Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 9, с. 518 – 523

Инвертированный яблоновит, изготовленный методом лазерной нанолитографии, и его фотонная структура

И. И. Шишкин[+*], *К. Б. Самусев*[+*], *М. В. Рыбин*[+*], *М. Ф. Лимонов*[+*1)], *Ю. С. Кившарь*[+°], *А. Гайдукевийчуте*[×], *Р. В. Киян*[×], *Б. Н. Чичков*[×]

[+]*Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 С.-Петербург, Россия*

[*]*Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[°]*Nonlinear Physics Center, Australian National University, ACT 0200 Canberra, Australia*

[×]*Laser Zentrum Hannover e.V., D-30419 Hannover, Germany*

Поступила в редакцию 20 марта 2012 г.

Трехмерные фотонные кристаллы со структурой инвертированного яблоновита изготовлены методом нелинейной лазерной нанолитографии, основанной на двухфотонной полимеризации фоточувствительного материала. Соответствие структуры полученных образцов решетке инвертированного яблоновита подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии. Произведен расчет фотонной зонной структуры инвертированного яблоновита, а также ряда родственных фотонных материалов, обладающих гранецентрированной кубической решеткой. Установлено, что фотонные свойства опала и яблоновита противоположны: полная запрещенная фотонная зона возникает в инвертированном опале и прямом яблоновите, а в прямом опале и инвертированном яблоновите отсутствует. Обсуждается метод создания идеальных трехмерных фотонных структур, обладающих полной запрещенной фотонной зоной в ИК- и видимом диапазоне спектра.

Датой рождения фотонных кристаллов принято считать 1987 год, когда были опубликованы работы [1, 2]. В одной из них Э. Яблонович теоретически предсказал возможность существования трехмерной (3D) полной запрещенной зоны для распространения электромагнитных волн в диэлектрических периодических структурах [1]. Через три года Э. Яблонович с соавторами демонстрирует первый рукотворный 3D фотонный кристалл [3], названный позднее в его честь *яблоновитом* [4]. Яблоновит представляет собой диэлектрическую матрицу, просверленную в трех направлениях, совпадающих с тремя векторами примитивной ячейки гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (рис. 1a). Так же как и фотонные кристаллы с решеткой алмаза, образованные воздушными сферами [4], яблоновит можно рассматривать состоящим из двух взаимопроникающих решеток, одна из которых представляет собой систему просверленных отверстий, в общем случае заполненных воздухом, а другая – собственно просверленную диэлектрическую матрицу. Такую структуру принято называть прямым яблоновитом, подразумевая под инвертированным яблоновитом структуру заполненных отверстий и окружающую их воздушную матрицу. Методика изготовления оригинального яблоновита, т.е. механическое сверление миллиметровых отверстий в диэлектрике, определяет область взаимодействия электромагнитных волн с решеткой фотонного кристалла, а именно микроволновый диапазон спектра. Согласно работе [3] для диэлектрической постоянной $\varepsilon = 13$, типичной для полупроводников, полная 3D запрещенная фотонная зона образуется между второй и третьей фотонными ветвями и имеет ширину $\sim 20\%$ от ее центральной частоты.

Для большинства практических применений наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, обладающие запрещенными фотонными зонами в инфракрасной (ИК) и видимой областях спектра. Однако экспансия фотонной зонной структуры в более коротковолновый диапазон спектра натолкнулась на серьезные технологические трудности. Наиболее удобной и широко распространенной технологией создания 3D фотонных кристаллов для видимого диапазона оказался метод самоорганизации сферических частиц, обладающих размерами в несколько сотен нанометров. Классическим примером таких структур являются синтетические опалы (рис. 1b) [5]. Опалы состоят из плотноупакованных в ГЦК-структуру сферических частиц аморфного диоксида кремния (кремнезема) a-SiO_2, размер которых может варьироваться в широком диапазоне (200–1000 нм). Од-

