

08

## Особенности расчета и исследование оптических характеристик градиентного фотонного кристалла

© Е.Н. Егорова<sup>1,2</sup>, Е.В. Панфилова<sup>2</sup>, И.О. Азарин<sup>2</sup>, М.С. Кузикова<sup>2</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: egorova\_EN@nrcki.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2024 г.

В окончательной редакции 10 декабря 2024 г.

Принято к публикации 15 декабря 2024 г.

Показан способ синтеза градиентных фотонных коллоидных кристаллов. Предложена методика расчета эффективного показателя преломления и положения фотонной запрещенной зоны градиентных структур. На полученных образцах проведена успешная верификация расчетной модели.

**Ключевые слова:** градиентный фотонный кристалл, фотонная запрещенная зона.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60156.20165

Фотонно-кристаллические коллоидные структуры перспективны для применения в устройствах селективного взаимодействия с падающим излучением в видимом диапазоне длин волн. Например, узкополосный фильтр на основе фотонного кристалла [1] представляет собой отражающую брэгговскую решетку, сформированную периодической упорядоченной плотноупакованной структурой из коллоидных микросфер диоксида кремния. В основе формирования такой структуры лежит явление самоорганизации. Технологические режимы создания коллоидного фотонного кристалла определяются заданными оптическими свойствами структуры и соответствующей им морфологией структуры.

Оптические характеристики фотонных кристаллов: коэффициент отражения  $R$  [%], положение пика фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ)  $\lambda$  [nm] и его ширина  $\Delta$  [nm] — определяются материалом фотонного кристалла и его структурой. Коллоидные растворы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), полистирольного монодисперсного латекса и полиметилметакрилата — системы, традиционно используемые для создания самоорганизованных оптических структур. Их дисперсная фаза представляет собой монодисперсные сферы диаметром от десятков нанометров до нескольких микрометров, которые укладываются в плотноупакованные монослои, 2D- и 3D-объекты [2,3]. Исследования в этом направлении обусловили интерес к комбинированным градиентным структурам [4]. Градиентный фотонный кристалл представляет собой твердотельную упорядоченную структуру, сформированную из частиц с послойным изменением диаметра. Такое строение влияет на функции геометрического и диэлектрического отклика. Градиентные фотонные кристаллы обладают особым оптическим свойством: поскольку каждый из слоев характеризуется последовательно изменяющимся диаметром частиц, совокупность слоев позволяет получить набор запрещенных зон в спектре

отражения света. Иначе говоря, градиентная решетка формирует chirпированный фотонный кристалл [5,6].

Он отличается оптической изотропностью: кривая отражения сохраняется при изменении угла, под которым свет падает на его поверхность. Это свойство расширяет область применения градиентной структуры, так как она является трехмерным отражателем и может применяться в устройствах, требующих широкого угла обзора и детектирования.

Исследования градиентных фотонных структур ведутся в области их свойств, разработки способов их формирования и вариантов использования [7–10]. Задача получения прямого, композитного или инверсного градиентного фотонного кристалла с заданными выходными характеристиками требует применения математических моделей эффектов, возникающих при взаимодействии излучения с градиентной многослойной структурой. Существующие приложения для моделирования оптических элементов, например имеющаяся в открытом доступе среда „OghmaNano“, широко применяются в расчете солнечных батарей, оптических фильтров и органических светодиодов. К сожалению, функционал этих приложений не позволяет учесть градиентный характер одноименного фотонного кристалла, поэтому в настоящей работе выполнено оригинальное моделирование, позволяющее определить эффективный показатель преломления градиентной фотонной структуры, от которого зависят основные оптические характеристики: коэффициент отражения и длина волны  $\lambda$ , на которую приходится максимум коэффициента отражения в ФЗЗ.

Определение длины волны  $\lambda$  выполняется в соответствии с условием Брэггов-Вульфа

$$N\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}}d \sin \theta_{eff}, \quad (1)$$

где  $N$  — порядок дифракции (для синтетического опала  $N = 1$ ),  $d$  — диаметр сферы кристалла,  $\theta$  — угол

