

УДК 539.216:535.3

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ИНВЕРТИРОВАННОГО ОПАЛА

С. Д. Абдурахмонов<sup>1</sup>, М. С. Ашуров<sup>2</sup>,  
С. О. Климонский<sup>2</sup>, Н. В. Чернега<sup>1</sup>

*В статье приведены результаты теоретического анализа оптических характеристик (фотонных запрещенных зон (ФЗЗ)) инвертированных фотонных кристаллов (ФК) из триметилпропан этоксила триакрилата (ЕТРТА) и проведено сравнение расчетных характеристик с экспериментальными данными. Определена зонная структура инвертированных ФК вдоль направления [111] для образцов с разным положением фотонной стоп-зоны. Установлено, что теоретические расчеты находятся в хорошем согласии с данными по спектрам отражения.*

**Ключевые слова:** фотонный кристалл, спектр отражения, фотонная запрещенная зона.

*Введение.* В последнее время наблюдается большой интерес к оптическим материалам с искусственно созданными периодическими структурами субмикронного масштаба и, в частности, к фотонным кристаллам (ФК) [1–4]. В области оптики и фотоники ФК хорошо известны своими многочисленными необычными оптическими свойствами [5, 6] и широким спектром их практических применений [7–9]. Пространственная модуляция коэффициента преломления обуславливает запрет на распространение в объеме материала излучения с длиной волны, сопоставимой с периодом структуры ФК, вследствие брэгговской дифракции. Аналогично полупроводниковым материалам с запрещенными зонами данная периодичность приводит к образованию разрешенных и запрещенных зон для энергий фотонов в ФК [10, 11]. Трехмерные ФК с фотонной запрещенной

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: cherneganv@lebedev.ru.

<sup>2</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

зоной (ФЗЗ) имеют много практических приложений, например, в качестве диэлектрических отражателей для антенн [12], эффективных фотовольтаических ячеек [13, 14], белых светоизлучающих диодов [15], преобразователей мод и поляризации излучения [16], трехмерных волноводов [17], трехмерных фотонных интегральных схем [18], беспороговых миниатюрных лазеров [19] и устройств, управляющих квантовыми шумами в системах обработки оптической информации [20, 21].

Среди различных ФК пристальный интерес вызывают периодические трехмерные структуры, составленные из сферических коллоидных частиц, которые называют глобулярными фотонными кристаллами (ГФК). Характерным примером ФК такого типа является синтетический опал, состоящий из плотноупакованных глобул (шаров) кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) субмикронного размера. Помимо влияния геометрических параметров ФК на ФЗЗ большое значение имеет тип материала, из которого изготовлен ФК. Синтетические опалы используются в качестве основы для создания нанокompозитов, которые представляют собой опаловые матрицы с пустотами, заполненными средами с заданными оптическими параметрами. В последние годы интенсивно разрабатываются методы изготовления инвертированных ФК с использованием опалоподобных структур в качестве темплата [22–25]. Инвертированный опал представляет собой структуру, в которой пустоты заполнены органическим или неорганическим материалом и являются каркасом опалоподобной структуры, а  $\text{SiO}_2$ -микросферы отсутствуют. Использование инвертированного опала существенно расширяет возможности модификации фотонных структур и оптических свойств, в частности, ФЗЗ. Каркасом опалоподобной структуры могут быть материалы с различными оптическими характеристиками. Пустоты занимают значительную часть ФК, поэтому их заполнение в большой мере влияет на параметры ФЗЗ [22].

Структуру фотонных зон обычно можно получить с помощью вычислений, основанных на расчете коэффициентов пропускания и отражения [26]. Среди наиболее часто используемых для этих целей методов отметим метод разложения по плоским волнам (PWE) [27], метод конечных разностей во временной области (FDTD) [28], метод матрицы переноса (ТММ) [29] и метод, основанный на модели Кронига–Пенни [30]. Каждый из перечисленных методов имеет свои ограничения для нахождения зонной структуры. Метод, основанный на модели Кронига–Пенни, наиболее известен своей простотой алгоритма и возможностью моделирования сложных структур. В этом случае они рассматриваются как одномерные периодические среды.