1) e-mail: m.limonov@mail.ioffe.ru

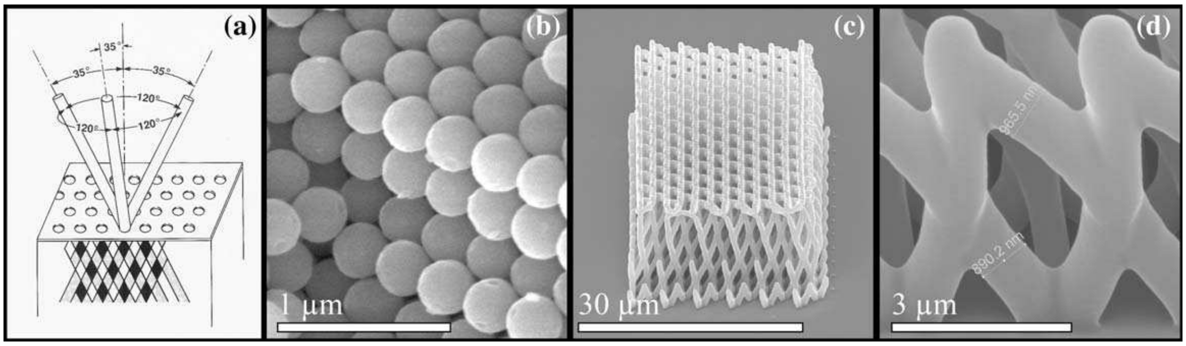

Рис. 1. Технологический прогресс в изготовлении фотонных кристаллов с ГЦК-решеткой: механическое сверление → самосборка → 3D лазерная нанолитография. (a) – Структура прямого яблоновита. Рисунок перепечатан из [3] с разрешения Э. Яблоновича и APS. Копирайт 1991 American Physical Society. (b) – Изображение синтетического опала, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (предоставлено Г. Юшиным, Georgia Institute of Technology, Atlanta). (c) – Структура инвертированного яблоновита, полученного методом двухфотонной полимеризации в данной работе. (d) – Увеличенный фрагмент структуры инвертированного яблоновита. Изображения (c), (d) получены методом сканирующей электронной микроскопии

нако опалы являются идеальным объектом лишь для фундаментальных исследований. Практическим применениям опалов мешает высокая концентрация различных дефектов, генетически заложенная в методе изготовления – самоорганизации структуры. Даже в наиболее совершенных образцах опалов не удается полностью избавиться от двойникования ГЦК-решетки [6] и ряда других типов дефектов [5]. В частности, неустранимыми являются неоднородность диэлектрической проницаемости по объему каждой отдельной частицы a-SiO_2 [7, 8] и разброс по размеру и диэлектрической проницаемости в ансамбле частиц a-SiO_2 [9], формирующих конкретный образец опала.

Задачу создания бездефектных фотонных кристаллов различной размерности позволяет решить недавно разработанный метод 3D лазерной нанолитографии, который в иностранной литературе называется также *direct laser writing* [10]. Этот метод основан на нелинейной двухфотонной полимеризации фоточувствительного материала в фокусе луча фемтосекундного лазера. Строгое соответствие получаемых материалов запланированной структуре реализуется благодаря компьютерному управлению сканированием фокуса лазерного луча по объему фоточувствительного материала. Высокое разрешение метода обусловлено пороговым по интенсивности характером процесса полимеризации, происходящего в объеме, размеры которого значительно меньше размеров сфокусированного пучка. Оно позволяет формировать 3D фотонные структуры практически любой формы с поперечным разрешением не хуже 100 нм. После процесса полимеризации материал, не подвергшийся воздействию интенсивного лазерного излучения, вымывается с помощью проявителя. Это приводит к созданию фотонных кристаллов с воздушным заполнением.

В данной работе мы использовали метод двухфотонной полимеризации для создания структуры инвертированного яблоновита, которая, насколько нам известно, ранее не изготавливалась и не исследовалась. Структура была создана методом двухфотонной полимеризации гибридного органическо-неорганического материала на основе пропоксида циркония с фотоинициатором Irgacure 369 (Ciba Specialty Chemicals Inc., США). Преимуществом этого материала является низкая усадка при полимеризации, что гарантирует высокое соответствие полученной структуры заданной математической модели [11]. Для изготовления структур капля фоторезиста наносилась на поверхность стеклянной подложки толщиной 150 мкм и высушивалась при 60 °C в течение 30 мин. Лазерное излучение фокусировалось в объеме фоторезиста через стеклянную подложку с помощью 100× иммерсионного объектива с числовой апертурой 1.4 (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Германия). Источником фемтосекундных импульсов служил лазерный излучатель IC-80-400 fs Ti:Sapphire (Laser Innovation GmbH, Австрия) с длиной волны излучения 800 нм, длительностью импульсов 61 фс и частотой повторения импульсов 73 МГц. Для регулировки мощности лазерного излучения в объеме фоторезиста использовались поляризатор и полуволновая пластинка, установленная на моторизованном вращающемся столике, управляемом компьютером. Для быстрого управления включением/выключением лазерного излучения применялся акустооптический модулятор. Формирование структуры фотонного кристалла достигалось сканированием сфокусированного лазерного излучения в объеме фоторезиста. Для этого образец был установлен на двухкоординатном моторизованном столике с пневматической подвеской (Aerotech Inc., США). Этот двухкоординатный столик обеспечивал сканирование в горизонтальной плоскости. Для сканирования в вертикальном направлении фокусирующий объектив был установлен на аналогичном однокоординатном столике с вертикальным перемещением. Перемещением столиков управлял компьютер с программным обеспечением, разработанным в Laser Zentrum Hannover. Данное программное обеспечение позволяет конвертировать компьютерную модель изготавливаемой структуры, представленную в формате STL, в соответствующую траекторию движения моторизованных столиков.

