

УДК 539.216; 535.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С. Д. Абдурахмонов¹, М. С. Ашуров², С. О. Климонский²,
Н. В. Чернега¹, В. С. Горелик¹

Проведены численное моделирование фотонных стоп-зон одномерных фотонных кристаллов на основе пористого анодного оксида алюминия и сопоставление численных расчетов с экспериментальными результатами. Определено спектральное положение фотонных стоп-зон анодного оксида алюминия, пропитанного различными жидкостями. Установлено, что теоретические расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по спектрам отражения.

Ключевые слова: одномерный фотонный кристалл, стоп-зона, спектр отражения, дисперсия.

Введение. Фотонные кристаллы (ФК), представляющие собой периодические наноструктуры с пространственной модуляцией показателя преломления, в последние годы привлекали большое внимание вследствие своих необычных и контролируемых оптических свойств [1, 2]. Пространственная периодичность показателя преломления приводит к наличию фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) в ФК. Среди различных изготавливаемых веществ и структур ФК особый интерес представляют пористые ФК на основе анодного оксида алюминия (АОА) вследствие их уникальных оптических и электрохимических свойств, легкости изготовления, большой площади поверхности, контролируемого размера пор и высокой термической стабильности [3–7]. ФК находят широкий спектр применений в разных областях, в частности, в качестве рефрактометрических [8–10], химических [11–13], рамановских [14–16] и биологических сенсоров [17, 18]. Как правило, ФК-сенсоры на основе АОА работают на основе изменения спектрального

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

² МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

положения ФЗЗ при заполнении структурных пустот аналитом вследствие изменения таких характеристик материала, как эффективный показатель преломления и постоянные фотонно-кристаллической решетки [19]. АОА имеет достаточно высокий показатель преломления $n_{АОА} = 1.76$, чтобы была исключена ситуация, когда он совпадает с показателем преломления изучаемых жидкостей, что приводило бы к потере аналитического сигнала (аналогичная ситуация рассматривалась в работе [20], где в качестве сенсора выступал синтетический опал).

При изучении оптических характеристик ФК на основе АОА авторы в основном ограничиваются экспериментальными результатами [8]. Однако, чтобы спроектировать ФК с заданными оптическими характеристиками, необходимо проводить расчет их оптических свойств. Среди таких методов по изучению взаимодействия света с ФК наиболее распространёнными являются метод конечных разностей во временной области (FDTD) [21] и метод плоских волн (PWE) [22]. Есть и другие методы исследования ФЗЗ, такие как метод матрицы переноса (ТММ) и строгий метод связанных волн (RCWA). Стоит отметить, что расхождения между экспериментальными и расчетными результатами могут свидетельствовать о неполном заполнении пор аналитом и неправильной теоретической модели структуры ФК.

В данной статье проведен анализ оптических характеристик одномерных ФК на основе АОА, пропитанных различными жидкостями, и выполнено сопоставление полученных расчетных данных с экспериментальными спектрами отражения. Для численного моделирования использована модель одномерной слоистой среды [23].

Методика эксперимента. Пленки анодного оксида алюминия были получены методом циклического анодирования, описанным в работе [24]. В качестве исходного материала использовалась алюминиевая фольга (содержание Al не менее 99.99%) толщиной 100 мкм и размером 35×35 мм² с электрополированной поверхностью. Анодирование производилось в электролите 1М раствора серной кислоты при колебаниях тока прямоугольной формы. Площадь анодирования $S = 5.7$ см² ограничивалась уплотнительным кольцом. Структура ФК из АОА состоит из чередующихся слоев с различной пористостью [25].