Исследование характеристик фотонных стоп-зон ФК, создаваемых на основе инвертированных опалов, проводилось в ряде работ [31–34]. В частности, из данных по спектрам отражения широкополосного излучения экспериментально установлено спектральное положение запрещенных зон для направления [111] ФК с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой [35]. Однако инвертирование зачастую сопровождается нарушением качества структуры ФК. К числу методов, сохраняющих их структурное совершенство, относится инвертирование с помощью фоточувствительной смолы, рассмотренное в наших публикациях [36, 37]. В связи с этим, в данной статье приведен анализ оптических характеристик инвертированных ФК фоторезиста из триметилпропан этоксила триакрилата (ЕТРТА) и проведено сравнение полученных расчетных данных с экспериментальными спектрами отражения. В статье ставилась задача расчета вида дисперсионных кривых и спектров отражения от имеющей гексагональную упаковку поверхности инвертированного опала. При расчетах была использована модель одномерной слоистой среды [38].

*Методика эксперимента.* Спектры зеркального отражения от поверхности инвертированного ФК исследовали приблизительно под прямым углом ( $\sim 8^\circ$  к нормали) с помощью спектрофотометра Lambda 950 (Perkin Elmer), имеющего спектральный диапазон от 200 до 850 нм. Был использован шаг сканирования 1 нм с экспозицией 1 с. В качестве источника излучения использовали галогенную лампу, излучающую в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм. Размер светового пятна на поверхности образца был  $4 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Для получения спектральной зависимости коэффициента отражения в качестве эталона использовали спектр отражения от серебряного зеркала PF10-03-P01 (THORLABS), коэффициент отражения которого в видимой области равен  $99 \pm 1\%$ .

Метод получения инвертированного ФК с помощью фоточувствительной смолы ЕТРТА опубликован ранее в работах [22, 36]. Он заключается в пропитывании пленки опалового темплата смолой ЕТРТА (Mn 428, Sigma-Aldrich) с добавкой примерно 2 вес. % фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (Sigma-Aldrich), фотополимеризации смолы и вытравливания частиц SiO<sub>2</sub> плавиковой кислотой. В результате можно получить инвертированные пленки из ЕТРТА толщиной 2–4 мкм на более толстых бесструктурных пленках из того же ЕТРТА, играющих роль подложек (общая толщина всей структуры: подложка плюс ФК-пленка – 40 мкм). Свойства инвертированных пленок подробно описаны в работе [36].

*Результаты и их обсуждение.* Для точного определения оптических характеристик трехмерного ФК необходимо использовать трехмерную модель. С целью упрощения

теоретических выкладок, свойства трехмерного ФК (как обычного, так и инвертированного) можно рассматривать лишь для заданного кристаллографического направления  $[111]$ , соответствующего нормальному падению на естественную грань роста  $(111)$  (рис. 1(a), (b)). Поскольку, при таком подходе, рассматриваемый ФК представляет собой одномерную периодическую слоистую среду, то для описания его дисперсионных свойств может быть использован подход, аналогичный модели Кронига–Пенни [39]. Таким образом, задача сводится к исследованию процесса распространения излучения в одномерной слоистой среде, по аналогии с подходом, реализованным в [40]. Преимущество такого подхода заключается в относительной простоте вывода дисперсионного уравнения при сохранении всех основных особенностей спектров ФК.