Изготовление фотонных кристаллов осуществлялось при средней мощности лазерного излучения 2.4 мВт и скорости сканирования 10 мкм/с. После завершения изготовления структуры образец проявлялся в изопропаноле для того, чтобы вымыть необлученный и, следовательно, не полимеризованный фоторезист.

На основе описанной технологии был изготовлен ряд образцов, в том числе структура размером $31 \times 25 \times 12$ мкм^3, каркас которой образован цилиндрами диаметром $\sim$ 740 нм. Изображения этой структуры (рис. 1c, d) были получены методом сканирующей электронной микроскопии. Цилиндры направлены вдоль векторов примитивной ячейки ГЦК-решетки $(\hat{x}+\hat{y})a/2$, $(\hat{y}+\hat{z})a/2$ и $(\hat{z}+\hat{x})a/2$, где $a \sim 4.2$ мкм – постоянная кубической решетки. Такая структура в точности воспроизводит систему отверстий на рис. 1a, т.е. представляет собой инвертированный яблоновит. Расчетный фактор заполнения структуры составляет $\sim 15\%$. Хорошо видно, что изготовленная методом лазерной нанолитографии структура инвертированного яблоновита (рис. 1c) практически идеальна и не обладает многочисленными типами дефектов, характерных для структуры синтетического опала, которая лишь в первом приближении соответствует ГЦК-решетке (рис. 1b).

Для теоретического исследования особенностей зонной структуры фотонных кристаллов с ГЦК-решеткой был проведен расчет собственных электромагнитных состояний в рамках векторного метода плоских волн. Следуя подходу, предложенному в работе [12], магнитное поле в периодической структуре можно записать в базисе обратного пространства:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r},t) = \exp[i(\omega t + \mathbf{kr})] \sum_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{gr})\mathbf{h}_{\mathbf{k},\mathbf{g}}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{k}$ – волновой вектор, $\mathbf{g}$ – векторы обратной решетки, ω – частота колебаний электромагнитного поля. Используя разложение (1), волновое уравнение для магнитного поля можно записать в виде

$$\hat{\mathbf{M}}\mathbf{h}_{\mathbf{k}} = \frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{h}_{\mathbf{k}}. \qquad (2)$$

В этом уравнении введено обозначение $\hat{\mathbf{M}}$ для положительно полуопределенного эрмитова оператора, матричные элементы $\mathbf{M}_{\mathbf{g}',\mathbf{g}}$ которого являются оператором $-(\mathbf{g}'+\mathbf{k}) \times \varepsilon_{\mathbf{g}'-\mathbf{g}}(\mathbf{g}+\mathbf{k})\times$, действующим на вектор $\mathbf{h}_{\mathbf{k},\mathbf{g}}$ (где $\varepsilon_{\mathbf{g}}$ – фурье-компонента функции, обратной диэлектрической проницаемости, c – скорость света в вакууме). Как было показано в работе [13], действие оператора $\hat{\mathbf{M}}$ на периодическую векторную функцию $\mathbf{h}_{\mathbf{k}}$ удобно вычислять с помощью двух быстрых преобразований Фурье (первое выполняется перед умножением на диэлектрическую проницаемость, а второе – сразу после умножения на диэлектрическую проницаемость). Следует отметить, что функция $\mathbf{h}_{\mathbf{k}}$ должна не только удовлетворять уравнению (2), но и соответствовать условию поперечности электромагнитных волн. Благодаря выбранному базису плоских волн это условие сводится к ортогональности фурье-компоненты $\mathbf{h}_{\mathbf{k},\mathbf{g}}$ и вектора $\mathbf{g}+\mathbf{k}$.