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки для изучения спектров отражения одномерных ФК из АОА при угле падения, близком к нулю. Источником света являлась галогенная лампа (1), излучающая в спектральном диапазоне 400–900 нм. Свет от источника распространялся по кварцевому световоду (2) диаметром 100 мкм, из торца которого он попадал на поверхность образца (6). Расстояние от торца све-

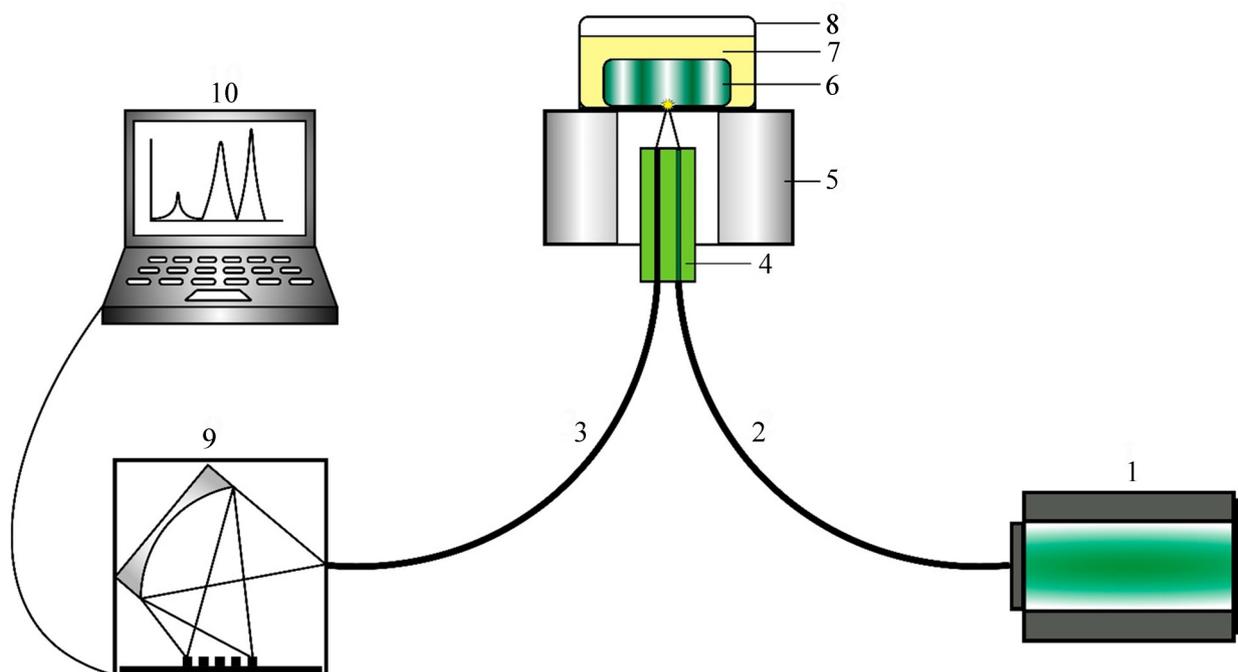


Рис. 1: Схема экспериментальной установки для регистрации спектров отражения от поверхности одномерного ФК из АОА: 1 – галогенная лампа, 2, 3 – световоды, 4 – оптоволоконный зонд, 5 – платформа, 6 – образец, 7 – анализатор, 8 – сосуд, 9 – спектрометр FSD-8, 10 – компьютер.

товода до поверхности образца составляло 1 мм. Излучение, отраженное от участка поверхности образца диаметром около 100 мкм, попадало во второй кварцевый световод (3) и затем поступало на входную щель спектрометра FSD-8 (5). Спектр в цифровом виде анализировался компьютером (10). Для получения спектральной зависимости коэффициента отражения зарегистрированный спектр делили на спектр отражения той же галогенной лампы от серебряного зеркала PF10-03-P01, коэффициент отражения которого в видимой области равен $(99 \pm 1)\%$. При регистрации спектров экспозицию варьировали в диапазоне 0.1–100 мс.

Результаты и их обсуждение. Полученные пленки одномерного ФК на основе АОА имеют упорядоченное расположение пор в сотовой структуре (рис. 2). Поры расположены параллельно друг другу и перпендикулярно подложке. Каждая шестиугольная ячейка состоит из цилиндрической поры, заканчивающейся на границе металл/оксид, где расположен вогнутый полусферический барьерный слой.

