

Ибрагимов Артем Рустамович

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЯЕМОГО  
ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОТРАЖАЮЩИХ  
СЛОЁВ ФОТОННО-ПЛАЗМОННЫХ СИСТЕМ

Специальность 2.2.3 – Технология и оборудование для производства  
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Научный руководитель:

**Панфилова Екатерина Вадимовна,**  
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Белянин Алексей Федорович,**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО МИРЭА (РТУ),  
ведущий научный сотрудник инновационно-  
инжинирингового центра микросенсорики

**Пятышев Александр Юрьевич,**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН ФИАН,  
высококвалифицированный старший научный  
сотрудник лаборатории «Комбинационное  
рассеяние света»

Ведущая организация:

**ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский университет «Московский  
институт электронной техники»**

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г. в \_\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета 24.2.331.16 в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана и на сайте [www.bmstu.ru](http://www.bmstu.ru)

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

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Телефон для справок: 8 (499) 263-66-33 \*3628

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.331.16,  
кандидат технических наук



Сырицкий Антони Борисович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Развитие оптоэлектроники напрямую связано с появлением новых материалов и их структурных композиций. Ярким примером таких структур являются самоорганизующиеся фотонно-кристаллические пленки (СФКП), характеризующиеся, как и классические фотонные кристаллы (ФК), изменением диэлектрической проницаемости в пространственных направлениях с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света. Технологии самоорганизации сферических нано- и микрочастиц являются наиболее экономичным методом формирования двух- и трехмерных фотонно-кристаллических матриц, причем, эффект экономии увеличивается с ростом количества слоев микрочастиц от 3...4 до 30. В последнее время наблюдается количественно-качественный прорыв, характеризуемый постепенным переходом от многочисленных теоретических исследований к практическому применению СФКП в изделиях оптоэлектроники.

СФКП характеризуются наличием фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ), спектрально согласующейся с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР) проводящих наночастиц. Это согласование открывает возможность создания масштабируемых фотонно-плазмонных систем на основе взаимодействия ФЗЗ и ЛППР, обеспечивающего управление откликом плазмонного резонатора посредством локализации и усиления электромагнитного поля в диапазоне, соответствующем селективно отраженной фотонным кристаллом длине волны. Баланс между спектральной селективностью и устойчивостью к шумам фотонно-плазмонной системы напрямую связан со спектральными характеристиками ФК отражателя, которые зависят от монодисперсности частиц, дефектности структуры фотонного кристалла и количества слоёв сферических частиц в СФКП. Контроль этих факторов обеспечит предсказуемость ФЗЗ и точную настройку фотонно-плазмонного взаимодействия.

Разработкой воспроизводимых способов формирования систем на основе СФКП занимаются научные группы под руководством Мэрлоу Ф. (Институт исследования угля Общества Макса Планка, Германия), Лопез К. (Институт материаловедения Мадрида, Испания), Х.Й. Чжэн (Центр передового лазерного производства, Китай). В России исследованиям в этой сфере посвящены работы Самойловича М.И., Беянина А.Ф. (формирование и исследование свойств массивных самоорганизующихся ФК матриц из кремнезема), Цветкова М.Ю. (разработка устройств электронной техники на основе самоорганизующихся ФК), Панфиловой Е.В. (осаждение и исследование СФКП), Горелика В.С. (изучение оптических эффектов в СФКП и квантовых фотонных кристаллах на их основе), Романова С.Г. (повышение эффективности взаимодействия ФК и фотонно-плазмонных структур с электромагнитным излучением).

Благодаря их трудам нарабатан опыт формирования самоорганизующихся фотонных кристаллов и структур на их основе, а также доказана перспективность этого класса материалов для оптоэлектроники и не только. Наиболее перспективным методом получения СФКП с точки зрения контролируемости процесса является вертикальное вытягивание подложки из содержащего частицы объема. Однако до сих пор отсутствует решение, позволяющее управляемо

получать с его помощью бездефектные образцы СФКП с заданным числом слоев монодисперсных микросфер.

Поэтому **целью** настоящей работы является разработка физико-технологических основ процесса управляемого формирования бездефектных самоорганизующихся фотонно-кристаллических пленок с заданным количеством слоев для настройки спектральных характеристик фотонной запрещенной зоны.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Теоретически обосновать и экспериментально отработать технологические решения, обеспечивающие возможность управляемой самоорганизации частиц в ФК пленки;
2. Определить критерии оценки качества структуры СФКП и выявить параметры и режимы процесса вертикального вытягивания, значимо влияющие на них;
3. Определить условия минимизации дефектности СФКП посредством выявления оптимальных значений факторов, значимо влияющих на качество структуры СФКП;
4. Разработать методику получения СФКП с контролируемым количеством слоев методом вертикального вытягивания подложки;
5. Исследовать структурные и спектральные характеристики созданных в соответствии с разработанной методикой образцов фотонных кристаллов и определить возможности их прикладного использования.

#### **Научная новизна работы:**

1. Теоретически обоснованы и экспериментально выявлены зависимости частоты вращения и продолжительности скоростного зонального центрифугирования (СЗЦ) от материала, диаметра и концентрации частиц, на основе которых следует определять режимы процесса с целью улучшения монодисперсности частиц, используемых для формирования СФКП;
2. На основе уточненной теории ДЛФО (Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека) в части учета сил сольватации, стерических сил, водородных связей и мостиковых взаимодействий выявлены условия подготовки сред и подложек, необходимые для управляемой самоорганизации сферических частиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и полистирольного латекса (PS) с карбоксильными группами в упорядоченные структуры;
3. Разработана методика оценки качества структуры СФКП, на основе которой в результате оптимизации процесса вертикального вытягивания по многопараметрическому критерию качества структуры СФКП установлены значения водородного показателя, температуры раствора, угла наклона подложки, влажности в рабочем пространстве и шероховатости подложки, при которых следует осаждать СФКП;
4. Впервые теоретически обоснована, выявлена, а также экспериментально подтверждена зависимость количества слоёв СФКП, формируемых методом вертикального вытягивания, от скорости вытягивания, концентрации раствора, размеров частиц и габаритных размеров подложки;
5. Доказана возможность варьирования шириной ФЗЗ и коэффициентом отражения СФКП на длине волны, соответствующей максимуму отражения в

области ФЗЗ, посредством контролируемого изменения скорости вертикального вытягивания.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработана технология формирования бездефектных монокристаллических СФКП из частиц  $\text{SiO}_2$  и PS, с фотонной запрещенной зоной в диапазоне 200–800 нм;
2. Разработана и запатентована установка вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора, позволяющая получать ФК пленки с заданными спектральными характеристиками;
3. Разработана и обучена на изготовленных тестовых образцах периодических прецизионных структур комбинированная искусственная нейронная сеть (ИНС) для определения режимов исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) пленок из органических и неорганических микросфер в режиме прерывистого контакта с целью предотвращения появления артефактов;
4. На примере изготовленных образцов фотонно-кристаллических отражателей доказана возможность управляемого варьирования шириной на полувысоте (FWHM) ФЗЗ в диапазоне от 25 до 51 нм за счёт варьирования числа слоев от 1 до 15.