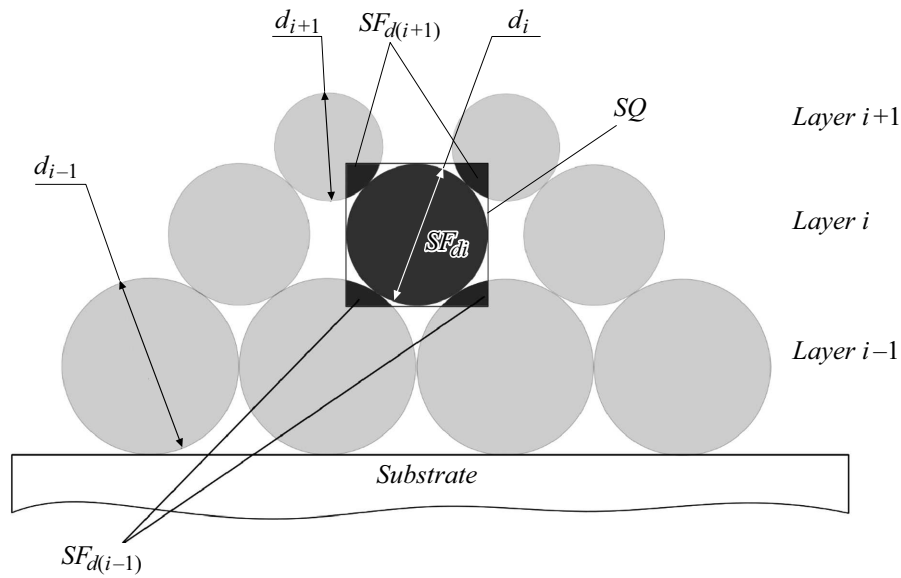


Рис. 1. Геометрия расчетного слоя.

## Сравнение модели и эксперимента

Формула слоя	Номер пика на рис. 4, b	$\lambda_{des}$ , nm	$\lambda_{exp}$ , nm	Относительная погрешность $\delta$ , %
0–400–300	1	863	850	1
400–300–200	2	660	670	1
300–200–0	3	474	484	2

брэгговской дифракции,  $n_{eff}$  — эффективный показатель преломления материала.

Фотонный кристалл, состоящий из монослоя сфер одинаковых диаметров с показателем преломления  $n_{sp}$  и воздуха в межсферном пространстве с показателем преломления  $n_{air}$ , имеет эффективный показатель преломления, определяемый выражением [11]:

$$n_{eff} = \sqrt{n_{sp}^2 f_{sp} + n_{air}^2 f_{air}}, \quad (2)$$

где  $f_{sp}$  — коэффициент заполнения кристалла сферами,  $f_{air}$  — коэффициент заполнения межсферного пространства кристалла воздухом.

Нанокompозитный фотонный кристалл представляет собой структуру, модифицированную внедрением частиц дополнительных материалов с целью корректировки выходных оптических параметров или усовершенствования функций структуры. Внедренные функциональные фрагменты с собственным показателем преломления  $n_{int}$  частично занимают место воздуха, в связи с чем вводится коэффициент заполнения материалом внедрения  $f_{int}$ . В таком случае эффективный показатель преломления можно вычислить следующим образом:

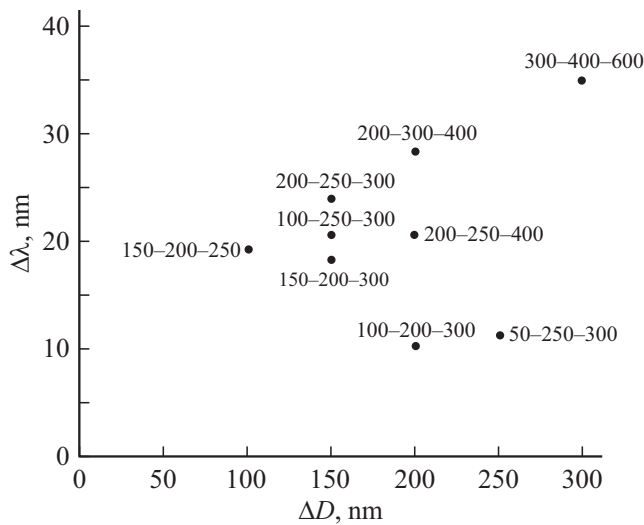
$$n_{eff} = \sqrt{n_{sp}^2 f_{sp} + n_{air}^2 f_{air} + n_{int}^2 f_{int}}. \quad (3)$$

Коэффициент заполнения объема фотонного кристалла тем или иным компонентом определяется отношением объема, занимаемого компонентом, к объему структуры в целом так, что  $f_{sp} + f_{int} + f_{air} = 1$ . Для послойного решения задачи в настоящей работе вводится понятие единичной площади скола фотонного кристалла — квадрата со стороной  $d$  и центром, совпадающим с центром сферы. Это допущение ограничивает область расчетов, позволяет упростить реальную расчетную структуру и облегчает последующее математическое описание, в том числе для производных структур.