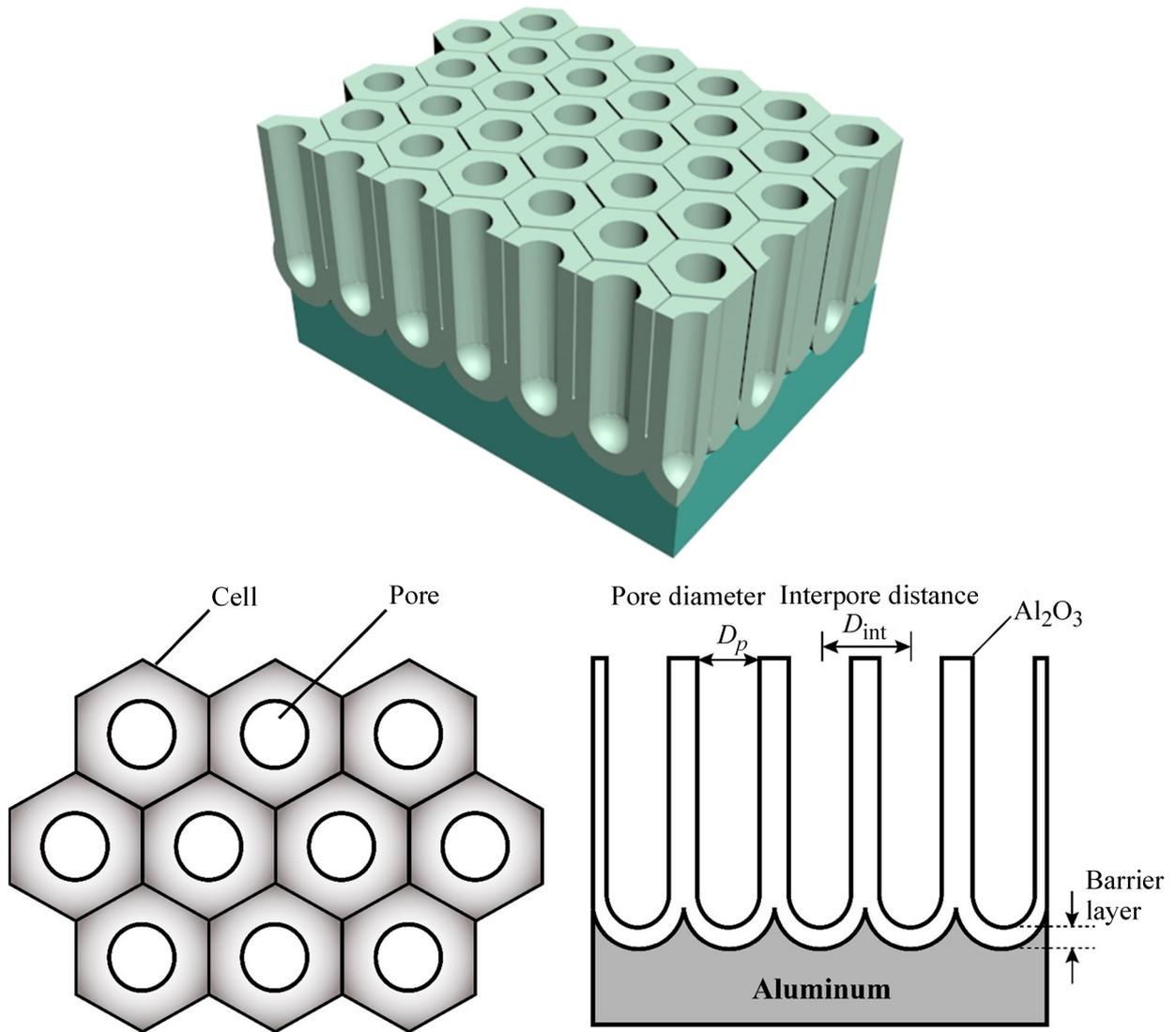


Рис. 2: Схематическое изображение одномерного ФК из АОА.