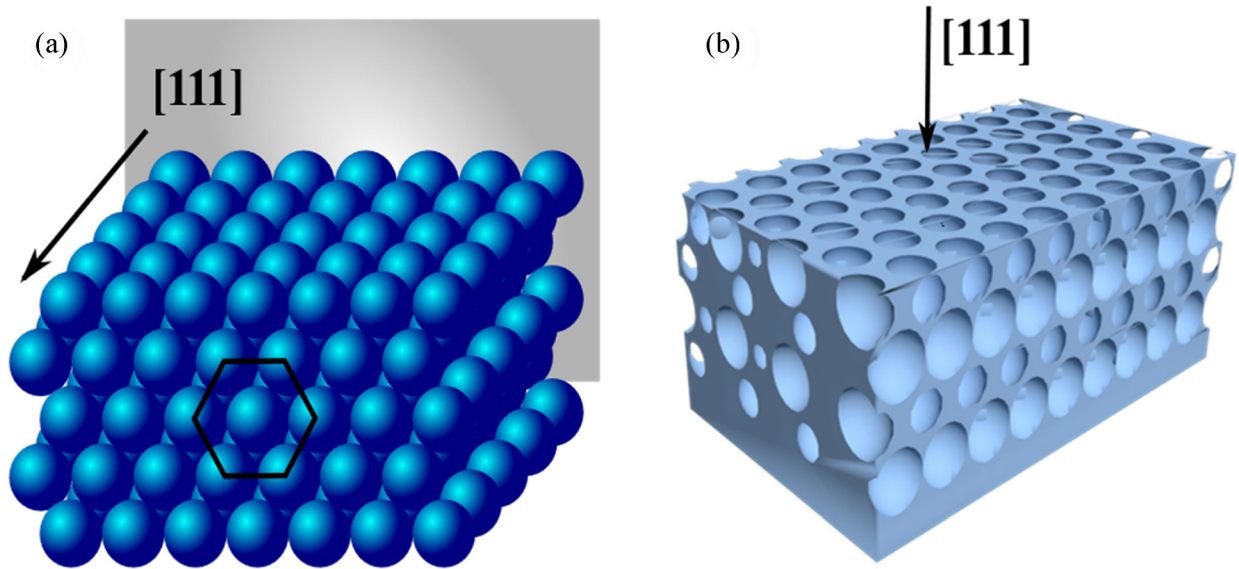


Рис. 1: Схематическое изображение: (a) опал и (b) инвертированный опал из ЕТРТА.

Рассмотрим периодическую слоистую среду (рис. 2), состоящую из двух различных веществ со следующим распределением показателя преломления

$$n(z) = \begin{cases} n_1, & 0 < z - ta < a_1, \\ n_2, & a_1 < z - ta < a, \end{cases} \quad (1)$$

где  $t = 0, 1, 2 \dots$ . При этом  $n(z) = n(z + ta)$ .

Здесь ось  $z$  перпендикулярна границам раздела слоев, а  $a$  – период. Как видно, среда имеет периодическую структуру в направлении оси  $z$  и однородна в плоскости  $xy$ . Электрическое поле внутри каждого однородного слоя, имеющего номер  $m$ , можно представить в виде суммы падающей и отраженной плоских волн.