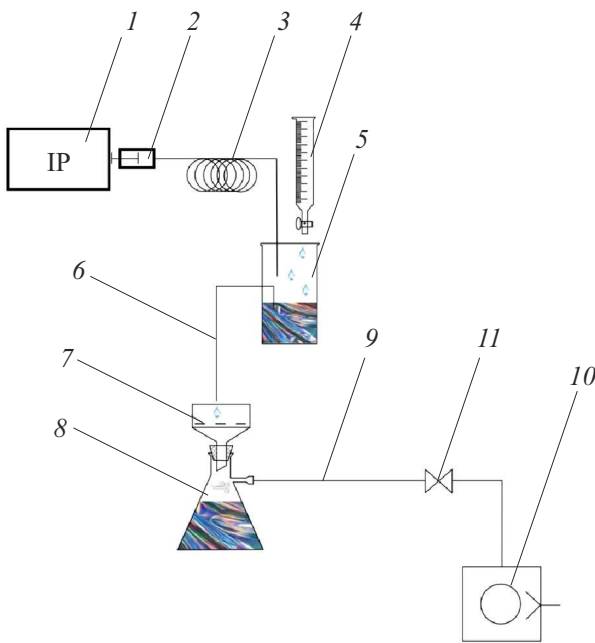
Расчетная схема для определения коэффициентов заполнения градиентного кристалла предложена на рис. 1, где темной заливкой выделена единичная площадь скола фотонного кристалла  $SQ$ . Эта область включает в себя сферу расчетного слоя  $i$  и фрагменты окружающих слоев. Геометрия системы определяет выражение для расчета коэффициента заполнения кристалла материалом сфер

$$f_{sp} = \frac{SF_{di} + 2SF_{d(i+1)} + 2SF_{d(i-1)}}{SQ}, \quad (4)$$

где  $SF_{di}$  — площадь поперечного сечения сферы расчетного слоя,  $SF_{d(i-1)}$  — площадь поперечного сечения фрагментов нижнего слоя, попадающих в расчетную



**Рис. 2.** Диаграмма зависимости смещения длины волны ФЗЗ  $\Delta\lambda$  от разницы диаметров слоев.



**Рис. 3.** Принципиальная схема стенда для получения градиентных структур. 1 — инфузионный насос, 2 — шприц, 3 — трубка со специальной вставкой, 4 — бюретка, 5 — химический стакан, 6, 9 — соединительный шланг, 7 — воронка Бюхнера, 8 — колба Бунзена, 10 — вакуумный насос, 11 — обратный клапан. В исходном варианте схемы позиции 9–11 отсутствовали.

область,  $SF_{d(i+1)}$  — площадь поперечного сечения фрагментов верхнего слоя, попадающих в расчетную область.

Задача определения длины волны, соответствующей максимуму коэффициента отражения, решалась в соответствии с условием Брэггов–Вульфа с учетом следующих допущений:

- увеличение размера частиц происходит „снизу вверх“: идеально круглые наносферы с наибольшим диаметром формируют плотноупакованный слой на подложке из ситалла;

- центр наносфер последующих слоев лежит на проекции точки соприкосновения нижних сфер, и образованный ими слой не является плотноупакованным в плоскости, параллельной поверхности подложки;

- градиентная структура формируется из частиц в диапазоне размеров от 50 до 500 nm с шагом 50 nm.

Для оценки влияния размеров частиц в слоях  $i + 1$  и  $i - 1$  введен параметр  $\Delta D$ , который является суммой модулей разницы между  $d_i - d_{i+1}$  и  $d_i - d_{i-1}$ . Параметр  $\Delta\lambda$  характеризует смещение длины волны  $\lambda$  в единичной площади скола градиентного фотонного кристалла относительно этого же параметра в монослое из частиц диаметром  $d_i$ .