#### **Степень достоверности полученных результатов.**

Достоверность работы обеспечивается обширным комплексным анализом теоретической базы и результатов сторонних и собственных экспериментальных исследований. Теоретические результаты работы не противоречат известным положениям, а экспериментальная апробация показывает высокую согласованность теории с практикой. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных поверенных средств измерения и апробированных методик проведения исследований.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанный способ СЗЦ за счет варьирования частотой вращения и продолжительностью процесса обеспечивает монодисперсность частиц  $\text{SiO}_2$  посредством разделения исходного массива частиц размером 195–360 нм на фракции с шагом 2 нм;
2. Разработанная технология формирования СФКП методом вертикального вытягивания при использовании оптимальных значений концентрации, равной  $5 \pm 0,5\%$ , температуры раствора –  $30 \pm 3$  °С и pH –  $7 \pm 0,5$  позволяет получать на подложках со среднеквадратичной шероховатостью ( $R_q$ ) не более 5 нм пленки с прогнозируемым положением ФЗЗ, соответствующим плотноупакованной структуре, и коэффициентом отражения в области ФЗЗ равным 0,2.
3. Разработанная методика определения параметров процесса формирования СФКП методом вертикального вытягивания за счет варьирования скоростью перемещения подложки в интервалах от 0,01 до 1 мм/мин обеспечивает получение пленок с заданным числом слоёв от монослоя до 35;
4. Разработанный комплекс мер по обеспечению возможности реализации управляемой самоорганизации частиц  $\text{SiO}_2$  и PS диаметром 100 – 360 нм, достижению их монодисперсности, устранению дефектов и получению пленок с

заданным числом слоев от монослоя и выше позволяет получать фотонно-кристаллические пленки с шириной ФЗЗ на полувысоте от 20 до 50 нм, обеспечивая спектральное согласование ФЗЗ и ЛППР в фотонно-плазмонных резонаторах.

### **Апробация работы.**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на четвертом и пятом междисциплинарных научных форумах с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018, 2019), Международной научной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (Саратов, 2018), Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов (с международным участием) «Будущее машиностроения России» (Москва, 2018, 2021), 10-й Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2019), на XXV научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (2018, 2019, 2021, 2023), Всероссийской научно-технической конференции «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» (Москва, 2018, 2019), 3-ей Международной конференции «Сканирующая зондовая микроскопия» (Екатеринбург, 2019), 3-ей Европейской конференции по «Умным наноматериалам» «SNAIA» (Париж, 2020), Международной конференции «SPb РОЕМ» (Санкт-Петербург, 2020), 6-ой и 7-ой Международных молодежных конференциях по радиоэлектронике, электротехнике и энергетике «РЕЕPE» (Москва, 2024, 2025), Российском форуме 10-й Научной конференции «Микроэлектроника 2024» (Сочи, 2024), 9-ом Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (Самара, 2024).

Разработанные технологии, оборудование и изготовленные образцы отмечены дипломами 1-й и 2-й степени научно-инженерных выставок «ПОЛИТЕХНИКА» (Москва, 2017, 2018, 2022, 2023, 2024).

### **Внедрение результатов работы.**

Результаты выполненной работы применяются в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, а также, в соответствии с существующими соглашениями, приняты к использованию в совместных разработках МГТУ им. Н.Э. Баумана с Новосибирским государственным университетом и Петербургским институтом ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт».

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 35 научных работ, 10 из которых – в изданиях, рецензируемых SCOPUS, 5 – в журналах, входящих в список ВАК, и 20 – в изданиях, включенных в РИНЦ, результаты были представлены на 5 научно-технических выставках, получено 2 патента на изобретение (№2 804 882 С1, № 2 832 259 С1).

### **Личный вклад автора.**

Проведение анализа современного состояния исследований в области управляемой самоорганизации частиц в ФК пленки, разработка методики повышения монодисперсности микрочастиц SiO<sub>2</sub>, разработка способа получения

СФКП с контролируемым количеством слоёв методом вертикального вытягивания подложки, разработка специального технологического оборудования для проведения процесса вертикального вытягивания, определение условий минимизации дефектов СФКП, проведение экспериментов по исследованию структурных и спектральных характеристик образцов.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 209 наименований. Работа содержит 167 страниц машинописного текста, в том числе 40 таблиц и 61 рисунок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность, определена цель и поставлены задачи работы, сформулированы положения, определяющие новизну и практическую ценность полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены результаты анализа современного состояния исследований в области прикладного использования тонкопленочных наноструктур на основе СФКП в оптоэлектронике и, в частности, в плазмонике, а также особенностей технологий их формирования.

СФКП представляют собой упорядоченную периодическую структуру, сформированную из самоорганизующихся коллоидных частиц. В качестве материалов для формирования СФКП на практике используются сферы  $\text{SiO}_2$  и монодисперсного PS размером 100–600 нм. Периодическое изменение коэффициента преломления, определяемое строением матрицы, обуславливает у СФКП наличие ФЗЗ, ограничивающей распространение света определенной частоты в одном или нескольких пространственных направлениях, позволяет использовать их при создании изделий оптоэлектронной техники. Спектральное согласование фотонной запрещенной зоны и ЛППР на длинах волн 300 нм (Al)...800 нм (Au) делает СФКП идеальным материалом для создания ФК отражателей гибридных фотонно-плазмонных резонаторов. В таких системах контролирующая резонанс ФК структура отражает свет в определенном настраиваемом диапазоне, наночастицы резонируют на соответствующей длине волны, и возникает гибридная фотонно-плазмонная мода. Их преимуществом является масштабируемость – СФКП легко интегрируются с плазмонными частицами в практически неограниченных масштабах. В сенсорике фотонно-плазмонные резонаторы идеальны для детектирования, сочетающего чувствительность плазмонов и спектральную точность фотонного кристалла, настраиваемую через параметры ФЗЗ.