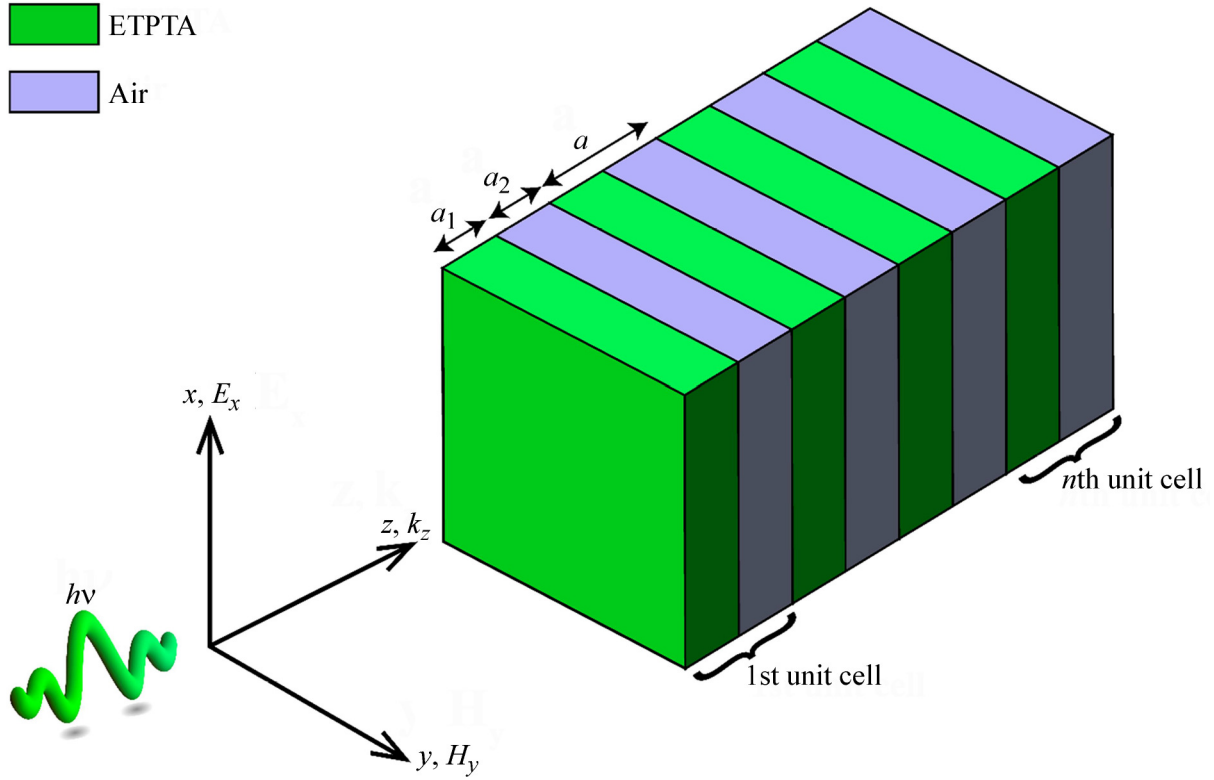


Рис. 2: Схематическое изображение периодической слоистой среды.

Как показано в работе [41], распределение электрического поля в рассматриваемом слое  $n$  можно записать следующим образом:

$$E(y, z) = [a_n^{(a)} \exp(-ik_{az}(z - ma)) + b_n^{(a)} \exp(ik_{az}(z - ma))] \exp(-ik_y y) \quad (2)$$

где

$$k_{az} = \left[ \left( \frac{n_a \omega}{c} \right)^2 - k_y^2 \right]^{1/2}, \quad a = 1; 2. \quad (3)$$

В случае ТЕ волн условия непрерывности  $E_x, H_y$  на границах ячеек приводят [38, 39] к следующему дисперсионному уравнению:

$$\cos(ka) = \cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) - \frac{1}{2} \left( \frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2), \quad (4)$$

где  $k_i(\omega) = n_i \frac{\omega}{c}$ ,  $i = 1, 2$ ;  $k$  – волновой вектор;  $n_1(\omega)$  и  $n_2(\omega)$  – показатели преломления участков периодической среды с размерами  $a_1$  и  $a_2$ , соответственно;  $a = D \sqrt{\frac{2}{3}}$  – эффективный период ГФК в направлении [111];  $D$  – диаметр микросферы  $\text{SiO}_2$ ;  $a_1 = (1 - \eta)a$

и  $a_2 = \eta a$  – эффективные периоды слоев композита;  $\eta = 0.26$  (коэффициент заполнения опалового темплата из  $\text{SiO}_2$ ) – пористость;  $\omega_i$  – циклическая частота электромагнитной волны;  $c$  – скорость света в вакууме.

Подстановка параметров исследуемых инвертированных фотонных кристаллов в уравнение (4) приводит к равенству

$$\begin{aligned} \cos \left( k(\omega) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) &= \cos \left( \frac{\omega n_1(\omega)}{c} (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \cos \left( \frac{\omega n_2(\omega)}{c} \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) - \\ &- \frac{1}{2} \left( \frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} + \frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)} \right) \sin \left( \frac{\omega n_1(\omega)}{c} (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \sin \left( \frac{\omega n_2(\omega)}{c} \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Так как  $|\cos(ka)| \leq 1$ , в спектре дисперсионных кривых  $\omega(k)$  в соответствии с (5), присутствуют запрещённые энергетические зоны (“стоп-зоны”).

