

На правах рукописи



Герасимов Александр Михайлович

**МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОННЫХ
КРИСТАЛЛОВ**

Специальность:

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск 2015

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

Научный руководитель — кандидат физико-математических наук
Микляев Юрий Владимирович.

Официальные оппоненты: Емельяненко Александр Вячеславович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории жидких кристаллов кафедры физики полимеров и кристаллов ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Шандаров Станислав Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой электронных приборов ФГБОУ ВПО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

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

Защита состоится 17 июня 2015 г., в 16 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

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

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу диссертационного совета на имя ученого секретаря. Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук



С.И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы

Современное развитие техники и технологий выдвигает новые требования к свойствам материалов. Достижения фундаментальной науки позволяют не только удовлетворить эти требования, но и дают возможность изготовления и использования материалов с уникальными свойствами, которые определяют новые направления развития техники.

К таким достижениям фундаментальной науки относятся фотонные кристаллы, представляющие собой субмикронные периодические диэлектрические структуры. Эти структуры обладают уникальными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами и могут найти применение в электронике и нанофотонике. Одним из перспективных применений фотонных кристаллов является создание на их основе оптических компьютеров.

К настоящему времени известно несколько методов изготовления трех- двух- и одномерных структур [1–5], которые позволили получить фотонные кристаллы для инфракрасной области спектра. Одним из методов, который позволяет получать бездефектные периодические фотонные структуры, является метод интерференционной литографии [6]. Для изготовления фотонных структур этим методом необходимы фоточувствительные материалы, показатель преломления которых в настоящее время не превышает 1,7.

Проведенные исследования показывают, что для изготовления фотонных структур с запрещенной зоной в видимой области спектра необходимы материалы, показатель преломления которых в видимой области спектра превышает величину 1,9 [7]. Одно из возможных решений проблемы создания фотонных кристаллов с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра – модификация оптических свойств фоточувствительных материалов, а именно, повышение их показателя преломления с сохранением оптической прозрачности и фоточувствительности.

Как указывалось выше, фотонные структуры обладают и уникальными нелинейно-оптическими свойствами, связанными с существованием зонной структуры и возможностью управления групповой скоростью электромагнитных волн, в частности за счет приближения групповой скорости к нулю на краях запрещенной зоны. Фоточувствительные материалы, используемые для создания фотонных кристаллов являются изотропными, что затрудняет их использование для нелинейно-оптических преобразований. В связи с этим возникает вопрос, возможно ли динамическое изменение нелинейно-оптических свойств кристалла, позволяющие, например, осуществлять преобразование частоты излучения, распространяющегося в фотонном кристалле.

Все вышесказанное определяет актуальность проводимых исследований, цель которых:

Исследование возможности управления оптическими (статическими и динамическими) свойствами изотропных сред для фотонных кристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка методики изготовления суспензий с заданным показателем преломления;
2. Разработка методики изготовления и исследование оптических свойств композитного материала фоторезист-наночастицы для фотонных кристаллов;
3. Исследование влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии;
4. Моделирование динамического изменения нелинейно-оптических свойств одномерного фотонного кристалла из изотропного материала;
5. Моделирование генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала.

Научная новизна работы:

1. Предложена и экспериментально реализована методика создания суспензий наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне. Впервые показано, что облучение суспензий диоксида титана светом ультрафиолетового диапазона в совокупности с ультразвуковым диспергированием приводит к улучшению монодисперсности, снижению среднего размера наночастиц в суспензии и многократному увеличению стабильности суспензии во времени.

2. Предложена и экспериментально реализована методика создания нанокompозитного материала из фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана на основе ранее приготовленных суспензий наночастиц. Впервые осуществлено увеличение показателя преломления фоторезиста SU-8 со значения 1,59 до значения 1,93 на длине волны 633 нм с сохранением оптической прозрачности и фоточувствительных свойств фоторезиста. Впервые продемонстрировано явление обратимого увеличения рассеяния в композитном материале фоторезист/наночастицы диоксида титана при понижении температуры композитного материала от температуры запекания (90 °С) до комнатной температуры (23 °С).

3. В результате исследования влияния основных параметров на качество трехмерных фотонных структур, получаемых методом интерференционной литографии был предложен механизм и математическая модель пороговой полимеризации фоторезиста SU-8, отличный от традиционных. Впервые показано, что пороговая доза полимеризации при больших интенсивностях зависит от времени экспо-

нирования нелинейно, аналогично при больших временах экспонирования пороговая доза полимеризации зависит от интенсивности нелинейно. Впервые показано, что при постоянном произведении интенсивности на время экспонирования доза излучения, получаемая фоторезистом, зависит от времени экспонирования и почти не зависит от интенсивности.

4. Предложена и численно реализована методика динамического изменения нелинейно-оптических свойств одномерного фотонного кристалла из изотропного материала. Продемонстрирована возможность генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала с максимальной эффективностью 0,22% для длины волны 1226 нм. Продемонстрирована возможность генерации третьей и высших гармоник гармоник в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала.