Определяющие настройки резонанса параметры ФЗЗ зависят от структуры отражателя: монодисперсности образующих фотонный кристалл частиц, количества их слоев и дефектности структуры. Поэтому для производства фотонно-плазмонных резонаторов необходимо обеспечить контроль и управление этими параметрами. Для соответствия положения ФЗЗ условию Брэггов-Вульфа стандартное отклонение размеров монодисперсных частиц не должно превышать 3%. В структуре СФКП должны отсутствовать нарушающие ее вакансии, дефекты

Френкеля и трещины. Контроль и выбор оптимального для конкретной задачи количества слоёв СФКП в диапазоне от 1 до 30 за счет управляемого варьирования шириной ФЗЗ должен обеспечить возможность управления, с одной стороны, спектральной селективностью, с другой – перекрытием плазмонного резонанса и устойчивостью к шумам.

**Во второй главе** представлены технологические решения, обеспечивающие контролируемую и управляемую сборку частиц в фотонно-кристаллические пленки посредством подготовки сред и подложек, для повышения монодисперсности частиц и создания условий для самоорганизации.

Рациональным способом повышения монодисперсности частиц посредством разделения содержащего их раствора на фракции является скоростное центрифугирование с зонированием плотности наполнителя центрифужных пробирок с градиентом, определяемым исходя из размера обрабатываемых частиц. После начала центрифугирования частица ускоряется по направлению ко дну пробирки, а затем – после достижения равновесия сил трения, выталкивания и центробежной – движется с постоянной скоростью, пропорциональной разнице плотностей частицы и среды, квадрату размера частиц и частоте центробежного вращения, но обратно пропорциональной вязкости и/или концентрации центробежной среды. Поскольку при градиентном центрифугировании частице необходимо пройти через множество слоев жидкости с возрастающими от верхнего слоя к нижнему плотностями, продолжительность центрифугирования зависит от номера слоя. Самым крупным частицам с размером  $d_{max}$  требуется самое непродолжительное время центрифугирования  $t_{цmin}$ , чтобы пройти сквозь самую разбавленную среду, в то время как самым маленьким частицам требуется наибольшее время  $t_{цmax}$  для прохождения через наиболее концентрированную часть среды. Частице с размерами между  $d_{max}$  и  $d_{min}$  потребуется центробежное время  $t_{ц}$  в промежутке  $t_{цmin}$  и  $t_{цmax}$ . Соответственно, условие, определяющее продолжительность центрифугирования, выглядит следующим образом:

$$n_{ц} \frac{18\eta_1 L_1}{(\rho_p - \rho_{m_1}) d^2 \omega^2 r_{ц}} < t_{ц} < n_{ц} \frac{18\eta_k L_k}{(\rho_p - \rho_{m_k}) d^2 \omega^2 r_{ц}} \quad (1),$$

где  $\rho_p$  и  $\rho_{m_i}$  – плотность частицы и плотность разделительной  $i$ -й среды соответственно ( $i=1 \dots n_{ц}$ ),  $\omega$  – частота вращения,  $r_{ц}$  – центробежный радиус частицы (расстояние от оси центрифуги),  $\eta_i$  – вязкость  $i$ -й среды и  $L_i$  – толщина  $i$ -го слоя.

В качестве разделительной среды рекомендуется использовать раствор сахарозы, т. к. она является инертной по отношению к коллоидным частицам отличающегося полидисперсностью  $\text{SiO}_2$  и не вступает с его поверхностью в реакции взаимодействия. Варьируя концентрацией сахарозы в растворе, можно управлять градиентом плотности в широком диапазоне.

Для оценки монодисперсности обработанного раствора определялось стандартное отклонение среднего значения диаметра частиц, рассчитываемое по результатам измерения диаметров 800 частиц на обработанном в приложении MIPAR СЭМ-изображении капли раствора. В Таблице 1 представлен результат разделения, синтезированного методом Штобера раствора  $\text{SiO}_2$  на 4 фракции. На



рисунках обозначено распределение диаметров частиц в исходном (цветная гистограмма) и обработанном (черная гистограмма) растворах. Очевидно, что метод позволяет разделять частицы на фракции с шагом до единиц нанометров.

Таблица 1.

Результат фракционирования частиц методом СЗЦ

Номер фракции	Исходный раствор	1	2	3	4
Средний диаметр частиц, нм	295	264	266	275	276
Стандартное отклонение средних значений диаметра, нм	0,79	0,52	0,51	0,57	0,75
Гистограммы					
Примечание – d – диаметр частицы, нм; Q – количество частиц, шт.					

Поведение частиц, обладающих специфическими поверхностными группами и двойным электрическим слоем, подчиняется уточненной теории ДЛФО, в соответствии с которой временная агрегативная устойчивость определяется присутствием энергетического барьера отталкивания, связанного с действием электростатических и стерических сил, а также сил сольватации. Если преобладает притяжение, связанное с действием сил Ван-дер-Ваальса, мостиковыми взаимодействиями, гидрофобным эффектом и наличием водородных связей, происходит коагуляция. Поскольку не входящие в классическую теорию ДЛФО факторы не поддаются количественной оценке, и построение энергетического профиля, учитывающего все эффекты, является сложнореализуемой на практике задачей, для обеспечения возможности управления взаимодействием частиц между собой и подложкой и, таким образом, осаждением пленки, необходимо минимизировать вклад сил, не входящих в классическую теорию ДЛФО посредством выбора рациональных дисперсионных сред и сред для очистки подложки, определяющих стерические силы, силы сольватации, гидрофобный эффект и образование водородных связей.

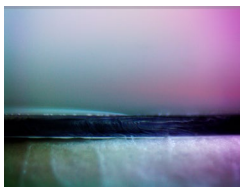
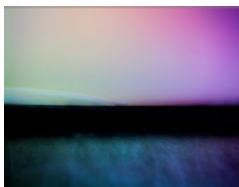
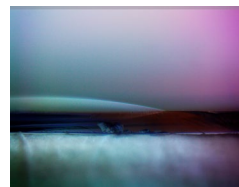
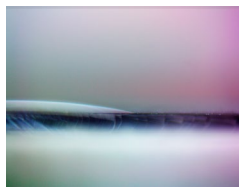

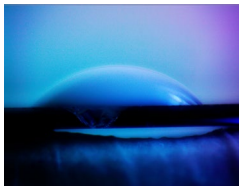


На практике установлено, что использование воды, являющейся полярным растворителем, в качестве среды раствора полностью исключает мостиковые взаимодействия, наличие которых приводит к коагуляции и необратимой агрегации. Кроме того, в водной среде гидроксильные группы на поверхности частиц образуют водородные связи с водой, создавая гидратный слой вокруг частиц. Структурированная вода между частицами создаёт дополнительное отталкивание, уменьшая агрегацию частиц между собой.