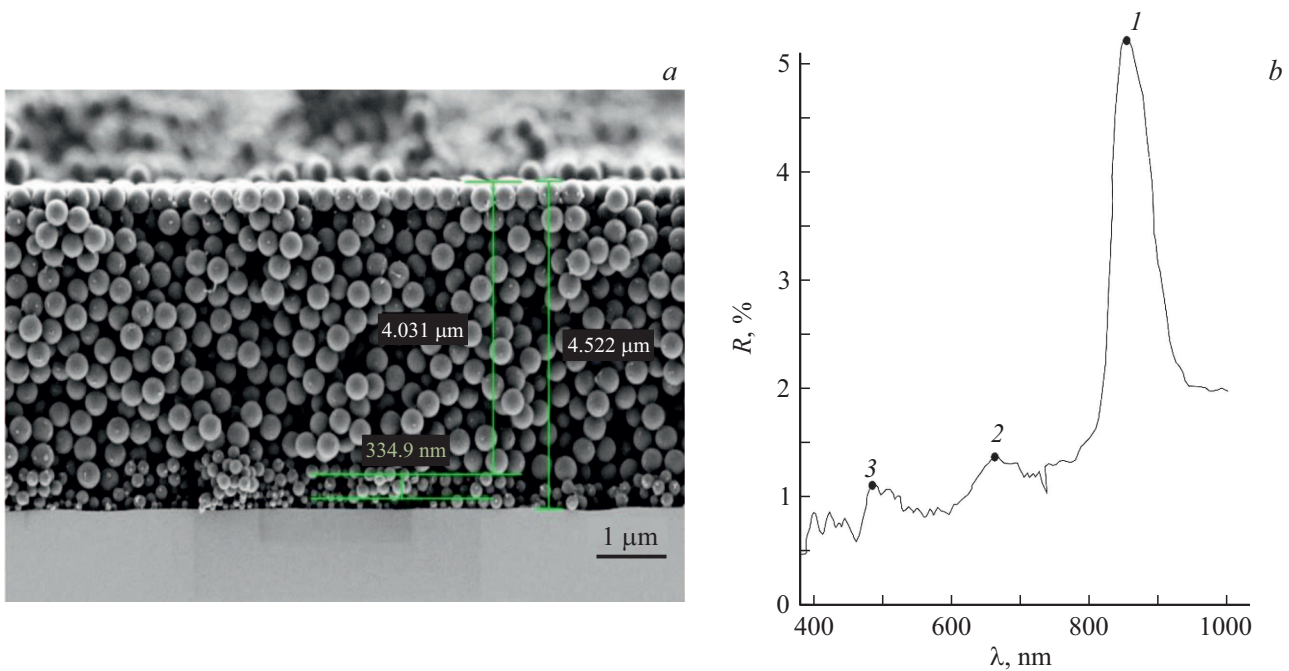
Значения  $SF_{d(i-1)}$  и  $SF_{d(i+1)}$  определяются двойным интегрированием уравнения части окружности с переменными пределами интегрирования для плоскости, параллельной плоскости подложки. Решением задачи является вычисление значения  $f_{sp}$  для последующего анализа моделируемой структуры по известным формулам (1) и (3).

Для визуализации набора результатов расчета создана диаграмма (рис. 2), на которой изображается зависимость смещения  $\Delta\lambda$  от разницы диаметров слоев. Например, точка с координатами (150; 23) характеризует изменение положения пика фотонной запрещенной зоны для расчетного слоя от значения 557 nm для монослоя до 580 nm в составе градиентной структуры с формулой „200–250–300“, т.е. фотонного кристалла, образованного послойно уложенными монослоями из частиц диаметром 200, 250 и 300 nm в соответствии с иллюстрацией моделируемого образца (рис. 2).

В результате вычислений установлено, что при формировании слоев  $i + 1$  и  $i - 1$  со значительным (более 50 nm) различием диаметров образующих их частиц в диапазоне значений 50–500 nm смещение  $\Delta\lambda$  составит не менее 15 nm.

Для экспериментальной апробации математической модели градиентного фотонного кристалла использовались образцы, полученные методом послойного выпаривания раствора на подогреваемой ситалловой подложке и осаждения структуры на поверхность фильтра, из частиц полистирола диаметром 400, 300, 200 nm. Контроль полученных образцов производился методами электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ZEISS Crossbeam 550 (Carl Zeiss Microscopy, Германия) и спектроскопии на оптическом спектрофотометре EPSILON (ИЗОВАК, Беларусь).

При реализации метода послойного выпаривания некоторое количество коллоидного раствора помещалось на подложку и при повышенных температурах растворитель выпаривался. Поскольку полистирол крайне неустойчив к высоким температурам, верхний порог температуры обработки не должен был превышать



**Рис. 4.** Результаты эксперимента. *a* — СЭМ-изображение скола полученного образца с градиентной со стороны подложки структурой. *b* — спектр отражения образца, отделенного от подложки, снятый со стороны градиентной структуры. Образец получен методом послойного выпаривания.

50 °С. Для предотвращения преждевременной коагуляции при седиментации использовался раствор концентрации 0.5%. Для предупреждения отслаивания уже осажденных слоев по краям из-за контакта с жидкой фазой каждая следующая порция имела меньший по сравнению с предыдущим на 40% объем.