Научная ценность и практическая значимость полученных результатов:

1. Увеличение монодисперсности и уменьшение среднего размера наночастиц в суспензии при облучении ее ультрафиолетом позволяет говорить о том, что найден новый подход к созданию устойчивых суспензий за счет электростатического отталкивания, полученного в результате появления положительного заряда у наночастиц.

Использование ультрафиолета для стабилизации суспензий наночастиц можно применять для любых наночастиц, способных к внешнему фотоэффекту в указанном диапазоне спектра. Возможно использование лазерного излучения для увеличения стабильности суспензий в зависимости от характера спектра поглощения наночастиц и их чувствительности к разным диапазонам длин волн.

2. В результате сочетания физических свойств фоторезиста SU-8 и наночастиц диоксида титана можно создавать оптически прозрачный композитный материал с экстремально высоким содержанием наночастиц (до 38 об.%).

Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 до порогового значения 1,9 в видимой области спектра в сочетании с исследованной возможностью синтеза трехмерных периодических структур из данного фоторезиста может позволить решить задачу синтеза трехмерных фотонных кристаллов с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра. Адаптирование методик синтеза композитных материалов, описанных в настоящей работе, может применяться при создании других метаматериалов и расширить области их применения.

Описанное явление переключения рассеяния в композитном материале перспективно с точки зрения его применения для создания оптических диффузоров для принудительного рассеяния света и нарушения его когерентности.

3. Выявленные закономерности пороговой полимеризации фоторезиста позволяют в значительной степени варьировать подходы по решению эксперименталь-

ных задач, связанными с использованием фоторезиста SU-8. Нелинейная зависимость пороговой дозы полимеризации от времени экспонирования и интенсивности излучения позволят развить новые подходы по объяснению процессов, протекающих в фоторезисте.

Предложенная математическая модель пороговой полимеризации фоторезиста может позволить более точно планировать эксперимент по созданию трехмерных периодических структур методом интерференционной литографии и анализировать его результаты.

4. Принципиальная возможность использования одномерных фотонных кристаллов из изотропного материала для генерации второй и высших гармоник может способствовать развитию этой области науки как в фундаментальном, так и прикладном смысле.

Принцип генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах из изотропного материала позволит удешевить создание устройств для генерации лазерного излучения новых длин волн, для которых не существует кристаллических активных сред способных к генерации первой гармоники на этих длинах волн, что, в свою очередь, скажется на развитии технологий изготовления одномерных фотонных кристаллов.

Используемые методы исследований

Для решения сформулированных задач в работе использовался комплексный подход, сочетающий собственные разработанные методики, а также известные экспериментальные методы и методы компьютерного моделирования:

- Для создания устойчивых суспензий наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне использовалась методика, разработанная в настоящей работе, включающая в себя методику стабилизации наночастиц диоксида титана для метилэтилкетона.
- Для расчета изменения показателя преломления суспензий использовались подходы Максвелла-Гарнетта и Бруггемана.
- Для определения монодисперсности наночастиц в суспензии использовался метод измерения динамического рассеяния света в суспензии.
- Для создания нанокompозитного материала фоторезист/наночастицы использовалась собственная разработанная методика.
- Для создания трехмерных периодических структур (фотонных кристаллов) использовался метод интерференционной литографии.

- Для моделирования генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле использовался метод конечных разностей во временной области и программный пакет МЕЕР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Облучение суспензий диоксида титана в воде, метилэтилкетоне и этаноле излучением ультрафиолетового диапазона в течении 4 часов в совокупности с ультразвуковым диспергированием приводит к уменьшению агрегации наночастиц, повышению оптической однородности суспензий и снижению среднего размера наночастиц.
2. Допирование фоторезиста SU-8 наночастицами диоксида титана в концентрации 38 об.% приводит к увеличению показателя преломления фоторезиста SU-8 со значения $1,59 \pm 0,01$ до значения $1,93 \pm 0,01$ на длине волны 632,8 нм. Рассчитанное по модели Бруггемана значение показателя преломления для выбранной концентрации наночастиц диоксида титана для длины волны 632,8 нм составляет $1,97 \pm 0,01$.
3. При варьировании времени экспонирования и мощности пучка гелий-кадмиевого лазера в методе интерференционной литографии пороговая доза полимеризации линейно зависит от времени экспонирования в диапазоне 2-8 минут, при мощности пучка 15 мВт и нелинейно зависит от мощности пучка в диапазоне значений 1-15 мВт, при времени экспонирования 4 минуты. Доказано, что порог полимеризации фоторезиста SU-8 изменяется при сохранении произведения произведения мощности пучка на время экспонирования при изменении времени экспонирования в пределах 1-23 минуты и мощности пучка в пределах 1-15 мВт.
4. Моделирование генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала показало, что для периодической структуры стекло-воздух с толщиной воздушных и стеклянных промежутков 266 и 177 нм обнаружена генерация второй гармоники с эффективностью $0,62 \times 10^{-7}$ на длине волны 1,226 мкм, с эффективностью $0,22 \times 10^{-2}$ на длине волны 1,226 мкм, с эффективностью $0,32 \times 10^{-4}$ на длине волны 1,246 мкм, и с эффективностью $0,76 \times 10^{-5}$ на длине волны 1,246 мкм. Обнаружена генерация третьей гармоники с эффективностью $1,3 \times 10^{-6}$ на длине волны 1,226 мкм.