Поскольку загрязнения органического характера, адсорбированные на поверхности, могут локально усиливать стерическое отталкивание, для очистки подложки следует использовать методы и среды, уменьшающие стерические силы. Использование ацетона снижает гидратацию поверхности, уменьшая силы сольватации и увеличивая гидрофобный эффект, следствием которого является формирование более упорядоченной структуры.

Результаты исследования влияния среды раствора и среды очистки подложки на краевой угол смачивания подтвердили, что наибольший угол смачивания и наиболее упорядоченная структура формируются при использовании водной среды раствора при очистке подложек в ацетоне (Таблица 2).

Таблица 2.

Влияние сред на угол смачивания коллоидного раствора с кремниевой подложкой

Среды очистки Среды раствора	Без очистки	Деионизир. вода	Изопропил. спирт	Ацетон
Аммиачный				
	11,09	19,64	14,04	15,59
Водный				
	28,33	49,56	53,80	55,95

Так, после замены среды раствора  $\text{SiO}_2$  с аммиачной на водную относительная суммарная площадь агрегатов частиц в каплях, нанесенных на очищенные в ацетоне в течение 5 минут подложки, уменьшилась с 9,86% до 0,24%.

**Третья глава** посвящена выявлению условий минимизации дефектности СФКП на стадии их формирования.

Процесс получения СФКП методом вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора реализуется за счет сил поверхностного натяжения жидкости в области мениска на границе раздела сред подложка – воздух – коллоидный раствор и её испарения, вызывающего поток частиц в данную область. Для осуществления плавного вытягивания подложки была разработана автоматизированная установка вертикального вытягивания (Рисунок 1, а, б). Перемещение подложки осуществляется с помощью шагового двигателя Nema 17 с углом одного шага  $0,9^\circ$ , подключенного к микроконтроллеру Arduino Mega 2560 через драйвер, который делит каждый шаг на 256 микрошагов, обеспечивая перемещение подложки за один микрошаг двигателя на 306,85 нм. Управление установкой обеспечивается с помощью клавиатуры, с выводом на цифровой дисплей текущей скорости вытягивания и оставшегося времени вытягивания в

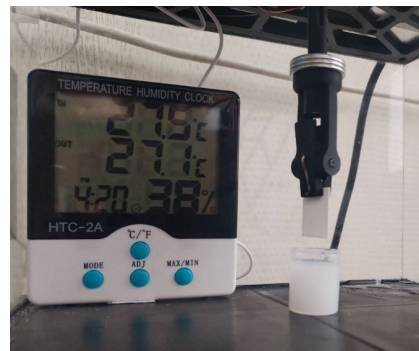
зависимости от заданной длины подложки. Рабочая камера установки изготовлена из прозрачного органического стекла, что позволяет визуально контролировать процесс нанесения пленки, минимизируя загрязнения из окружающей среды. В рабочей камере располагаются датчик контроля температуры и влажности внутри камеры. Подложкодержатель установки вертикального вытягивания, закреплённый на нерастяжимой ленте, изготовлен с применением аддитивных технологий с возможностью осуществления контроля угла наклона подложки относительно вертикальной оси (Рисунок 1, в). Предусмотрена возможность увеличения его массы за счет установки дополнительных металлических шайб для уменьшения вибраций, вызванных работой шагового двигателя.



а



б



в

Рисунок 1. Установка вертикального вытягивания: а) трёхмерная модель; б) разработанная установка; в) рабочая камера

Факторное пространство экспериментального исследования процесса определялось параметрами, предположительно оказывающими влияние на процесс формирования сплошной упорядоченной бездефектной пленки (Таблица 3).

Таблица 3.

Факторы процесса и диапазоны их варьирования

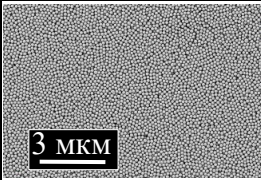
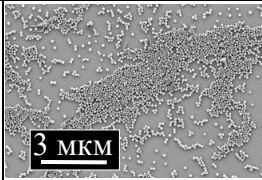
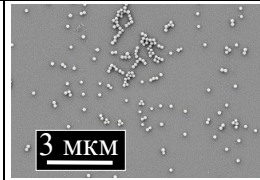
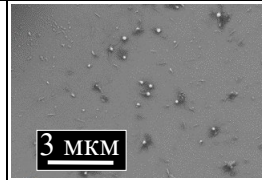
Факторы и их обозначения		Нижний уровень	Верхний уровень
Диаметр частиц, нм	$X_1$	190	250
Среда раствора	$X_2$	Аммиачная	Вода
Концентрация раствора, %	$X_3$	1	10
рН раствора	$X_4$	2	12
Степень очистки подложки	$X_5$	Без очистки	3 этапа очистки
Шероховатость подложки ( $R_q$ ), нм	$X_6$	50	0,5
Скорость вытягивания подложки, мм/мин	$X_7$	0,1	1
Температура раствора, °C	$X_8$	10	40
Угол наклона подложкодержателя, град	$X_9$	-5	30
Влажность, %	$X_{10}$	40	80

Контролируемым параметром являлся обобщенный критерий качества СФКП, включающий в себя оценку сплошности покрытия подложки частицами, оценку отклонения расположения частиц в одной плоскости, рассчитываемую через среднее расстояние от частицы до ближайших соседей, оценки наличия трещин /

точечных дефектов в плёнке, структурированности пленки и оптических свойств СФКП. Значения каждого из критериев были нормализованы и каждому из них методом энтропии был присвоен весовой коэффициент. Взвешенная сумма значений частных критериев определяла значение обобщенного критерия. Минимальное близкое к 0 значение соответствует бездефектной пленке, максимальное близкое к 1 – несформировавшейся структуре (Таблица 4).

Таблица 4.

Оценка качества пленки с помощью обобщенного критерия качества

СЭМ изображение				
Значение обобщённого критерия оценки качества структуры	0,10558	0,3513	0,6001	1,0000

Реализованный по сверхнасыщенному плану эксперимент выявил наиболее существенные факторы процесса: концентрацию раствора, pH раствора, скорость вытягивания подложки, температуру раствора и шероховатость подложки (Рисунок 2).