При получении образцов методом фильтрации процесс осуществлялся следующим образом: коллоидная суспензия пофракционно осаждалась на гидрофильный политетрафторэтиленовый фильтр с размером пор 200 nm, через которые происходит удаление дисперсионной среды. Схема используемой для этого оснастки приведена на рис. 3. В результате реализации процесса на фильтре образовывалась градиентная фотонно-кристаллическая пленка, которая затем переносилась на подложку. В результате были сформированы градиентные фотонные кристаллы, структура и спектры отражения которых были схожи для образцов, полученных разными методами. Характерный вид структуры представлен на рис. 4, *a*: на СЭМ-снимке скола образца общей толщиной 4522 nm видны слои с различающимися диаметрами частиц. Однако эти слои не являются сплошными, из-за чего частицы одного слоя заполняют несплошности других слоев и слои смешиваются друг с другом. Об этом же свидетельствуют результаты выполненных на СЭМ-изображениях измерений толщин слоев. Анализируя спектры отражения от поверхности, параллельной поверхности подложки (рис. 4, *b*), по наличию трех ФЗЗ можно сделать вывод о формировании структуры, содержащей слои из частиц

различающихся диаметров. Интерференция рассеянного на них излучения дает картину, соответствующую теоретическим представлениям. Различие между расчетными значениями, соответствующими максимуму коэффициента длин волн ( $\lambda_{des}$ ), и значениями, полученными после спектрофотометрии экспериментального образца ( $\lambda_{exp}$ ) (см. таблицу), можно объяснить значительной толщиной верхнего слоя, упомянутым выше смещением слоев и неопределенностью размера частиц полистирола. Деформация частиц полистирола может происходить из-за внутренних упругих напряжений при формировании образца в связи с использованием подогреваемой подложки. В дальнейшем для предупреждения образования этих дефектов предполагается использовать исключительно метод фильтрации в сочетании с применением откачного устройства с целью создания в колбе Бунзена перепада давлений для более эффективного отвода дисперсионной среды.

Предложенная модель учитывает влияние соприкасающихся слоев структуры на эффективный показатель преломления фотонного кристалла, образованного частицами с непрерывным градиентом диаметров. Проведение верификации расчетных значений с экспериментальными данными обнаружило расхождение значений в среднем не более 1.7%, что подтверждает применимость разработанной методики. Результаты работы можно использовать при проектировании структур с расширенной ФЗЗ, лазеров, когерентных источников света и устройств анализа оптических сигналов, а также при разработке

технологии их формирования с целью совершенствования российской электронной компонентной базы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R.R. Kumar, H.K. Tsang, *Opt. Lett.*, **46** (1), 134 (2020). DOI: 10.1364/OL.409784
- [2] M. Pan, X.B. Li, C. Xiong, X. Chen, L. Wang, X. Chen, Y. Li, *Part. Part. Syst. Charact.*, **37** (4), 1900495 (2020). DOI: 10.1002/ppsc.201900495
- [3] Y. Häntsch, G. Shang, B. Lei, B. Winhard, A. Petrov, M. Eich, K.P. Furlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (17), 20511 (2021). DOI: 10.1021/acsmi.1c01392
- [4] A.E. Schedl, I. Howell, J.J. Watkins, H.W. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **41** (8), 2000069 (2020). DOI: 10.1002/marc.202000069
- [5] J.P. Vigneron, V. Lousse, *Opt. Quantum. Electron.*, **39**, 377 (2007). DOI: 10.1007/s11082-007-9098-0
- [6] I.S. Amiri, A.N.Z. Rashed, K. Sarker, B.K. Paul, K. Ahmed, *J. Opt. Commun.*, **44** (3), 333 (2023). DOI: 10.1515/joc-2019-0146
- [7] B. Zhou, Z. Qi, D. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (39), e202208735 (2022). DOI: 10.1002/anie.202208735
- [8] M. Schöttle, T. Lauster, L.J. Roemling, N. Vogel, M. Retsch, *Adv. Mater.*, **35** (7), 2208745 (2023). DOI: 10.1002/adma.202208745
- [9] A.H. Gevorgyan, N.A. Vanyushkin, M.S. Rafayelyan, *Eur. Phys. J. Plus.*, **137** (6), 719 (2022). DOI: 10.1140/epjp/s13360-022-02944-9
- [10] A.H. Gevorgyan, N.A. Vanyushkin, I.M. Efimov, *Opt. Mater.*, **148**, 114839 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.114839
- [11] В.С. Горелик, *Квантовая электроника*, **37** (5), 409 (2007). [V.S. Gorelik, *Quantum Electron.*, **37** (5), 409 (2007). DOI: 10.1070/QE2007v037n05ABEH013478].