Спектр отражения электромагнитных волн задается формулами Френеля [42], которые в случае нормального падения излучения записываются следующим образом:

$$R_s(\omega) = R_p(\omega) = R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2 = \left| \frac{\frac{ck(\omega)}{\omega} - 1}{\frac{ck(\omega)}{\omega} + 1} \right|^2. \quad (6)$$

При этом, естественно, если частота света лежит в запрещенной области, то  $R(\omega) = 1$ .

На основе приведённых соотношений можно при расчете подбирать показатели преломления и толщины слоёв в одномерных периодических структурах таким образом, чтобы расчётные спектры отражения совпадали с экспериментальными данными.

*Сопоставление теории с экспериментом.* На рис. 3, 4 представлены рассчитанные в соответствии с предложенной математической моделью дисперсионные зависимости и видны зонные структуры инвертированных ФК из ЕТРТА со средними диаметрами воздушных пор: 224, 256, 262 и 288 нм.

Полученные дисперсионные ветви инвертированных одномерных ФК из ЕТРТА приведены на рис. (3(a)–(d)). Расчеты проведены для электромагнитных волн в диапазоне от 100 до 800 нм. В данный спектральный диапазон укладываются пять первых фотонных стоп-зон исследуемых ФК. Здесь мы рассматриваем первую и вторую фотонную стоп-зону. Как следует из результатов расчета дисперсионных ветвей, спектральное положение фотонных стоп-зон принимает разные значения в зависимости от диаметра воздушных пор.

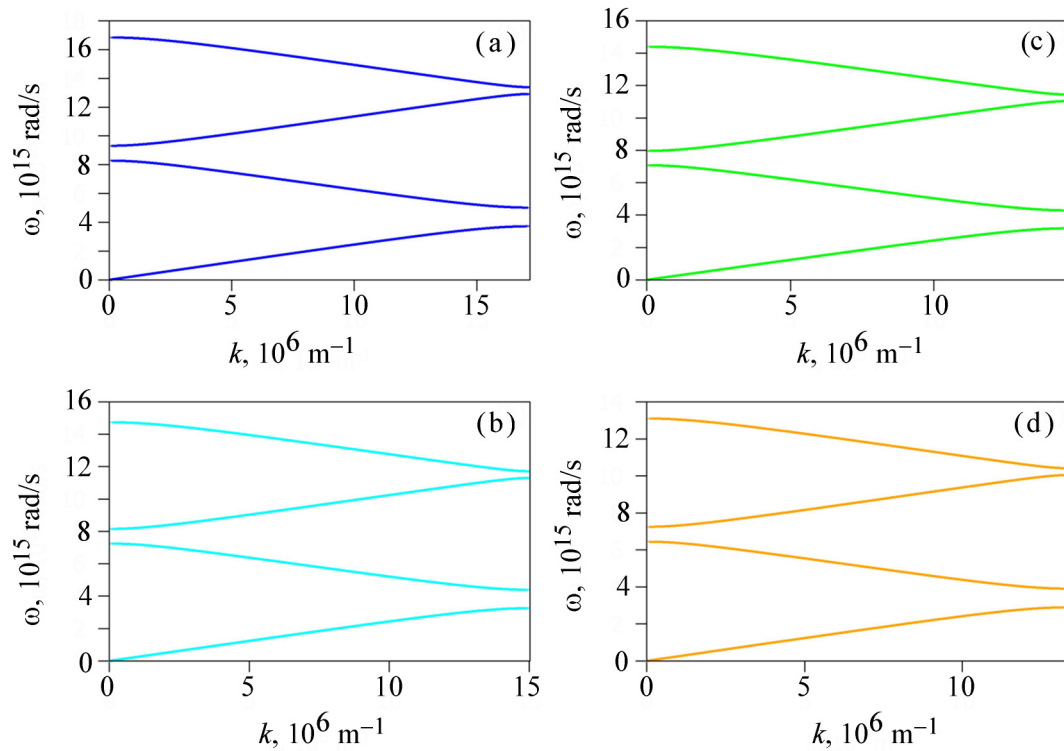


Рис. 3: Дисперсионные ветви  $\omega(k)$  инвертированных одномерных ФК из ETRTA: (a) 224 нм, (b) 256 нм, (c) 262 нм, (d) 288 нм.