Степень достоверности научных положений и других полученных результатов:

1. В пользу достоверности I защищаемого положения свидетельствует то, что измерение динамического рассеяния света показало, что суспензии, подвергнув-

шиеся дополнительному облучению ультрафиолетом, являются более монодисперсными по сравнению с необлученными, а средний размер наночастиц в облученной суспензии существенно меньше аналогичного параметра необлученной суспензии. В содержательной части второй главы приведены все необходимые данные по данному исследованию.

2. Достоверность **II** защищаемого положения подтверждается тем, что показатель преломления композитного материала, измеренный по углу Брюстера, составил величину $1,93 \pm 0,01$ для длины волны 633 нм, при показателе преломления на чистого фоторезиста измеренного тем же методом $1,59 \pm 0,01$ на длине волны 633 нм. При расчете показателя преломления композитного материала по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана его значение составило 1,97.

3. Достоверность **III** защищаемого положения подтверждается непосредственными измерениями размеров заполимеризованной области по фотографиям, полученным на электронном микроскопе.

4. В пользу достоверности **IV** защищаемого положения говорит тот факт, что метод моделирования оптических свойств с помощью программной среды МЕЕР проверен на модельных задачах, результат которых можно предсказать со 100% вероятностью.

Личный вклад автора

Большинство полученных результатов получено лично автором. Личный вклад состоит в участии в постановке задачи, разработке моделей, программы расчета и комплекса программ, получение всех теоретических результатов, создании экспериментальных установок и проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировки основных научных выводов. Вклад основных соавторов заключается в постановке задачи, совместном проведении отдельных экспериментов и обсуждении результатов исследований (Н.Д. Кундикова, Ю.В. Микляев), разработке программного кода (М.В. Терпугов, Д.Г. Пихуля), совместном проведении отдельных экспериментов, обсуждении и интерпретации некоторых результатов (Д.С. Исаков).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 4 статьи в сборниках трудов международных конференций.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались: на VI Международном оптическом конгрессе «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, 2010); на Международной научно-практической конференции «Оптика неоднородных структур 2011» (Могилев, 2011); на VII Международной конференций молодых ученых и специалистов «Оптика - 2011» (Санкт-Петербург, 2011); на

«IV Региональной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ» (Челябинск, 2012); на VII Международном оптическом конгрессе «Фундаментальные проблемы оптики - 2012» (Санкт-Петербург, 2012); на «V Региональной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ» (Челябинск, 2013); на ежегодном конкурсе-конференции молодых ученых и аспирантов ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург, 2013); на VIII Международной конференций молодых ученых и специалистов «Оптика - 2013» (Санкт-Петербург, 2013).

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 165 наименований цитируемой литературы. Общий объем диссертации, в ключая 31 иллюстрацию и 2 таблицы, составил 143 машинописных страницы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные результаты работы и указана их научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, их достоверность, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена фотонным кристаллам, их оптическим свойствам и способам их изготовления.

В параграфе 1.1 описана история возникновения фотонных кристаллов, их оптические свойства, рассмотрены области их применения.

В параграфе 1.2 сделан обзор работ, посвященных способам изготовления фотонных кристаллов. Указано, что создание трехмерного фотонного кристалла с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра является фундаментальной проблемой физики, до сих пор нерешенной. На основе литературных данных определен самый перспективный метод изготовления трехмерных фотонных кристаллов – метод интерференционной литографии. Рассмотрены и определены сильные и слабые стороны этого метода. Сформулирована одна из задач настоящего исследования, связанная с модификацией оптических свойств изотропного материала, применяемого в процессе изготовления трехмерных фотонных кристаллов методом интерференционной литографии.

Вторая глава посвящена созданию композитного материала из фоторезиста SU-8 с использованием наночастиц диоксида титана с целью модификации оптических свойств фоторезиста.

В параграфе 2.1 приведен обзор литературы, посвященный проблематике создания композитных материалов. Приведен ряд работ, описывающих управление различными физическими свойствами нанокompозитных материалов. Опи-

саны области и конкретные примеры применения нанокompозитов. Показано, что нанокompозитные материалы широко применяются для модификации оптических свойств различных материалов, в том числе и для повышения показателя преломления прозрачных в оптическом диапазоне материалов. Указано, что повышение показателя преломления основного материала в композите приводит к появлению запрещенной зоны в трехмерном фотонном кристалле в инфракрасной области спектра, обозначена проблематика аналогичного подхода в видимой области спектра. На основании обзора литературы сделан вывод об актуальности настоящего исследования по созданию композитного материала на основе фоторезиста SU-8, применяемого при изготовлении трехмерных фотонных кристаллов, с целью достижения пороговых значений показателя преломления определяющего порог существования фотонной запрещенной зоны в фотонном кристалле в видимой области спектра.