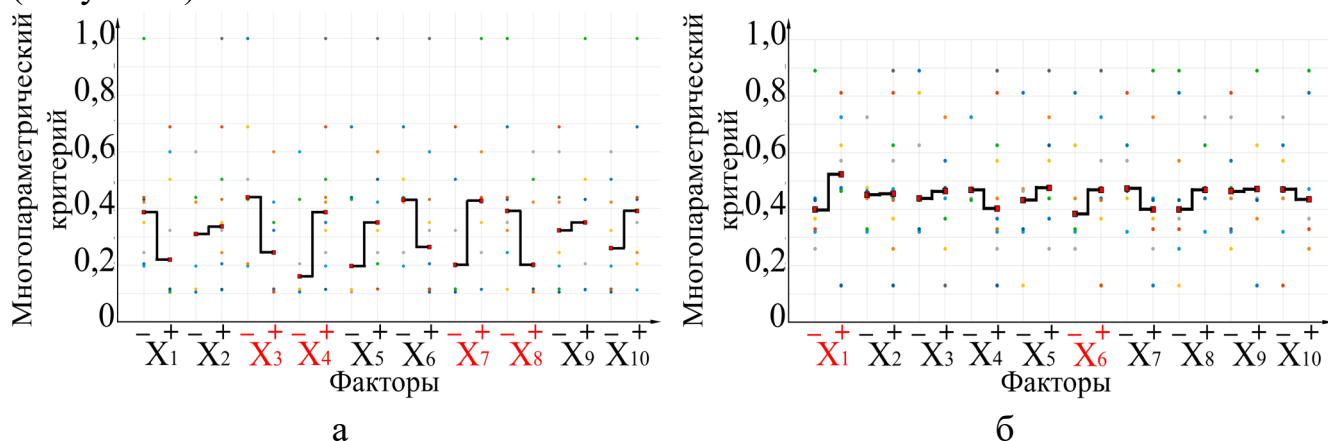


Рисунок 2. Диаграммы рассеяния, построенные на: а) первом; б) втором этапе проведения отсеивающих экспериментов

В результате многоэтапной оптимизации были определены оптимальные с точки зрения качества структуры значения: концентрация –  $5 \pm 0,5\%$ , температура раствора –  $30 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH –  $7 \pm 0,5$ . Среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) подложки не должна превышать 5 нм. Влияние на дефектность пленки скорости вытягивания в исследуемом диапазоне значений определяется взаимодействием с другими параметрами, прежде всего, температурой раствора. Поэтому формирование структур с минимальным количеством дефектов возможно в широком диапазоне значений скорости: 0,1...1 мм/мин, зависящих от размера частиц и заданного количества слоев пленки (Рисунок 3).



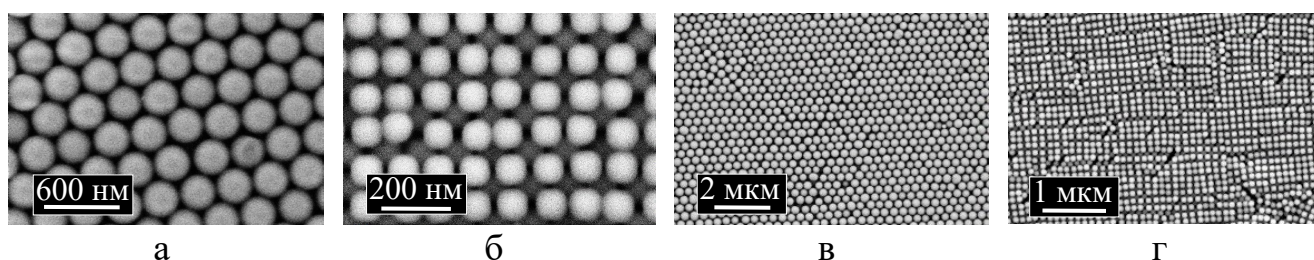


Рисунок 3. СФКП из частиц PS (а, в) диаметром 300 нм, (б, г) диаметром 100 нм

**В четвертой главе** представлены результаты разработки процесса формирования СФКП с заданным количеством слоев.

При получении СФКП методом вертикального вытягивания подложки из раствора возможность появления количества частиц, достаточного для формирования сплошного слоя, в области мениска на границе раздела сред подложка – воздух – раствор напрямую зависит от скорости вытягивания подложки из раствора. При слишком большой скорости вытягивания количество частиц, принесенных в область мениска, недостаточно для формирования слоя; при уменьшении скорости до оптимального значения частицы, принесенные потоком, начинают формировать монослой; при дальнейшем уменьшении скорости вытягивания частицы начинают наслаиваться друг на друга, образуя многослойную пленку (Рисунок 4). Поток частиц, притягиваемых в область мениска в единицу времени, можно рассчитать с помощью уравнения равновесия сил. Средняя скорость движения одной частицы  $V_{\text{ср}}$  определяется из баланса сил Ван-дер-Ваальса, Архимеда, Стокса, тяжести и силы, возникающей в области мениска за счет испарения жидкости. Высота мениска  $h$  рассчитывается с помощью уравнения Юнга-Лапласа с учётом краевого угла смачивания. Зная высоту мениска, среднюю скорость движения одной частицы, концентрацию коллоидного раствора и ширину подложки, можно вычислить скорость притока частиц в область мениска в единицу времени и занимаемую формируемым из них монослоем площадь.

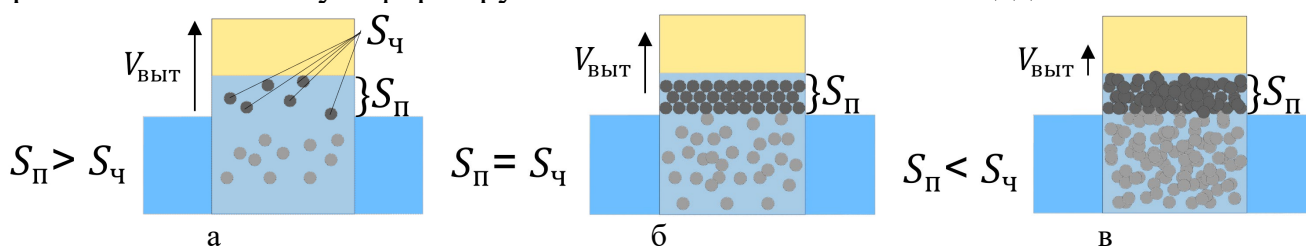


Рисунок 4. Модель роста СФКП методом вертикального вытягивания в зависимости от скорости притока частиц в область мениска ( $V_{\text{выт}}$  – скорость вытягивания,  $S_{\text{п}}$  – площадь, освобождаемая на подложке за единицу времени,  $S_{\text{ч}}$  – площадь, занимаемая частицами, принесенными потоком в область мениска):  
(а) пленка не образуется, (б) монослой, (в) – многослойная структура.