Ряд наименьших собственных частот, являющихся решением задачи (2), вычислялся с помощью варианта симметричной процедуры Ланцоша [14]. Для ускорения сходимости алгоритма пробное подпространство расширялось с помощью оператора, близкого к $\hat{\mathbf{M}}^{-1}$ (этот оператор описан в работе [15]). Кроме того, для уменьшения числа плоских волн (т.е. числа векторов обратной решетки, по которым вычисляется разложение (1)) мы применили метод эффективного тензора диэлектрической проницаемости [13, 15]. Определение эффективного тензора диэлектрической проницаемости основано на вычислении градиента диэлектрической проницаемости методом конечных разностей на мелкой сетке вблизи точки, в которой требуется найти значение этого тензора.

Для сравнения и анализа был проведен расчет фотонной зонной структуры для четырех фотонных кристаллов, обладающих ГЦК-решеткой: прямого и инвертированного опала и прямого и инвертированного яблоновита. Были рассчитаны зависимости частоты собственных состояний от волнового вектора $\mathbf{k}$ для 10 фотонных зон с наименьшей частотой. Задача на собственные числа решалась с учетом 30^3 плоских волн с помощью разложения (1) по векторам обратной решетки, которые находятся в пределах параллелепипеда, построенного на примитивных

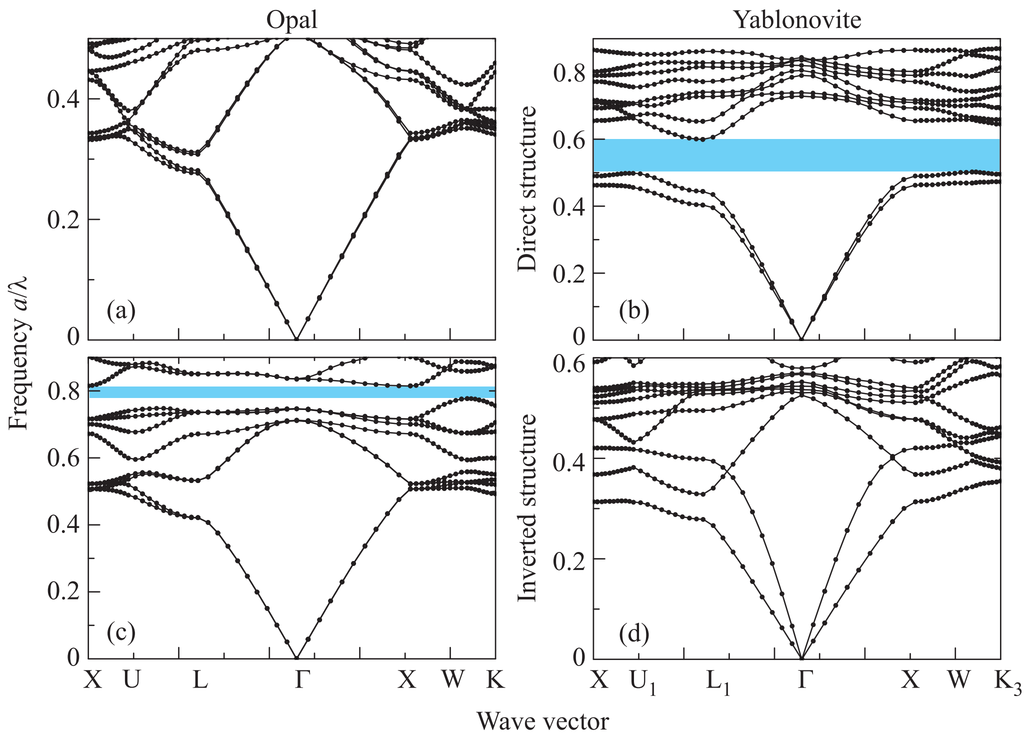

Рис. 2. Низкочастотная область фотонной зонной структуры четырех фотонных кристаллов, обладающих ГЦК-решеткой: прямого (a) и инвертированного (c) опала и прямого (b) и инвертированного (d) яблоновита. Вычисления выполнены для вещества с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 13$ в воздушном окружении. Волновые векторы приведены для участка неприводимой зоны Бриллюэна, которая включает края полной запрещенной зоны указанных структур

векторах обратной решетки (сторона параллелепипеда составляла 30 примитивных векторов обратной решетки). Для вычисления эффективного тензора диэлектрической проницаемости примитивная ячейка разбивалась на 150^3 элементов (с помощью сетки $150 \times 150 \times 150$).