В параграфе 2.2 дано описание различных подходов по изменению показателя преломления композитных материалов. Описаны подходы Винера, Максвелла-Гарнетта и Бруггемана. Приведено количественное сравнение изменения показателя преломления условного композитного материала - суспензии диоксида титана в воде по указанным моделям.

В параграфе 2.3 описана настоящая методика создания композитных материалов (суспензий) наночастиц диоксида титана в различных растворителях. В результате реализации этой методики было создано несколько образцов суспензии наночастиц диоксида титана в воде, этаноле и метилэтилкетоне.

В параграфе 2.4 приведены результаты исследования оптических свойств суспензий. Описаны экспериментальные результаты увеличения показателя преломления суспензий с ростом концентрации наночастиц, согласующиеся с теоретическими расчетами по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана. Был измерен показатель преломления суспензий диоксида титана в воде и в МЕКе при концентрациях от 1 до 5,5 об.%. Показатель преломления водных суспензий менялся в диапазоне значений от 1,345 до 1,385 для длины волны 589 нм. Показатель преломления суспензий в МЕКе менялся в диапазоне значений от 1,395 до 1,435. Измерения проводились на рефрактометре УРЛ-1 на длине волны 589 нм. Экспериментальные значения эффективного показателя преломления суспензий оказались близки к расчетным по моделям Максвелла-Гарнетта и Бруггемана. Методом измерения динамического рассеяния света в суспензии определена дисперсность размеров наночастиц в суспензиях. Предложен комплекс методик по уменьшению дисперсности суспензий, увеличению их стабильности при дополнительном их облучении ультрафиолетом с последующим контролем суспензии методом измерения динамического рассеяния. Рассмотрено определение распределения наночастиц по размерам в суспензии с этанолом (рис. 1). Из рис. 1 видно,

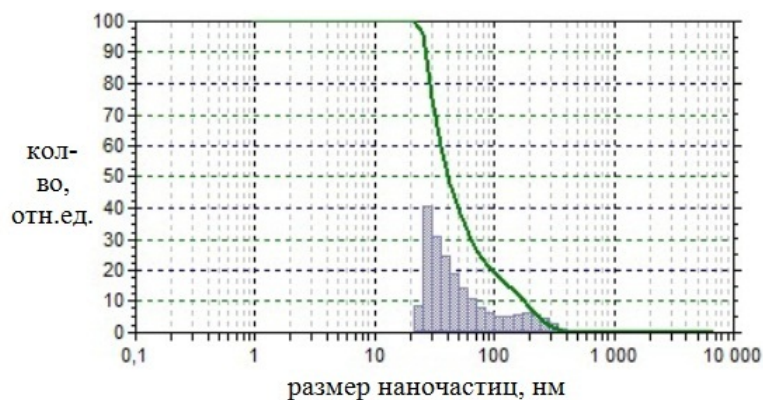


Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц диоксида титана в суспензии с этанолом

что основная масса наночастиц в суспензии лежит в области размеров 20–40 нм, что достаточно для повышения показателя преломления оптических материалов, но существенно превышает номинальный размер, заявленный производителем – 1-3 нм. Однако, многократное ультразвуковое диспергирование (продолжительностью более 24 часов) и облучение ртутной лампой в течении 4 часов для дополнительной стабилизации наночастиц помогает достичь заявленных производителем размеров наночастиц с хорошей монодисперсностью. На рис. 2 представлено распределение наночастиц по размерам в облученной суспензии, из которого видно, что в суспензии полностью отсутствуют наночастицы размером более 10 нм. Пик распределения приходится на размер наночастиц 2,77 нм, при общей дисперсности размеров от 1,6 до 9 нм. Таким образом доказано, что дополнительное облучение ртутной лампой приводит к большей стабильности суспензий, а также, что увеличение времени ультразвукового диспергирования приводит к уменьшению размера наночастиц в суспензии. Таким образом, были получены оптически

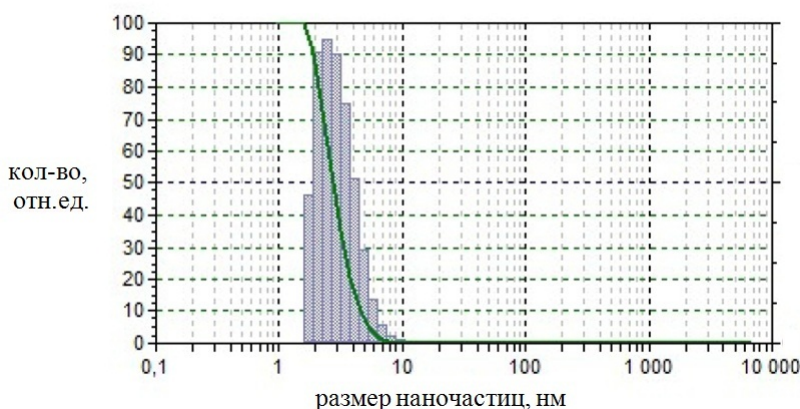


Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц диоксида титана в суспензии с этанолом, облученной ультрафиолетом

однородные суспензии, размер частиц в которых согласуется с размерами, заявленными производителями наночастиц.