Поскольку за единицу времени на подложке, вытягиваемой из раствора, освобождается площадь, в которой может разместиться определенное количество частиц, из отношения этих площадей можно вычислить количество слоёв  $k$  в коллоидной фотонно-кристаллической плёнке в зависимости от скорости вытягивания подложки из раствора (Рисунок 5):

$$k = \frac{S_{\text{ч}}}{S_{\text{п}}} = \frac{hV_{\text{сп}}\omega_{\text{ч}}\pi R_{\text{ч}}^2}{V_{\text{выт}}} \quad (2),$$

где  $S_{\text{ч}}$  – площадь, занимаемая частицами,  $S_{\text{п}}$  – площадь вытянутой из раствора подложки,  $V_{\text{выт}}$  – скорость вертикального вытягивания,  $\omega_{\text{ч}}$  – концентрация коллоидного раствора,  $R_{\text{ч}}$  – радиус частицы.

В Таблице 5 представлено сравнение теоретически рассчитанного значения количества слоёв фотонно-кристаллической плёнки и полученного экспериментально из растворов PS с диаметром частиц 300 нм и концентрацией 5% и PS с диаметром частиц 100 нм и концентрацией 3,7%. При скорости вытягивания 0,1 мм/мин появляется расхождение в полученном и рассчитанном количестве слоёв, т. к. такая скорость сопоставима со скоростью испарения раствора.

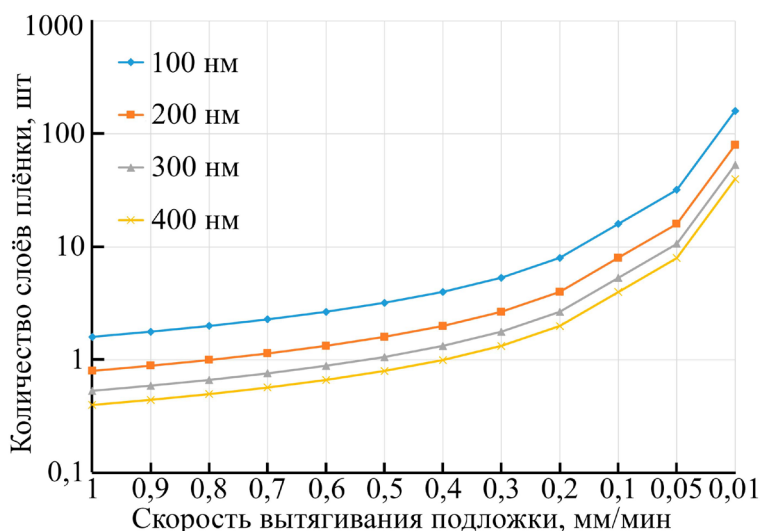


Рисунок 5. Теоретическая зависимость количества слоёв от скорости и диаметра частиц SiO<sub>2</sub>.

Таблица 5.

Экспериментальная зависимость количества слоёв СФКП из частиц PS с диаметром частиц 300 нм и 100 нм от скорости вытягивания на кремниевой подложке

Коллоидный раствор PS с размером частиц 300 нм и концентрацией 5%				Коллоидный раствор PS с размером частиц 100 нм и концентрацией 3,7%			
$V_{\text{выт}}$ , мм/мин	Теор. знач., шт.	Экспер. знач., шт.	Изображение	$V_{\text{выт}}$ , мм/мин	Теор. знач., шт.	Экспер. знач., шт.	Изображение
1	1	1		1,8	1	1	
0,5	2	2		1,0	2	2	
0,2	5	5		0,5	4	4	
0,1	9	15		0,1	21	34	

**В пятой главе** представлены результаты исследования возможностей прикладного использования образцов СФКП.

Исследуемые образцы были изготовлены из частиц  $\text{SiO}_2$  и PS с диаметром 250...300 нм с использованием разработанных методов и оптимальных режимов. Методами АСМ и СЭМ микроскопии на микроскопах NT-MDT Solver NEXT и Carl Zeiss Crossbeam 550, соответственно, в образцах был выявлен дальний порядок в расположении коллоидных частиц, образующих ГЦК или ГПУ решетки с ориентацией плоскости (111) параллельно подложке (Рисунок 6).

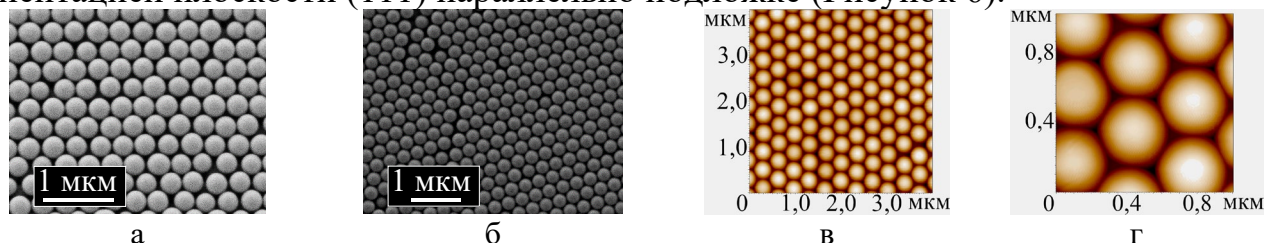


Рисунок 6. Тестовые образцы: а,б) СЭМ изображения; в,г) АСМ изображения структур из: а)  $\text{SiO}_2$ ; б, в, г) PS с диаметром частиц 300 нм

С учетом структурного совершенства образцов СФКП было предложено использовать их в качестве тестовых для настройки параметров сканирования зондового микроскопа в режиме атомно-силовой микроскопии методом прерывистого контакта с целью предупреждения появления характерных для этого способа артефактов. Тестовые образцы представляли собой вырезанные из кремниевых подложек пластины размером 10x10 мм с осажденной на их поверхность многослойной СФКП из частиц  $\text{SiO}_2$  и PS диаметром 300 нм.