Теоретический анализ. Для анализа дисперсионных свойств одномерного ФК из АОА была использована модель одномерной периодической слоистой среды [23]. Дисперсионное соотношение, полученное на основе одномерной модели, имеет вид:

$$\cos(ka) = \cos(k_1a_1) \cos(k_2a_2) - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin(k_1a_1) \sin(k_2a_2), \quad (1)$$

где $k_i(\omega) = n_i \frac{\omega}{c}$, $i = 1, 2$; k – волновой вектор; n_1 и n_2 – показатели преломления участков периодической среды длиной a_1 и a_2 , соответственно; $a = a_1 + a_2 = 186.1$ нм – структурный период; D_{pore} – диаметр пор; $a_1 = (1 - \eta)a$ и $a_2 = \eta a$ – эффективные

толщины слоев композита; $\eta = 0.435$ – пористость; ω_i – циклическая частота электромагнитной волны; c – скорость электромагнитной волны в вакууме.

Показатели преломления материалов брались из справочных данных [26]. Показатель преломления водного раствора глицерина составляет $n = 1.393$ при температуре 298 К [27].

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

Спектр отражения электромагнитных волн задается формулами Френеля. Для нормального падения излучения выражение записывается следующим образом:

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

Исходя из дисперсионного соотношения (1), можно рассчитать спектральные характеристики пленок анодного алюминия: групповую скорость электромагнитной волны V и эффективную массу фотонов $m_{\text{эф}}$.

Спектр отражения тонкой пленки АОА, состоящей из N слоев, можно вычислить по следующей формуле:

$$R_N(\omega) = \left(1 + \left| \frac{\left(\frac{\sin ka}{\sin Nka} \right)}{\frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_2}{k_1} \right) \sin k_2 a_2} \right|^2 \right)^{-1}. \quad (3)$$

Сопоставление теории с экспериментом. На рис. 3–5 приведены рассчитанные в соответствии с математической моделью дисперсионные зависимости и видны зонные структуры исходного одномерного ФК из АОА и после пропитки различными жидкостями: водой, этанолом, смесью глицерин-вода (46 масс. %) и чистым глицерином. Дисперсионные ветви и спектральные характеристики (групповая скорость и эффективная масса фотонов) для исходного АОА приведены на рис. 3. Как следует из результатов расчета дисперсионных ветвей и спектральных характеристик, фотонная стоп-зона занимает разное спектральное положение в зависимости от пропитывающей жидкости. При приближении к краям стоп-зоны групповая скорость фотонов уменьшается и это сопровождается увеличением плотности фотонных состояний (рис. 3(b)). На рис. 3(c) показано, что эффективная масса фотонов изменяется в широком диапазоне значений и может быть как положительной, так и отрицательной. Наибольшие по модулю значения эффективной массы соответствуют точкам перегиба дисперсионных ветвей.