Приведены результаты по измерению спектра поглощения суспензии наночастиц диоксида титана в этаноле и объяснение на основании этих результатов изменившегося цвета суспензий. Суспензии имели красноватый оттенок. На рис. 3 приведен спектр поглощения суспензией диоксида титана в этаноле, имевшей красную окраску, в диапазоне длин волн 300-1100 нм. В спектре наблюдался спад

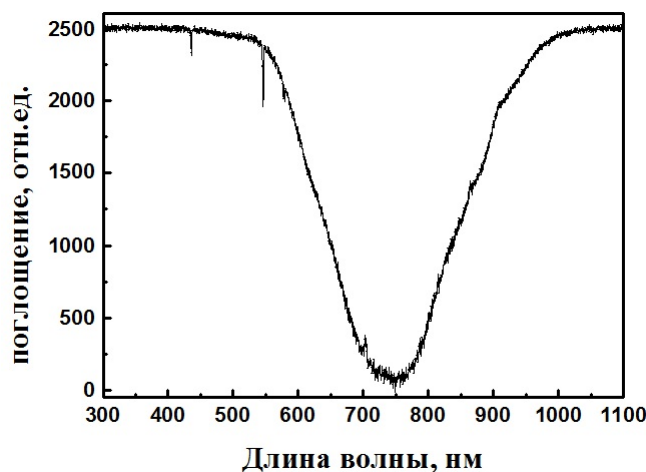


Рис. 3. Спектр поглощения белого света суспензией диоксида титана в этаноле

поглощения в красной области спектра с минимумом в области 750 нм, что и характеризует красноватую окраску суспензий. Эта зависимость возникает из-за спада в спектре поглощения наночастиц диоксида титана.

В параграфе 2.5 предложена методика создания фоточувствительного композитного материала на основе суспензий наночастиц и фоторезиста SU-8. В результате реализации данной методики был изготовлен композитный материал фоторезист SU-8/наночастицы диоксида титана с объемным содержанием наночастиц 38%. Исследованы оптические свойства полученного композитного материала – измерен его показатель преломления и уровень рассеяния, а также доказано сохранение фоточувствительных свойств полученного композитного материала.

Минимум коэффициента отражения приходился на угол падения $62,5^\circ \pm 20''$, что соответствует показателю преломления композитного материала $n_{\text{comp}} = 1,92 \pm 0,001$ на длине волны 632 нм. Расчетное значение показателя преломления композита для данной длины волны в рамках модели Бруггемана составило величину 1,97. Таким образом, получен нанокompозитный материал с показателем преломления превышающим пороговое значение $n_{\text{th}} = 1,9$ для возникновения запрещенной зоны в фотонном кристалле, изготовленном из такого материала.

В параграфе 2.6 описан поиск оптимальных условий записи трехмерных периодических структур в фоторезисте SU-8 методом интерференционной литографии

с описанием методики создания образцов. Показана зависимость периода трехмерных структур от геометрии интерференционной установки. Экспериментально можно легко реализовать геометрию интерференционной литографии при угле α между пучками от 1 до 90° . При длине волны 442 нм это позволит записывать решетки с периодом от 25 мкм до 300 нм.

Если $\alpha = 8,5^\circ$, то $\Lambda = 2,98$ мкм (экспериментально получено значение $\Lambda = 3,08 \div 3,04$ мкм, фотография решетки представлена на рисунке 4), если $\alpha = 5^\circ$,

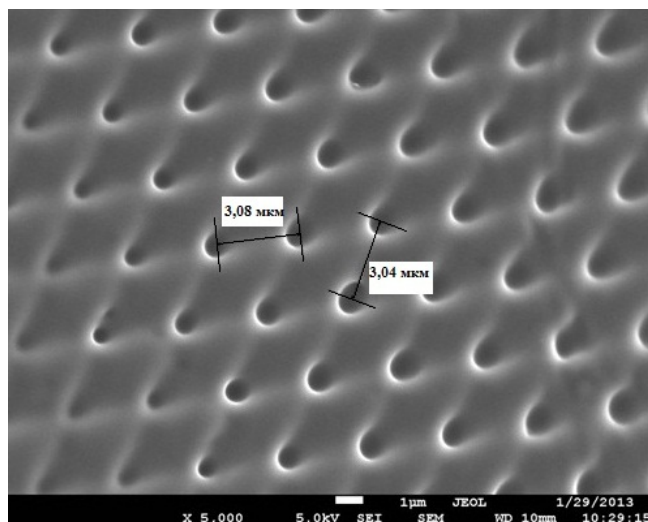


Рис. 4. Период трехмерной периодической структуры при угле между пучками $\alpha = 8,5^\circ$

то $\Lambda = 5,06$ мкм (экспериментально получено значение $\Lambda = 4,97 \div 5,01$ мкм, фотография решетки представлена на рисунке 5).