Для автоматизации процедуры настройки скорости движения зонда (Rate), коэффициента обратной связи (Gain), параметра, определяющего расстояние между зондом и образцом (Set Point), и параметра, определяющего амплитуду колебаний зонда (Amplitude) посредством их корректировки в процессе сканирования была разработана ИНС, содержащая слои свертки, подвыборки и регуляризации, и дополненная сетью с архитектурой многослойного персептрона, отвечающей за анализ входных параметров процесса. Обучение сети было осуществлено на тестовых образцах. Полученная модель оказалась способна выдавать качественные корректировки параметров сканирования (Таблица 6). Ошибка обобщения при обработке АСМ-изображений не превышает 10%. Такая нейросетевая модель в комплекте с ФК тестовыми образцами значительно упрощает процедуру лабораторных исследований.

Таблица 6.

Результаты использования тестовых образцов СФКП для обучения ИНС, корректирующей настройки сканирования АСМ

Параметр сканирования	Ошибка обобщения на образце без артефактов		Ошибка обобщения на образце с артефактами	
	Требуемое значение корректировки	Выход НС	Требуемое значение корректировки	Выход НС
Set Point, нА	0	-2,10	7,59	8,040
Gain	0	0,09	-0,55	-0,529
Rate, Гц	0	0,01	0,20	0,197
Amplitude, В	0	-0,10	-0,80	0,734



Образцы ФК отражателей представляли собой СФКП из PS (Рисунок 7, а) с диаметром частиц 260 нм толщиной в 1...22 слоя, нанесенные на кремниевые подложки размером 10x10 мм. Спектры отражения образцов, полученные на спектрофотометре IZOVAC Epsilon, демонстрируют резкий пик, соответствующий ФЗЗ, согласуемый с моделью Брэггов-Вульфа (Рисунок 7, б). Положение запрещенной зоны  $\lambda$  совпадает с теоретически рассчитанным значением, соответствующим плотноупакованной структуре с точностью до более чем 99%.

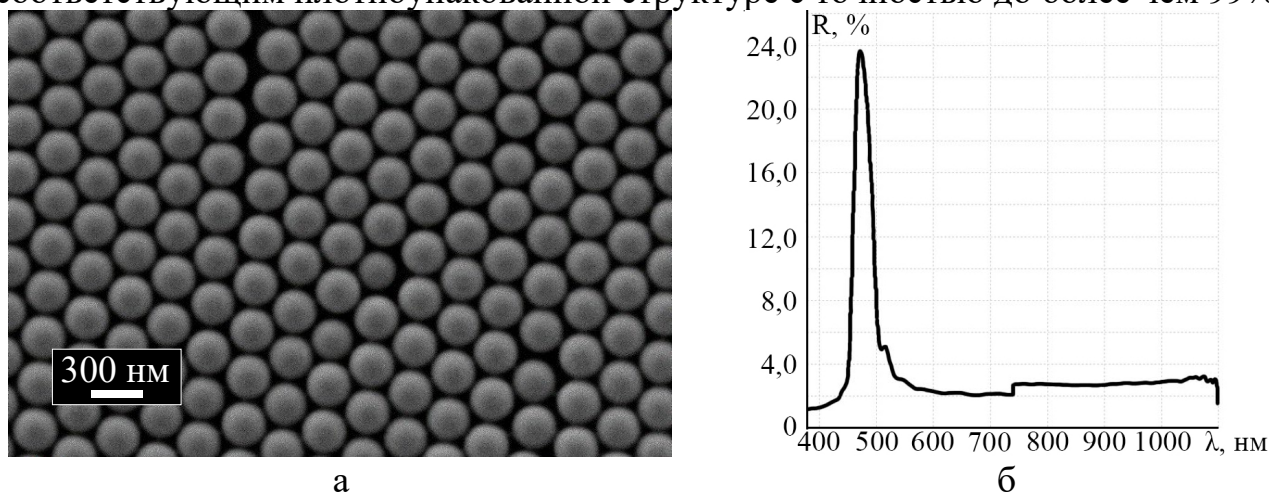


Рисунок 7. ФК отражатель: а) СЭМ изображение; б) фотонная запрещенная зона

Подтверждено, что при уменьшении скорости вытягивания и соответствующем увеличении количества слоёв в СФКП  $\lambda$  остается неизменной в пределах воспроизводимости процесса, при этом вначале происходит увеличение коэффициента отражения в области ФЗЗ, затем по достижении толщины пленки в  $\sim 10$  слоев наблюдается его уменьшение. Измеренное значение FWHM ФЗЗ  $\Delta\lambda$  с ростом числа слоев до 10...15 ожидаемо уменьшается до 25...30 нм (Рисунок 8). Однако далее по причине поглощений в многослойной пленке  $\Delta\lambda$  начинает увеличиваться, формируя широкую ( $\sim 50$  нм) ФЗЗ.