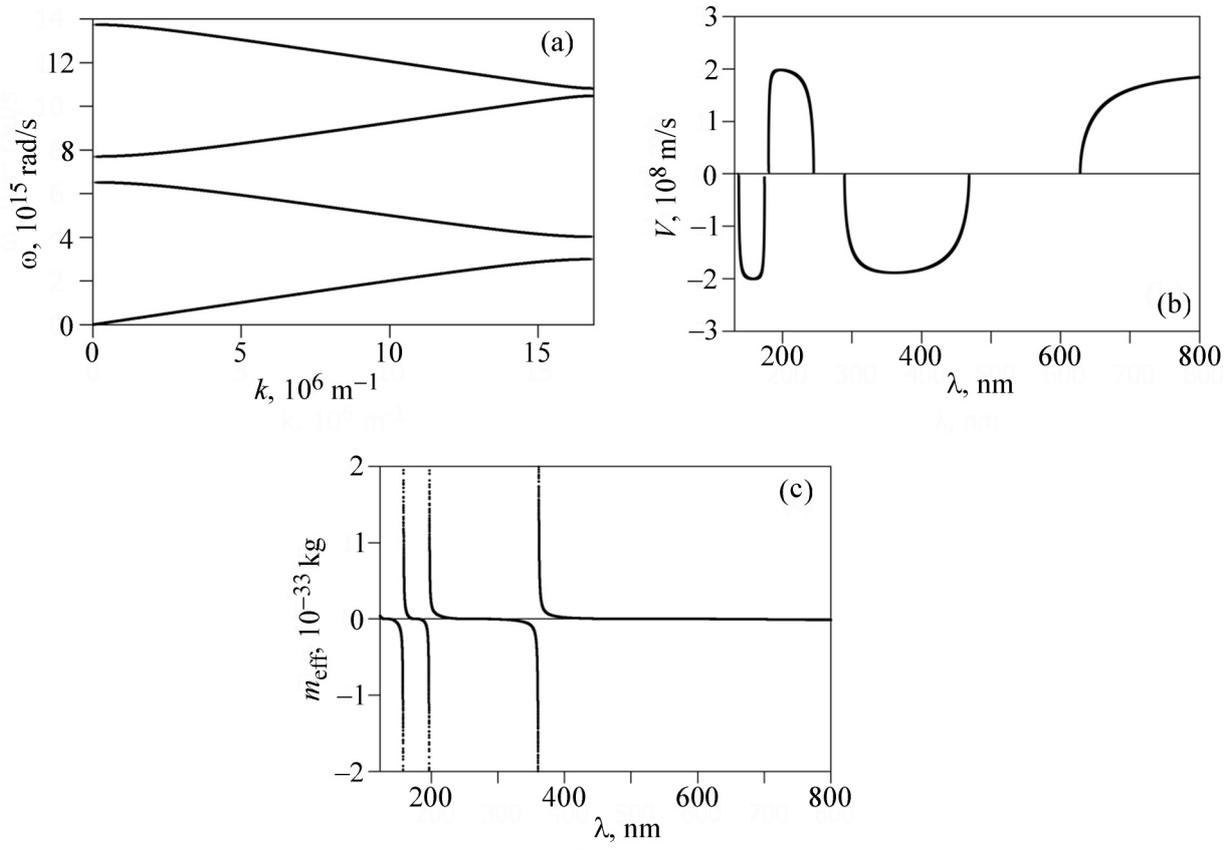


Рис. 3: Дисперсионные ветви и спектральные зависимости групповой скорости и эффективной массы фотонов для исходного ФК из АОА.

На рис. 4 приведены дисперсионные ветви образцов АОА, пропитанных различными жидкостями. Из сопоставления с рис. 3(а) видно, что пропитка приводит к сужению фотонных стоп-зон.

На рис. 5((а)–(е)) приведены рассчитанные спектры отражения исходного ФК из АОА и после пропитки различными жидкостями в сопоставлении с экспериментальными спектрами. Здесь рассматривается первая фотонная стоп-зона. Черная линия соответствует рассчитанным спектрам отражения, а цветные линии – экспериментально полученным спектрам. При нормальном падении света на поверхность ФК в спектрах отражения обнаруживаются резкие максимумы в области первой стоп-зоны с длинами волн 549 (исходный АОА), 591 (вода), 596 (этанол), 600 (глицерин (46%) – вода (54%)) и 609 (глицерин) нм. Параметры при расчете можно подбирать таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласие границ стоп-зон экспериментальных спектров отражения с рассчитанными зависимостями (рис. 5(а)–(е)). Сравнение экспериментальных и