На рис. 4((a)–(d)) представлены рассчитанные спектры отражения инвертированных ФК в сопоставлении с экспериментальными спектрами. Черная линия соответствует рассчитанным спектрам отражения, а цветные линии – экспериментально полученным спектрам. Параметры при расчете подбирали таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласие границ стоп-зон экспериментальных спектров отражения с рассчитанными зависимостями (рис. 4(a)–(d)).

Как видно из рис. 4, для всех образцов в спектрах отражения присутствуют сразу два пика, соответствующие положениям первой и второй стоп-зон. В спектрах отражения, рассчитанных на основе предложенной теоретической модели, также присутствуют эти пики; положение каждого из них совпадает с положением пиков, полученных экспериментально. Подобранные значения расчётных параметров и ФЗЗ исследуемых образцов приведены в табл. 1. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей (рис. 4(a)–(d)) показывает качественное согласие теории с экспериментом.

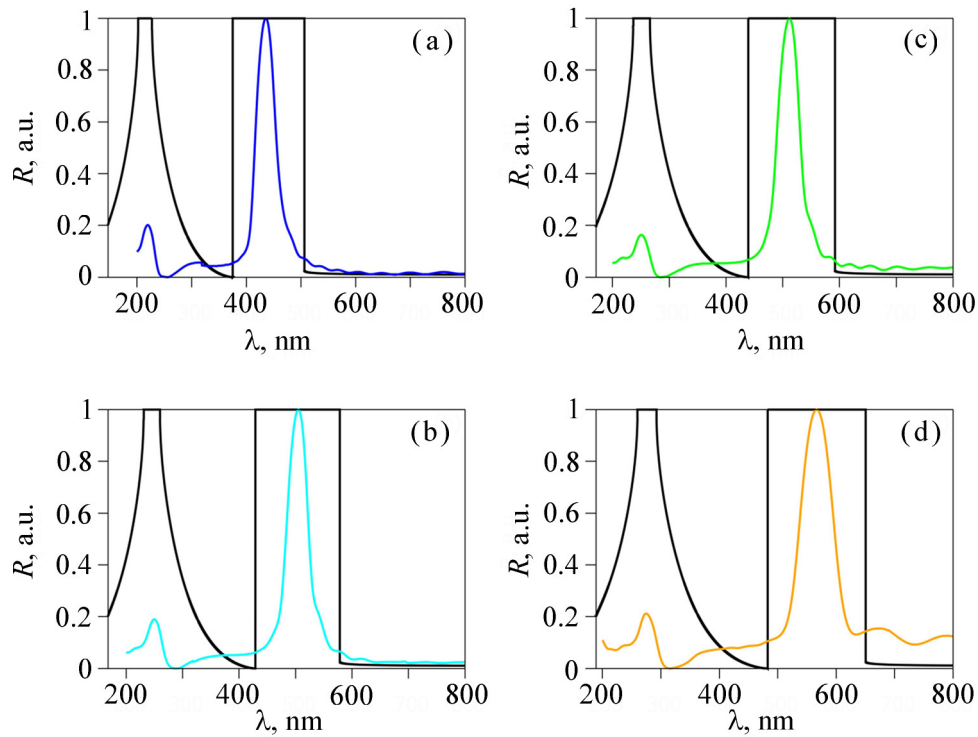


Рис. 4: Рассчитанные спектры отражения инвертированных одномерных ФК из ЕТРТА в сопоставлении с экспериментальными спектрами, зарегистрированные при  $8^\circ$  к нормали: (a) 224 нм, (b) 256 нм, (c) 262 нм, (d) 288 нм.