Результаты вычислений представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что полная запрещенная зона, выделенная на рис. 2b, c, наблюдается у структур инвертированного опала и прямого яблоновита. У структур же прямого опала (рис. 2a) и обратного яблоновита (рис. 2d) она отсутствует. Дополнительные вычисления продемонстрировали отсутствие полной зоны по крайней мере до 25-й фотонной ветви. Отметим, что для прямого яблоновита наши результаты совпадают с опубликованными ранее [3, 4]: полная зона появляется между второй и третьей фотонными ветвями. В инвертированной же ГЦК-решетке сфер она формируется между восьмой и девятой фотонными ветвями [16–18]. В данной работе мы впервые продемонстрировали отсутствие полной запрещенной зоны в инвертированном яблоновите. Таким образом, для получения полной запрещенной зоны структуру (рис. 1c) необходимо инвертировать достаточно высококонтрастным веществом. На вопрос о том, каким именно, отвечают рис. 3 и 4.

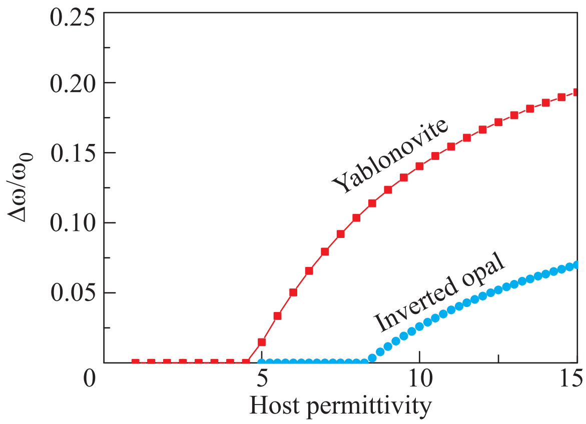

Рис. 3. Зависимость ширины полной запрещенной фотонной зоны $\Delta\omega/\omega_0$ от диэлектрической проницаемости ε для структуры прямого яблоновита (квадраты) и инвертированной ГЦК-структуры плотноупакованных шаров (кружки). В обеих структурах второй компонентой является воздух

На рис. 3 представлены расчетные зависимости ширины $\Delta\omega/\omega_0$ полной запрещенной фотонной зоны

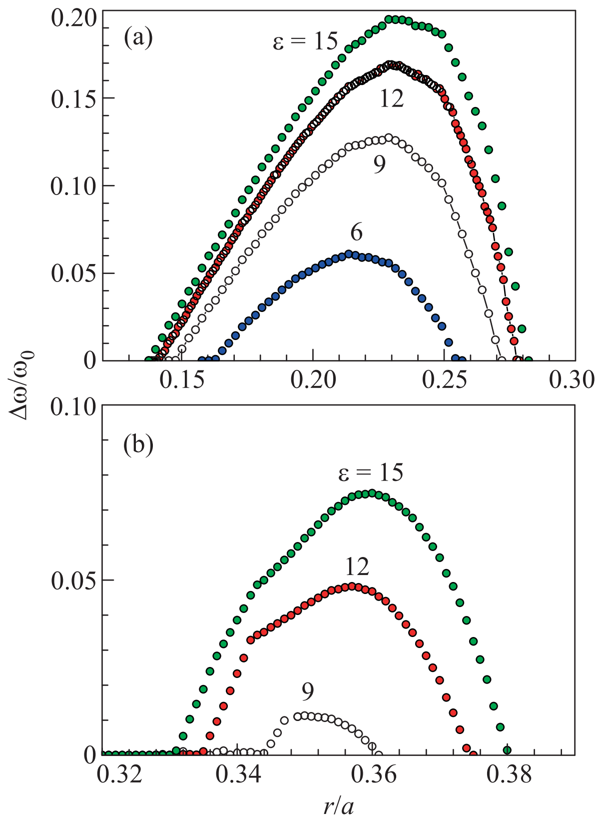

Рис. 4. (a) – Зависимость ширины полной запрещенной фотонной зоны $\Delta\omega/\omega_0$ от радиуса отверстий r/a (в единицах постоянной кубической решетки a) при разной диэлектрической проницаемости ε материала, образующего структуру прямого яблоновита. Отверстия структуры заполнены воздухом. (b) – Такая же зависимость для ГЦК-структуры воздушных шаров переменного радиуса r/a (инвертированный опал)