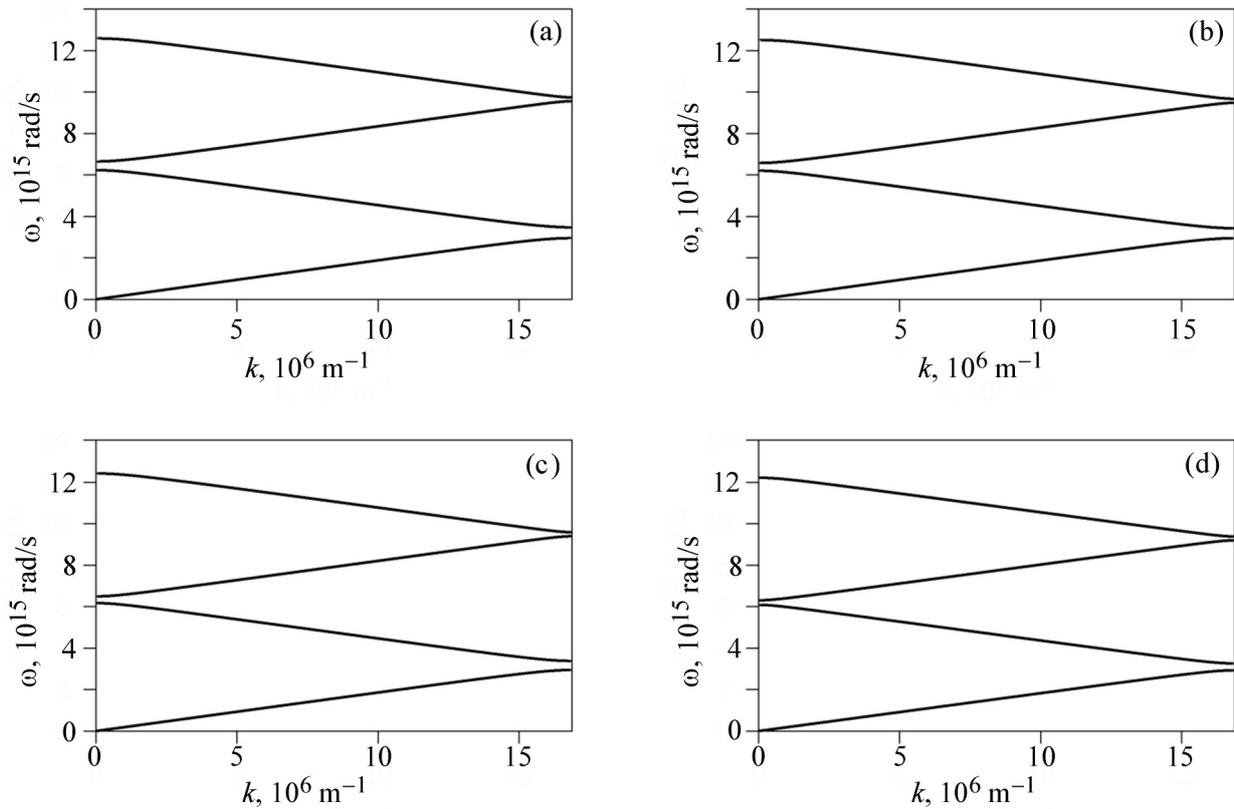


Рис. 4: Дисперсионные ветви ФК из АОА после пропитки различными жидкостями: (а) вода, (б) этанол, (с) раствор глицерин (46%) – вода (54%), (д) глицерин.

теоретических зависимостей (рис. 5(а)–(е)) показывает качественное согласие теории с экспериментом.

Полуширина расчетных и экспериментальных спектров отражения приведена в табл. 1. Как следует из табличных данных, полуширина расчетных спектров образцов примерно в 4 раза больше полуширины экспериментальных спектров, а для образца с глицерином примерно в 3 раза больше. Также и форма спектров отражения, полученных экспериментально, не согласуется с характером теоретических кривых, имеющих вид крутых ступенек, так как в теории не учитывалась дисперсия постоянной решетки в реальном ФК. Из спектров отражения видно также, что при пропитке ФК различными жидкостями фотонная стоп-зона смещается в длинноволновую область спектра.