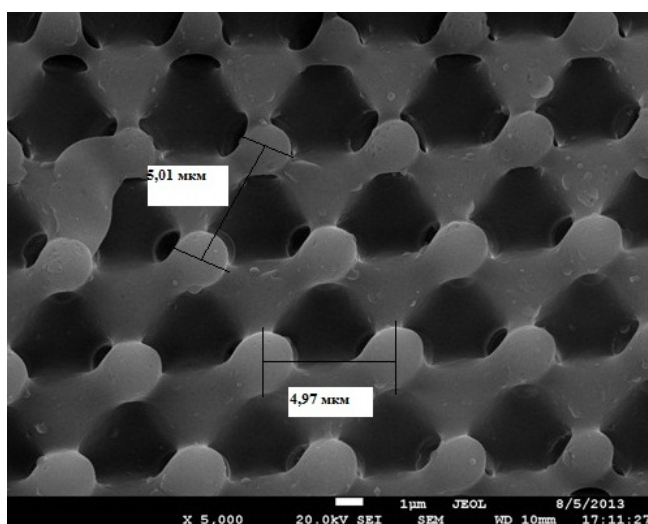


Рис. 5. Период трехмерной периодической структуры при угле между пучками $\alpha = 5^\circ$

Выявлена зависимость скважности пор от дозы поглощенного излучения. Приведено математическое описание данного процесса. Обнаружено, что линейная

Сравнение размеров трехмерных решеток записанных с одинаковой мощностью и разным временем экспонирования

Номер образца	Мощность, мВт	Время экспонирования, мин	Размер структуры, мкм
32.1	11	2	760
32.2	3.5	6,5	1100
32.3	0.9	23	2350

зависимость дозы поглощенного излучения от времени экспонирования и интенсивности излучения одновременно не выполняется, а выполняется для двух этих параметров по отдельности и в узких диапазонах.

При постоянном произведении времени экспонирования на интенсивность полученная фоторезистом доза излучения не сохраняется. Этот факт доказывает различный размер заполимеризованной области фоторезиста при постоянном произведении мощности пучка на время экспонирования, результаты представлены в таблице 1.

В параграфе 2.7 приведены экспериментальные результаты по определению пропускания образца полученного композитного материала. Обнаружено экспоненциальное падение пропускания образца при охлаждении до комнатной температуры при условии использования дополнительного адгезионного слоя фоторезиста в методике приготовления образца.

Эффекта светорассеяния не возникает, если при изготовлении образца композит наносить непосредственно на стекло без промежуточного адгезионного слоя. Сравнение пропускания через образец с адгезионным слоем и без такового (рис. 6) показывает, что композитный материал становится пригодным для последующих экспонирований интерференционной картиной при нанесении непосредственно на стеклянную подложку без использования в качестве адгезионного слоя чистого фоторезиста SU-8. Помутнение образца при охлаждении до комнатной температуры препятствует формированию интерференционной картины и, как следствие, записи трехмерных решеток в композитном материале. Степень помутнения зависит от объемной доли наночастиц диоксида титана, регулируя которую, можно добиться усиления или ослабления светорассеяния и использовать наблюдаемый эффект для изготовления управляемых диффузоров, переключателей рассеяния, элементов управляющих когерентностью оптического излучения.

В **третьей главе** приведены результаты численного моделирования динамического изменения нелинейных свойств изотропного материала в составе одномерного фотонного кристалла.

В параграфе 3.1 приведен обзор литературы посвященный проблеме нелинейных процессов в изотропных средах, а также нелинейных процессов в фотонных

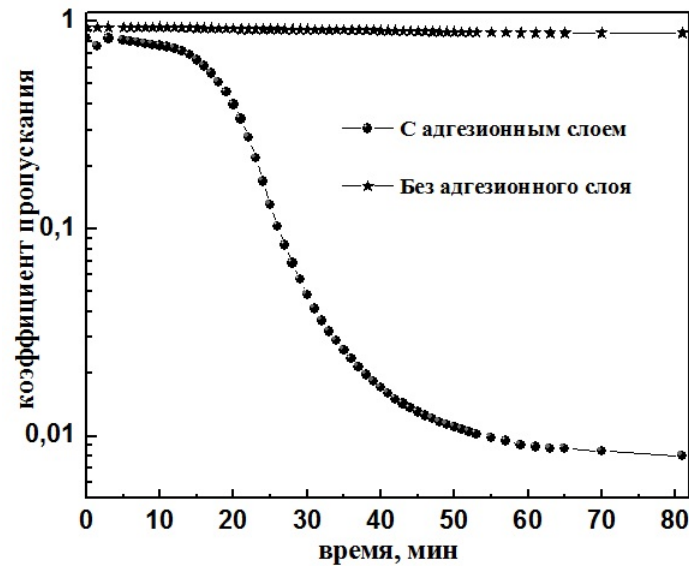


Рис. 6. Сравнение зависимости коэффициента пропускания образца композитного материала с адгезионным слоем и без адгезионного слоя, от времени, при охлаждении от температуры 95 до 23 °, на длине волны 632 нм

кристаллах. Показано, что изотропные материалы подходят для решения некоторых задач нелинейной оптики, таких как генерации вторых и высших гармоник. Описаны возможные механизмы возникновения $\chi^{(2)}$ нелинейности в изотропных средах. Приведен ряд работ по генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, показаны преимущества использования фотонных кристаллов в качестве сред для генерации высших гармоник. На основе литературных данных и отсутствия работ по генерации второй гармоники в одномерных фотонных кристаллах из изотропного материала сформулирована одна из задач настоящего исследования – моделирование генерации второй гармоники в фотонном кристалле из изотропного материала на основе динамического изменения его нелинейных свойств.

