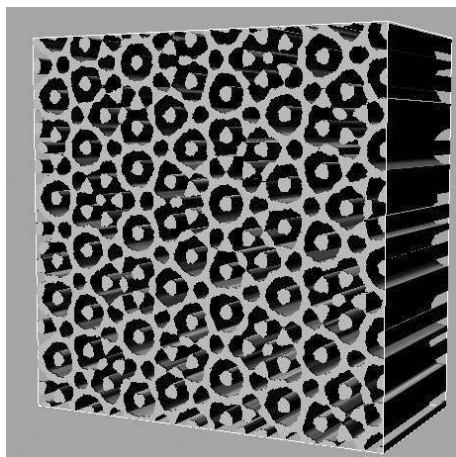


Рис. 12. Модель структуры фотонного квазикристалла



Рис. 13. Картина дифракции пучка белого света на образце квазикристалла

Заключение. В представленной работе отражены новые результаты экспериментальных исследований и моделирования голографических фотонных кристаллов с дефектами пространственной и зонной структур. Для изготовления ФК предложено использовать толстослойные фотополимерные материалы с гибридной матрицей, формируемой с помощью золь-гель технологии. Разработан и реализован метод получения делокализованных дефектов, обладающих спектральной характеристикой, свойственной ФК с локализованным дефектом. Создана программа компьютерного моделирования пространственной структуры ФК, обеспечивающая наглядное представление вида синтезируемого кристалла и спектральных характеристик. Компьютерная модель пространственной структуры фотонного квазикристалла чётко показывает его аperiodический порядок и вращательную симметрию. Получен экспериментальный образец такого кристалла, позволивший исследовать его дифракционные и спектральные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Campbell M., Sharp D. N., Harrison M. T. et al.** Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography // *NATURE*. 2000. **404**, N 6773. P. 53–56.
2. **Шелковников В. В., Русских В. В., Васильев Е. В. и др.** Фотополимерный материал на основе органическо-неорганической золь-гель матрицы для голографии // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2005. **72**, № 4. С. 551–556.
3. **Kabilan S., Blyth J., Lee M. C. et al.** Glucose-sensitive holographic sensors // *Journ. Mol. Recogn.* 2004. **17**. P. 162–166.
4. **Braun P. V., Rinne S. A., García-Santamaría F.** Introducing defects in 3D photonic crystals: State of the art // *Adv. Mater.* 2006. **18**. P. 2665–2678.
5. **Дьяченко П. Н., Микляев Ю. В., Дмитриенко В. Е.** Трёхмерный фотонный квазикристалл с полной запрещенной зоной // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. **86**, вып. 3–4. С. 270–273.
6. **Gauthier R. C., Ivanov A.** Production of quasi-crystal template patterns using a dual beam multiple exposure technique // *Opt. Express*. 2004. **1**, N 6. P. 990–1003.
7. **Rumpf R. C., Johnson E. G.** Fully three-dimensional modeling of the fabrication and behavior of photonic crystals formed by holographic lithography // *JOSA A*. 2004. **21**, Is. 9. P. 1703–1713.

8. **Yang Sh., Megens M., Aizenberg J. et al.** Creating periodic three-dimensional structures by multibeam interference of visible laser // Chem. Mater. 2002. **14**, N 7. P. 2831–2833.
9. **Шелковников В. В., Русских В. В., Васильев Е. В. и др.** Получение и свойства голографического фотополимерного материала в гибридной золь-гель матрице // Оптический журнал. 2006. **73**, № 7. С. 65–69.
10. **Kimberg V., Gel'mukhanov F., Agren H. et al.** Angular properties of band structure of 1D holographic photonic crystal // Journ. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2004. N 6. P. 991–996.
11. **Бакиров А. М., Калинин Д. В., Пен Е. Ф. и др.** Синтез пленочных опаловых гетероструктур и их оптические свойства // Сб. тез. докл. симп. «Нанофотоника». М.: Институт проблем химической физики РАН, 2007. С. 40.
12. **Пен Е. Ф., Плеханов А. И., Шелковников В. В., Русских В. В.** Свойства органических фотоактивных материалов для формирования и функционирования фотонных кристаллов // Сб. тр. Четвертого междунар. симп. «Голография-Экспо 2007». М.: Бизнес-центр «Измайлово-Альфа», 2007. С. 112–114.
13. **Pen E. F., Shatalov I. G.** Simulation of the spatial pattern and band-gap structure of holographic photonic crystals // Opt. Memory and Neural Networks. 2009. **18**, N 1. P. 29–33.
14. **Yariv A., Yeh P.** Optical waves in crystals. N. Y.: Wiley, 1984. 616 p.

Поступила в редакцию 18 января 2010 г.