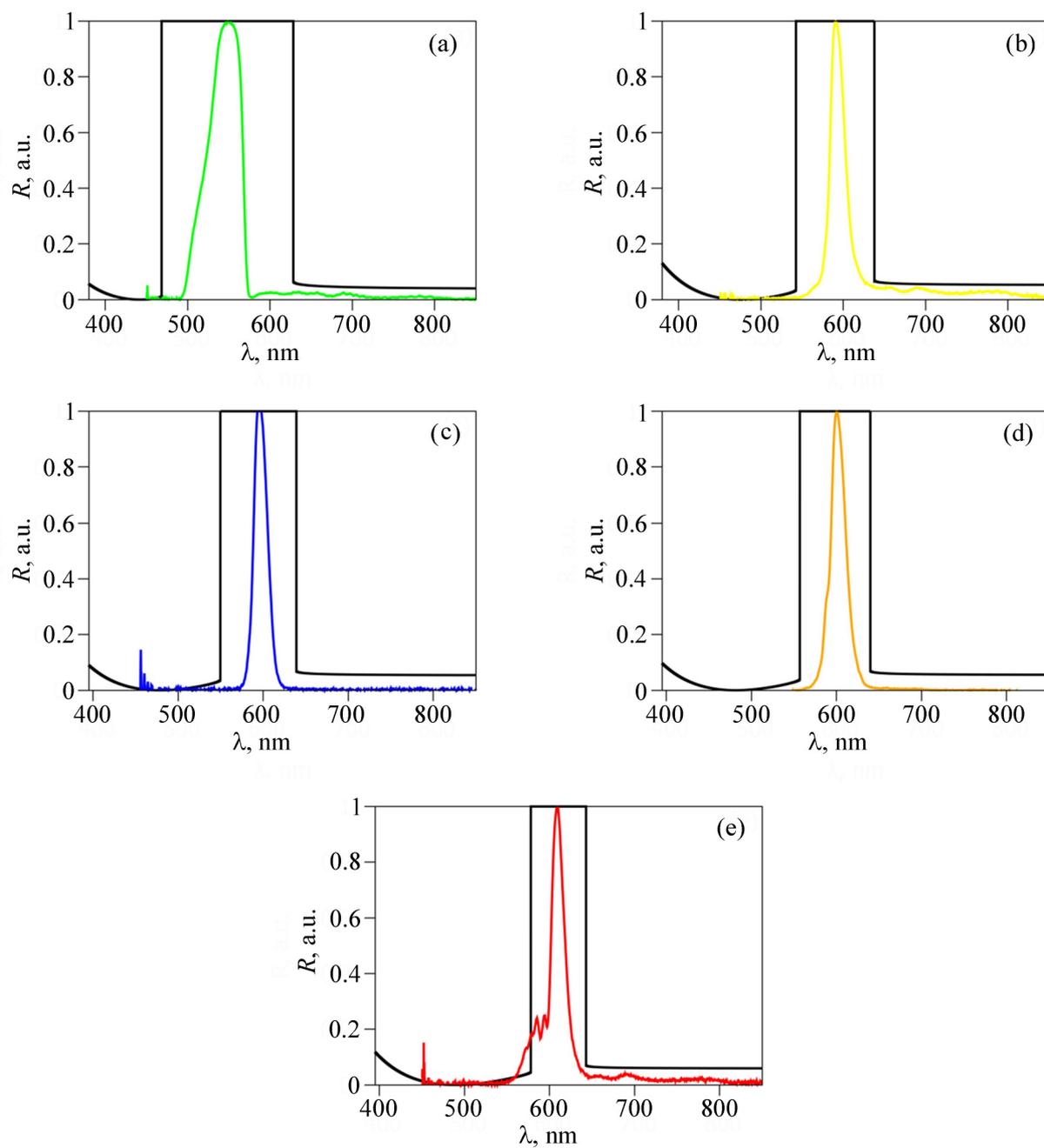


Рис. 5: Рассчитанные спектры отражения ФК на основе АОА в сопоставлении с экспериментальными спектрами до и после пропитки различными жидкостями: (а) исходный ФК, (б) вода, (с) этанол, (д) раствор глицерин (46%) – вода (54%), (е) глицерин.

Т а б л и ц а 1

Теоретическая и экспериментальная полуширина пика отражения ФК из АОА, исходного и с пропиткой указанными жидкостями

FWHM Вещество	Воздух	Вода	Этанол	Раствор вода (54%)- глицерин (46%)	Глицерин
Теория, нм	159.39	95.305	89.554	82.16	64.906
Эксперимент, нм	42.5675± 0.29685	20.62044± 0.09296	18.01205± 0.10695	21.70695± 0.09458	19.30236± 0.17101