В параграфе 3.2 приведено описание численного метода моделирования – метода конечных разностей, сформулированы его преимущества для решения задач связанных с распространением электромагнитных волн в среде. Приведены результаты численного моделирования по созданию динамической $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле и генерации второй гармоники на такой нелинейности. Расчитана эффективность генерации второй гармоники на 4 длинах волн, на одной из которых также расчитана эффективность генерации третьей гармоники. Проведен ряд численных экспериментов по распространению двух волн с частотами, отличающимися в 2 раза, для одной и той же структуры одномерного фотонного кристалла и разных наборов длин волн. В качестве первой гармоники были выбраны различные длины волн. При распространении

пучка Гаусса с длиной волны первой гармоники в фотонной структуре благодаря ранее наведенной $\chi^{(2)}$ решетке на выходе из структуры наблюдалось излучение не только на основной, но и на удвоенной частоте. На вход подавался гауссов пучок единичной мощности. На рисунке 7 представлена зависимость мощности излучения на выходе из фотонной структуры от частоты при длине волны первой гармоники 1226 нм. Прошедшая мощность нормирована на единицу подаваемой мощности. Из рисунка 7 видно, что кроме излучения на удвоенной частоте с эффективностью преобразования во вторую гармонику $\eta = 0,22 \times 10^{-2}$ наблюдается излучение на утроенной частоте с эффективностью преобразования в третью гармонику $\xi = 1,3 \times 10^{-6}$.

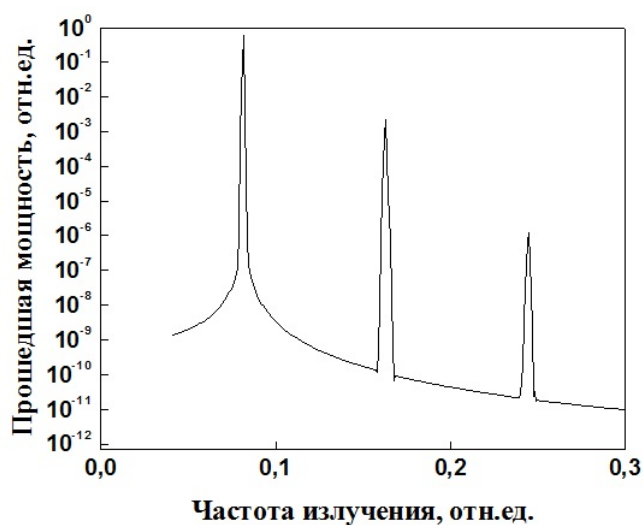


Рис. 7. Зависимость мощности излучения на выходе из фотонного кристалла от частоты. На входе в фотонный кристалл длина волны подаваемого пучка Гаусса: 1,226 мкм

Полученные результаты позволяют предполагать, что для данной длины волны можно подбирать структуру таким образом, чтобы увеличить эффективность генерации второй гармоники, а также получить генерацию высших гармоник. При длине волны падающего излучения $\lambda_2 = 1,226$ наблюдается генерация не только второй, но и третьей гармоники со значительно меньшим коэффициентом преобразования, который составил $1,3 \times 10^{-6}$.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

I. В результате исследования модификации оптических свойств суспензий наночастиц диоксида титана, композитного материала фоторезист-наночастицы и фоторезиста SU-8 для фотонных кристаллов:

а) Разработана методика создания и стабилизации суспензий наночастиц диоксида титана в различных сольвентах. Обнаружено повышение качества суспензий, увеличение их времени жизни, уменьшение среднего размера наночастиц в

суспензии при облучении ультрафиолетом за счет внешнего фотоэффекта в наночастицах диоксида титана.

б) Зафиксирована зависимость увеличения показателя преломления суспензий с ростом концентрации наночастиц. Определен эффективный показатель преломления наночастиц диоксида титана в согласии с табличными данными. Методом измерения динамического рассеяния света в суспензии определено распределение наночастиц в суспензии по размерам. При исследовании спектров пропускания суспензий наночастиц диоксида титана обнаружен максимум в красной области спектра.

в) Разработана методика создания композитного материала фоторезист SU-8-наночастицы диоксида титана. Обнаружено переключение рассеяния в пленке композитного материала при использовании адгезионного слоя в зависимости от температуры, предложен механизм этого явления.