от диэлектрической проницаемости структуры ε для прямого яблоновита и инвертированного опала. Видно, что полная зона появляется сначала у прямого яблоновита при $\varepsilon = 4.8$. Ее ширина монотонно возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости матрицы (в исследованном диапазоне ε). При значении $\varepsilon = 8.7$ полная зона появляется также у инвертированной опаловой структуры, демонстрируя аналогичный монотонный рост ширины $\Delta\omega/\omega_0$ с увеличением диэлектрической проницаемости. Отметим, что для опалоподобной структуры аналогичные результаты были представлены ранее в работах [16–18].

Связь геометрических и диэлектрических параметров структур с величиной полной запрещенной зоны представлена на рис. 4. Результаты расчета демонстрируют диапазоны радиусов r/a цилиндрических отверстий в структуре яблоновита и радиусов шаров r/a в ГЦК опалоподобной структуре, которые соответствуют фотонным кристаллам с полной запрещенной зоной. Как отмечалось выше, с увеличением диэлектрической проницаемости ε фотонного кристалла область существования полной зоны расширяется. При этом существует оптимальное значение радиуса r/a, которое соответствует максимальной ширине полной запрещенной зоны при данном значении ε. Например, для прямого яблоновита при $\varepsilon = 12$ оптимальное значение $r = 0.232a$ (в работе [3] был получен близкий результат для диаметра цилиндрических отверстий, $D = 0.469a$). Эта величина соответствует фактору заполнения $f = 25\%$ (т.е. 75% объема образца заполнены воздухом). Отметим, что воздушные сферы в инвертированной ГЦК-решетке опала при их точечном касании также занимают бо́льшую часть объема образца (74%). При $\varepsilon = 12$ полная зона существует в прямом яблоновите в достаточно широком диапазоне: $0.14a < r < 0.28a$.

Таким образом, в данной работе мы впервые синтезировали 3D фотонный кристалл со структурой инвертированного яблоновита, на основе которого можно создать идеальную 3D фотонную структуру, обладающую полной запрещенной фотонной зоной в ИК или видимом диапазоне спектра. Метод состоит в инвертировании бездефектной структуры, изготовленной с помощью трехмерной лазерной нанолитографии, веществом с высоким показателем преломления. В частности, для созданного таким образом прямого яблоновита полная запрещенная зона будет “открываться” при значении $\varepsilon > 4.8$.

Работа выполнена в рамках гранта Правительства Российской Федерации по государственной поддержке научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (договор # 11.G34.31.0020 от 28 ноября 2010 г.), а также при частичной поддержке РФФИ (грант # 11-02-00865) и Австралийского исследовательского совета.

1. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
2. S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
3. E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and K. M. Leung, Phys. Rev. Lett. **67**, 2295 (1991).
4. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd Ed., Princeton Univ. Press, 2008.
5. *Optical Properties of Photonic Structures: Interplay of Order and Disorder* (ed. by M. F. Limonov and R. De La Rue), CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.

6. М. В. Рыбин, К. Б. Самусев, М. Ф. Лимонов, ФТТ **49**, 2174 (2007).
7. A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 063906 (2007).
8. M. V. Rybin, A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev et al., Phys. Rev. B **77**, 205106 (2008).
9. M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 023901 (2009).
10. M. Farsari and B. N. Chichkov, Nature Photonics **3**, 450 (2009).
11. A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov et al., ACS Nano **2**, 2257 (2008).
12. K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. **65**, 3152 (1990).
13. R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer et al., Phys. Rev. B **48**, 8434 (1993).
14. D. S. Watkins, *Fundamentals of Matrix Computations*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2002.
15. S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, Opt. Express **8**, 173 (2001).
16. R. Biswas, M. M. Sigalas, G. Subramania, and K. M. Ho, Phys. Rev. B **57**, 3701 (1998).
17. K. Busch and S. John, Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
18. A. Moroz and C. Sommers, J. of Physics: Cond. Matter **11**, 997 (1999).