Т а б л и ц а 1

Показатели преломления, средний диаметр микросфер  $SiO_2$ ,  
 спектральное положение фотонной стоп-зоны  
 для исследованных образцов

Образец	$n_1$	$n_2$	$D$ , нм	Центр первой ФЗЗ, $\lambda_b$ , нм	Ширина первой ФЗЗ, $\Delta\lambda_b$ , нм
S1	1	1.67	224	436	131
S2	1	1.67	256	505	150
S3	1	1.67	262	512	153
S4	1	1.67	288	566	169

В то же время форма спектров отражения, полученная экспериментально, не согласуется с характером теоретических кривых, имеющих вид крутых ступенек. При этом в теории не учитывалась дисперсия размеров микросфер в реальном ФК. Также,



как видно из спектров отражения, при увеличении диаметра воздушных пор фотонная стоп-зона смещается в длинноволновую область спектра.

*Заключение.* В данной статье предложен метод определения оптических характеристик инвертированных ФК из ЕТРТА на основе сравнения экспериментально полученных спектров отражения с результатами расчётов на основе приведенной теоретической модели. Определено значение показателя преломления фоторезиста ЕТРТА  $n = 1.67$ , которое оказалось в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [36]. Полученные результаты показывают правомерность использования описанной модели для расчёта дисперсионных зависимостей и для характеристики спектров отражения инвертированных ФК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90084.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. H. Aly, M. Ismaeel, and E. Abdel-Rahman, *Optics and Photonics Journal* **2**(2), 105 (2012). DOI: 10.4236/opj.2012.22014.
- [2] M. S. Salem, A. M. Abdelaleem, A. A. El-Gamal, and M. Amin, *J. Appl. Phys.* **121**(1), 013108 (2017). DOI: 10.1063/1.4973532.
- [3] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.* **14**(8), 3305 (2002). DOI: 10.1021/cm020100z.
- [4] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton University Press, Second Edition, 2008).
- [5] J. Li, T. P. White, L. O’Faolain, et al., *Opt. Express* **16**(9), 6227 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.006227.
- [6] I. S. Panyaev, D. G. Sannikov, N. N. Dadoenkova, and Y. S. Dadoenkova, *Appl. Opt.* **60**(7), 1943 (2021). DOI: 10.1364/AO.415966.
- [7] M. Johri, Y. A. Ahmed and T. Bezboruah, *Curr. Sci.* **92**(10), 1361 (2007).
- [8] В. Н. Богомолов, *УФН* **124**(1), 171 (1978). DOI: 10.3367/UFNr.0124.197801e.0171.
- [9] V. N. Bogomolov, S. V. Gaponenko, I. N. Germanenko, et al., *Phys. Rev. E* **55**(6), 7619 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevE.55.7619.
- [10] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**(20), 2059 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2059.

- [11] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**(23), 2486 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2486.
- [12] G. S. Smith, M. P. Kesler, and J. G. Maloney, *Microw. Opt. Technol. Lett.* **21**(3), 191 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1098-2760(19990505)21:3%3C191::AID-MOP10%3E3.0.CO;2-L.
- [13] R. B. Wehrspohn and J. Üpping, *J. Opt.* **14**(2), 024003 (2012). DOI: 10.1088/2040-8978/14/2/024003.
- [14] A. F. Koenderink, A. Alú, and A. Polman, *Science* **348**(6234), 516 (2015) DOI: 10.1126/science.1261243.
- [15] A. David, H. Benisty, and C. Weisbuch, *Rep. Prog. Phys.* **75**(12), 126501 (2012). DOI: 10.1088/0034-4885/75/12/126501.
- [16] J. Wang and M. Qi, *Opt. Express* **20**(18), 20356 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.020356.
- [17] S. A. Rinne, F. Garcia-Santamaria, and P. V. Braun, *Nat. Photonics* **2**(1), 52 (2008). DOI: 10.1038/nphoton.2007.252.
- [18] T. Tajiri, S. Takahashi, Y. Ota, et al., *Optica* **6**(3), 296 (2019). DOI: 10.1364/OPTICA.6.000296.
- [19] A. Tandraechanurat, S. Ishida, D. Guimard, et al., *Nat. Photonics* **5**(2), 91 (2011). DOI: 10.1038/nphoton.2010.286.
- [20] W. L. Vos and L. A. Woldering, *Chapter 8 in "Light Localisation and Lasing: Random and Pseudorandom Photonic Structures"*, Eds. M. Ghulinyan and L. Pavesi (Cambridge University Press, Cambridge, 2015). DOI: 10.1017/CBO9781139839501.
- [21] A. A. Clerk, M. H. Devoret, S. M. Girvin, et al., *Rev. Mod. Phys.* **82**(2), 1155 (2010). DOI: 10.1103/RevModPhys.82.1155.
- [22] M. Ashurov, A. Baranchikov and S. Klimonsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**(17), 9630 (2020). DOI: 10.1039/D0CP00781A.
- [23] M. Ashurov, B. Abdusatorov, A. Baranchikov and S. Klimonsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**(36), 20275 (2021). DOI: 10.1039/D1CP02958D.
- [24] G. I. N. Waterhouse, M. R. Waterland, *Polyhedron* **26**(2), 356 (2007). DOI: 10.1016/j.poly.2006.06.024.
- [25] F. Temerov, B. Ankudze, and J. J. Saarinen, *Mater. Chem. Phys.* **242**, 122471 (2020). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122471.
- [26] A. A. Shokri and R. Jamshidi, *AIP Adv.* **9**(5), 055318 (2019). DOI: 10.1063/1.5089413.
- [27] R. Antos, V. Vozda, and M. Veis, *Opt. Express* **22**(3), 2562 (2014). DOI: 10.1364/OE.22.002562.