г) При концентрации наночастиц 38 об.% показатель преломления композитного материала составил $1,93 \pm 0,01$ на длине волны 632,8 нм. Рассчитанное по модели Бруггемана значение показателя преломления для выбранной концентрации наночастиц диоксида титана для длины волны 632,8 нм составляет $1,97 \pm 0,01$.

д) Обнаружено нарушение известной из литературы зависимости пороговой дозы облучения, полученной фоторезистом от мощности пучка и времени экспонирования в комплексе и появление новой зависимости дозы облучения от мощности пучка и времени экспонирования по отдельности.

II. В результате исследования генерации второй гармоники в одномерном фотонном кристалле из изотропного материала:

а) Промоделировано распространение длин волн первой и второй гармоники в одномерном фотонном кристалле.

б) Найдено распределение $\chi^{(2)}$ нелинейности в одномерном фотонном кристалле, наведенной суммарным полем первой и второй гармоники.

в) Проведен расчет эффективности преобразования излучения во вторую гармонику при воздействии на структуру с $\chi^{(2)}$ нелинейностью излучением первой гармоники. Для длины волны $\lambda_3 = 1,226$ мкм наблюдалось преобразование излучения во вторую гармонику с эффективностью $0,22 \times 10^{-2}$.

г) При той же длине волны $\lambda_3 = 1,226$ мкм обнаружена генерация третьей гармоники с коэффициентом преобразования $1,3 \times 10^{-6}$.

Внедрение результатов работ и рекомендации по их дальнейшему использованию

Результаты диссертационной работы используются в лаборатории нелинейной оптики ИЭФ РАН и на кафедре оптики и спектроскопии ЮУрГУ для изучения явлений взаимодействия излучения с веществом.

Разработанные методики используются для выполнения квалификационных работ бакалавров и магистерских диссертаций на кафедре оптики и спектроскопии ЮУрГУ.

Результаты диссертации целесообразно использовать в Южно-Уральском государственном университете, Самарском филиале Физического института РАН, в Институте оптики атмосферы РАН, в Томском государственном университете, в Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий, механики и оптики.

Список публикаций автора в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Герасимов А.М., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Использование наночастиц диоксида титана для управления показателем преломления фоторезиста SU-8 для изготовления трехмерных фотонных кристаллов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2012. – № 34. – Вып. 7. – С. 142–145.

2. 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». 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 147–150.

3. Gerasimov A.M., Kundikova N.D., Miklyaev Yu.V., Pikhulya D.G., Terpugov M.V. Conversion efficiency of second harmonic generation in one-dimensional photonic crystal based on isotropic material // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics / – 2014. – V. 5(3). – P. 374–377.

Список публикаций автора в других печатных изданиях

1. Герасимов А.М., Микляев Ю.В., Кундикова Н.Д. Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 для изготовления трехмерных фотонных кристаллов // Сборник трудов VII международной конференции аспирантов и молодых ученых «Оптика-2011». – Санкт-Петербург, Россия. – 2011. – С. 659–661.

2. Адаменко М.А., Герасимов А.М., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Влияние наночастиц TiO₂ на оптические свойства суспензий // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Оптика неоднородных структур 2011». – Могилев, Белоруссия. – 2011. – С. 210–213.

3. Герасимов А.М., Исаков Д.С., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В. Повышение показателя преломления фоторезиста SU-8 для синтеза трех-мерных фотонных кристаллов // Сборник трудов Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2012». – Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 311–313.

4. Герасимов А.М., Кундикова Н.Д., Микляев Ю.В., Пихуля Д.Г., Терпугов М.В. Генерация второй гармоники в одномерном фотонном кристалле, изготовленного из изотропного материала // Сборник трудов VIII международной конференции аспирантов и молодых ученых «Оптика-2013». – Санкт-Петербург, Россия. – 2013. – С. 143–146.

Список цитируемой литературы

1. Joannopoulos J. D., Villeneuve P. R., Fan S. Photonic crystals: putting a new twist on light // Nature. — 1997. — Vol. 386, no. 6621. — P. 143–149.

2. Parker G., Charlton M. Photonic crystals. — 2003.

3. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths / Susumu Noda, Katsuhiko Tomoda, Noritsugu Yamamoto, Alongkarn Chutinan // Science. — 2000. — Vol. 289, no. 5479. — P. 604–606.

4. Semiconductor three-dimensional and two-dimensional photonic crystals and devices / Susumu Noda, Masahiro Imada, Makoto Okano et al. // Quantum Electronics, IEEE Journal of. — 2002. — Vol. 38, no. 7. — P. 726–735.

5. Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal / Shawn-Yu Lin, Edmund Chow, Vince Hietala et al. // Science. — 1998. — Vol. 282, no. 5387. — P. 274–276.

6. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations / Yu V Miklyaev, Daniel C Meisel, Alvaro Blanco et al. // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 82, no. 8. — P. 1284–1286.

7. Sharp D., Turberfield A., Denning R. Holographic photonic crystals with diamond symmetry // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, no. 20. — P. 205102. 20

Герасимов Александр Михайлович

**МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОННЫХ
КРИСТАЛЛОВ**

Специальность:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Издательство Южно-Уральского государственного университета

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

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