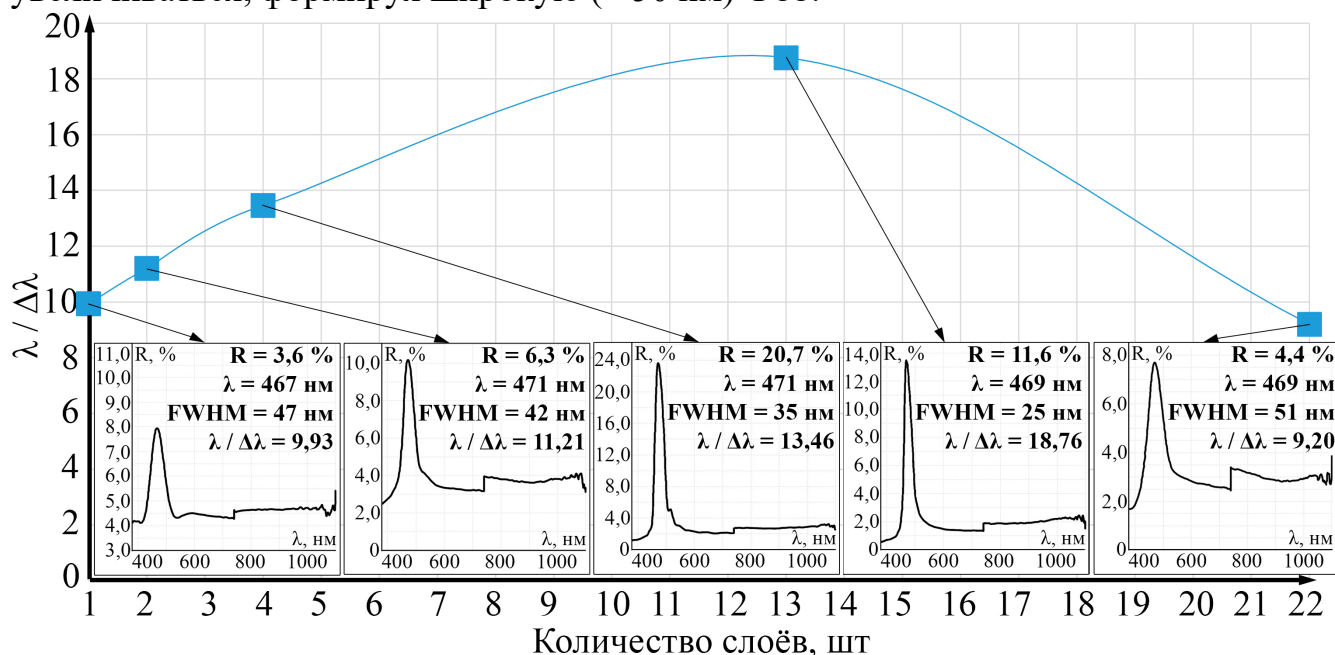


Рисунок 8. Зависимость отношения центральной длины волны ФЗЗ к её ширине на полувысоте от количества слоёв СФКП



Большее 5 нм значение  $\Delta\lambda$  делает систему нечувствительной к дефектам структуры и позволяет совместить ФЗЗ с ЛППР. Причем, верхнее ограничение ширины в  $\sim 50$  нм обеспечивает настройку этого совмещения без потерь энергии. Поэтому такие структуры могут быть использованы в производстве устройств сенсорики и плазмонных усилителей. Возможность управления  $\Delta\lambda$  посредством варьирования числа слоев СФКП упрощает контроль совмещения фотонной и плазмонной компонент и обеспечивает масштабируемость представленных решений.

### **Основные результаты и выводы:**

1. По результатам экспериментального исследования процесса СЗЦ установлено, что предложенная в работе методика повышения монодисперсности частиц в коллоидных растворах позволяет путем подбора частоты вращения и продолжительности центрифугирования разделить раствор на фракции с шагом по среднему диаметру 2 нм;

2. Установлено, что замена среды раствора с аммиачной на водную позволяет уменьшить силы, приводящие к преждевременной агрегации частиц в растворе, а обработка подложки в ацетоне в течение 5 минут позволяет удалить загрязнения с поверхности, не приводя к гидратации, препятствующей осаждению частиц на подложку;

3. Для оценки дефектности структуры СФКП рекомендуется использовать разработанную методику расчета обобщенного параметра оценки структуры, включающего в себя оценку сплошности покрытия подложки частицами, плоскостности слоев, наличие точечных и протяженных дефектов, структурированность СФКП и оценку состояния (зеркальности) поверхности;

4. Оптимизация параметров и режимов процесса вертикального вытягивания выявила, что ключевыми факторами, влияющими на бездефектность СФКП являются концентрация, водородный показатель pH и температура раствора, а также шероховатость подложки. Рекомендуемые значения параметров: концентрация раствора –  $5 \pm 0,5\%$ ; среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) подложки – не более 5 нм; pH –  $7 \pm 0,5$ ; температура раствора –  $30 \pm 3$  °C;

5. На основании подтвержденной экспериментально предложенной модели формирования СФКП установлено, что число слоев частиц в ней обратно пропорционально зависит от скорости вытягивания подложки из раствора, варьировать которую рекомендуется в интервале 0,1...1 мм/мин;

6. Результаты экспериментальных исследований показали, что при увеличении толщины СФКП от монослоя до 10...15 слоев наблюдается увеличение коэффициента отражения и сужение FWHM ФЗЗ до 20..30 нм, однако, затем при увеличении количества слоев до 35 коэффициент отражения уменьшается, а ширина на полувысоте ФЗЗ увеличивается до 50 нм, обеспечивая возможность изготовления на основе СФКП гибридных фотонно-плазмонных сенсорных систем с настраиваемой ФЗЗ.

**Материалы диссертации изложены в следующих основных публикациях:**

1. Panfilova E.V., Syritskii A.B., Ibragimov A.R. Optimization of the photonic crystal colloidal films deposition by means of atomic force microscopy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 699. № 1. P. 012034. (0,46 п.л./0,15 п.л.).
2. Жуков Р.М., Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В. Получение фотонно-кристаллических пленок с учетом коагуляции коллоидной системы // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 139–145. (0,81 п.л./0,27 п.л.).
3. Technology of Producing Photonic Crystal Colloidal Films by Centrifugation / A. R. Ibragimov [et al.] // IEEE. 2024. V. 1. № 1. P. 1–5. (0,58 п.л./0,14 п.л.)
4. Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 1 / А.Р. Ибрагимов [и др.] // Наноиндустрия. 2024. Т. 17. №3-4. (1,16 п.л./0,29 п.л.).
5. Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 2 / А.Р. Ибрагимов [и др.] // Наноиндустрия. 2024. Т. 17. №5. (0,92 п.л./0,23 п.л.).
6. Панфилова Е.В., Ибрагимов А.Р., Францышин Д.В. Нейросетевая модель для корректировки процесса исследования коллоидных нано- и микроструктур методом атомно-силовой микроскопии // Наноиндустрия. 2024. Т. 17. № 6. С. 346–354. (1,04 п.л./0,35 п.л.)
7. Technological Cycle of the Periodic Structures Controlled Formation Based on the Microparticle Regular Arrays / A. R. Ibragimov [et al.] // IEEE. 2025. V. 1. № 1. P. 1–5. (0,58 п.л./0,10 п.л.).
8. Формирование фотонно-кристаллических пленок SiO<sub>2</sub> с регулируемым количеством слоев методами управляемой самоорганизации / А.Р. Ибрагимов [и др.] // Наноиндустрия. 2025. Т. 18. №3-4. (0,92 п.л./0,12 п.л.).
9. Оснастка для размещения в пробирке, выполненной с возможностью расположения в роторе центрифуги, используемая для получения фотонно-кристаллической коллоидной пленки на подложке методом центрифугирования: патент №2804882С1 РФ / Ибрагимов А.Р. [и др.]; заявл. 18.11.2022; опубл. 09.10.2023, Бюл. №28.
10. Устройство для получения фотонно-кристаллических пленок на подложке методом вертикального вытягивания из коллоидного раствора: патент № 2832259С1 РФ / Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В., Као Ван Хоа; заявл. 02.05.2024; опубл. 23.12.2024, Бюл. №36.