Заключение. В данной статье предложен метод определения оптических характеристик одномерных ФК из АОА на основе сравнения экспериментально полученных спектров отражения с результатами расчётов с помощью приведенной теоретической модели. Определены спектральные положения фотонных стоп-зон пленки АОА. Полученные результаты показывают правомерность использования описанной модели для оценки дисперсионных зависимостей и для характеристики спектров отражения одномерного ФК из АОА в сухом состоянии и после пропитки водно-спиртовыми смесями.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**(20), 2059 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2059.
- [2] S. John, Phys. Rev. Lett. **58**(23), 2486 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2486.
- [3] P. S. Peercy, Nature **406**(6799), 1023 (2000). DOI: 10.1038/35023223.
- [4] I. V. Roslyakov, S. V. Sotnichuk, S. E. Kushnir, et al., Nanomaterials **12**(9), 1417 (2022). DOI: 10.3390/nano12091417.
- [5] L. F. Marsal, L. Vojkuvka, P. Formentin, et al., Opt. Mater. **31**(6), 860 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.09.008.
- [6] A. Santos, T. Kumeria, D. Losic, Trends Anal. Chem. **44**, 25 (2013). DOI: 10.1016/j.trac.2012.11.007.
- [7] K. S. Napolskii, A. A. Noyan, S. E. Kushnir, Optical Materials **109**, 110317 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110317.

- [8] M. Ashurov, V. Gorelik, K. Napolskii, S. Klimonsky, *Photonic Sens.* **10**(2), 147 (2020). DOI: 10.1007/s13320-019-0569-2.
- [9] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, *Phys. Status Solidi A* **212**(6), 1266 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201431875.
- [10] J. Lee, K. Bae, G. Kang, et al., *RSC Adv.* **5**(88), 71770 (2015). DOI: 10.1039/C5RA15890G.
- [11] М. С. Ашуров, С. А. Икрами, С. О. Климонский, *Материаловедение* **10**, 17 (2020). DOI: 10.1134/s2075113321040043.
- [12] K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(39), 9534 (2000). DOI: 10.1021/ja002017n.
- [13] M. S. Ashurov, T. Bakhia, B. M. Saidzhonov, S. O. Klimonsky, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1461**, 012009 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1461/1/012009.
- [14] Я. Альмохамед, Р. Бариль, А. И. Водчиц и др., *Письма в ЖЭТФ* **101**(5-6), 399 (2015). DOI: 10.1134/S0021364015060028.
- [15] M. Ashurov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**(17), 9630 (2020). DOI: 10.1039/D0CP00781A.
- [16] M. Ashurov, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**(36), 20275 (2021). DOI: 10.1039/D1CP02958D.
- [17] M. A. Tabrizi, J. Ferre-Borrull, L. F. Marsal, *Sensors* **20**(18), 5068 (2020). DOI: 10.3390/s20185068.
- [18] V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Clin. Chem.* **50**(12), 2353 (2004). DOI: 10.1373/clinchem.2004.039701.
- [19] Y. Zhao, Z. Xie, H. Guet, et al., *Chem. Soc. Rev.* **41**(8), 3297 (2012). DOI: 10.1039/C2CS15267C.
- [20] M. V. Vasnetsov, T. N. Orlova, V. Y. Bazhenov, et al., *Appl. Phys. B* **116**(3), 541 (2014). DOI: 10.1007/s00340-013-5730-9.
- [21] F. Bertó-Roselló, E. Xifré-Pérez, F.-B. Josep, L. F. Marsal, *Results Phys.* **11**, 1008 (2018). DOI: 10.1016/j.rinp.2018.10.067.
- [22] R. Antos, V. Vozda, M. Veis, *Opt. Express* **22**(3), 2562 (2014). DOI: 10.1364/OE.22.002562.
- [23] С. Д. Абдурахмонов, М. С. Ашуров, С. О. Климонский, Н. В. Чернега, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **49**(5), 30 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622050037.
- [24] S. E. Kushnirand, K. S. Napolskii, *Materials & Design* **144**, 140 (2018). DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.012.

- [25] В. С. Горелик, С. О. Климонский, В. В. Филатов, К. С. Наполский, *Оптика и спектроскопия* **120**(4), 562 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16040081.
- [26] D. R. Lide (Editor), *CRC handbook of chemistry and physics: Section 8: Analytical Chemistry*, 84th ed. (Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2004: 62–65).
- [27] I. Pala Rosas, J. L. Contreras, J. Salmones, et al., *Catalysts* **7**(3), 73 (2017). DOI: 10.3390/catal7030073.

Поступила в редакцию 1 августа 2022 г.

После доработки 5 августа 2022 г.

Принята к публикации 6 августа 2022 г.