- [28] T. Jalali, K. Rauscher, A. Mohammadi, et al., *J. Comput. Theor. Nanosci.* **4**(3), 644 (2007). DOI: 10.1166/jctn.2007.029.
- [29] O. Barkat and B. Mamri, *Electric Electron Tech Open Acc J.* **2**(2), 9 (2018). DOI: 10.15406/eetoaj.2018.02.00014.
- [30] B. Schulkin, L. Sztancsik, and J. F. Federici, *Am. J. Phys.* **72**(8), 1051 (2004). DOI: 10.1119/1.1758223.
- [31] A. Lonergan, D. McNulty, and C. O'Dwyer, *J. Appl. Phys.* **124**(9), 095106 (2018). DOI: 10.1063/1.5033367.
- [32] C. Marichy, N. Muller, L. S. Froufe-Pérez, and F. Scheffold, *Sci. Rep.* **6**(1), 21818 (2016). DOI: 10.1038/srep21818.
- [33] D. P. Gaillot and C.J. Summers, *J. Appl. Phys.* **100**(11), 113118 (2006). DOI: 10.1063/1.2396670.
- [34] H. S. Lee, R. Kubrin, R. Zierold, et al., *Opt. Mater. Express* **3**(8), 1007 (2013). DOI: 10.1364/OME.3.001007.
- [35] S. Klimonsky, A. Baranchikov, V. N. Lad, et al., *Photonics Nanostructures-Fundam. Appl.* **43**(24), 100899. (2021) DOI: 10.1016/j.photonics.2021.100899.
- [36] M. S. Ashurov, T. Bakhia, B. M. Saidzhonov and S. O. Klimonsky, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1461**(1), 012009 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1461/1/012009.
- [37] M. S. Ashurov, S. A. Ikrami, and S. O. Klimonsky, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **12**(4), 915 (2020). DOI: 10.1134/s2075113321040043.
- [38] В. С. Горелик, В. В. Филатов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(11), 13 (2012). DOI: 10.3103/S1068335612110024.
- [39] R.de L. Kronig and W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London* **130**(814), 499 (1931). DOI: 10.1098/rspa.1931.0019.
- [40] В. С. Горелик, *Квантовая электроника* **37**(5), 409 (2007). DOI: 10.1070/QE2007v037n05ABEH013478.
- [41] A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystals* (Wiley-Interscience Publication, New York, 1984).
- [42] M. A. Fresnel, *Mem. Acad. r. Sci.* **5**, 339 (1819) [in French].

Поступила в редакцию 30 марта 2022 г.

После доработки 5 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 апреля 2022 г.