

# Оптические и диэлектрические свойства наноструктурированных фотонных кристаллов, заполненных сегнетоэлектриками и металлами

© В.С. Горелик

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Анализируются свойства новых материалов, создаваемых в результате заполнения искусственных опалов различными сегнетоэлектриками: нитритом натрия, титанатом бария, ниобатом лития и др. Сообщается о возможности модификации сегнетоэлектрических свойств материалов при введении их в поры искусственных опалов. Рассмотрены особенности физических свойств искусственных опалов, в поры которых вводятся проводящие среды: ртуть, аморфный углерод, серебро, золото и др. Анализируются спектры пропускания и отражения широкополосного излучения, позволяющие установить характеристики стоп-зон в зависимости от диаметра глобул, типа сегнетоэлектрика или металла, вводимого в поры опала, условий температурного отжига и т.д.

Сообщается об условиях излучения медленных электромагнитных волн в искусственных опалах и их характерных свойствах. Анализируются возможности возрастания эффективности комбинационных и нелинейно-оптических процессов в фотонных кристаллах, заполненных сегнетоэлектриками и металлами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 07-02-00106, 07-02-12027, 08-02-00114, 08-02-90020, 08-02-90252).

PACS: 78.67.Bf, 78.67.Pt

## 1. Введение

В кристаллах, как правило, период  $a$  кристаллической решетки сравним с длиной волны де Бройля электрона и составляет  $a \sim 10^{-8}$  см. Существуют также периодические структуры, характеризующиеся наличием дополнительной периодичности — сверхрешетки, период  $d$  которой может существенно превышать атомные размеры:  $d \gg a$ . Как выяснилось в последнее время, возможно существование кристаллов, в которых период сверхрешетки может быть сравним с длиной волны видимого или ультрафиолетового излучения, т.е. составляет  $d \sim 10^{-5}$  см. Наличие периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны, приводит к формированию соответствующих разрешенных и запрещенных зон для фотонов [1–3]. Структуры, характеризующиеся наличием сверхрешетки, период которой существенно превышает атомные размеры, в настоящее время принято называть фотонными кристаллами.

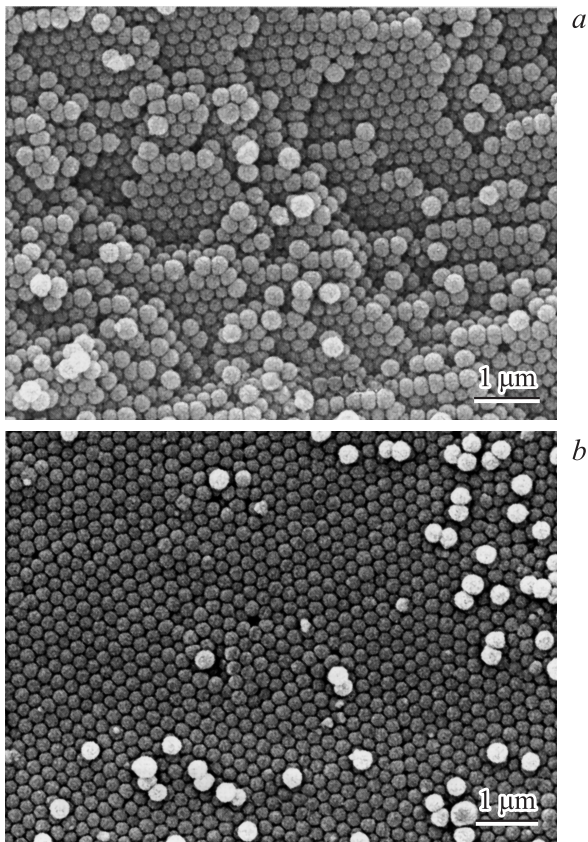
Особый интерес представляют трехмерные фотонные кристаллы, построенные из глобул (шаров) одинакового радиуса, называемые глобулярными фотонными кристаллами. Типичный пример глобулярного фотонного кристалла — искусственный опал, основным „строительным элементом“ которого являются шары аморфного кварца, образующие ГЦК-решетку. Характерной особенностью глобулярных фотонных кристаллов счи-

тается присутствие между глобулами октаэдрических и тетраэдрических пор, которые могут быть заполнены диэлектриками или металлами. Введение в межглобулярное пространство сегнетоэлектриков открывает возможность „управления“ свойствами фотонного кристалла при приложении внешнего электрического поля, при изменении температуры, давления и т.д. В последние годы было выполнено большое число исследований, связанных с синтезом и установлением особенностей диэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектрических опалов. Были синтезированы новые типы фотонных кристаллов, представляющих собой гибриды сегнетоэлектриков и диэлектриков, сегнетоэлектриков и металлов, фрактальные кристаллические структуры, инверсные опаловые матрицы и др.

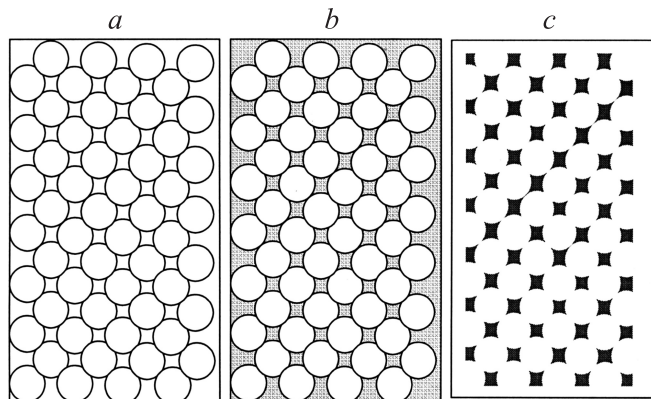
Здесь мы обобщаем результаты исследований [4–15] (полученные с участием автора настоящей работы) физических свойств искусственных опалов, в поры которых были введены на основе различных технологий некоторые сегнетоэлектрики или металлы.

## 2. Структура глобулярных фотонных кристаллов

Известным примером глобулярного фотонного кристалла, встречающегося в природе, является минерал — опал. Структура природного опала представляет собой



**Рис. 1.** Электронные фотографии двух поверхностей глобулярного фотонного кристалла.



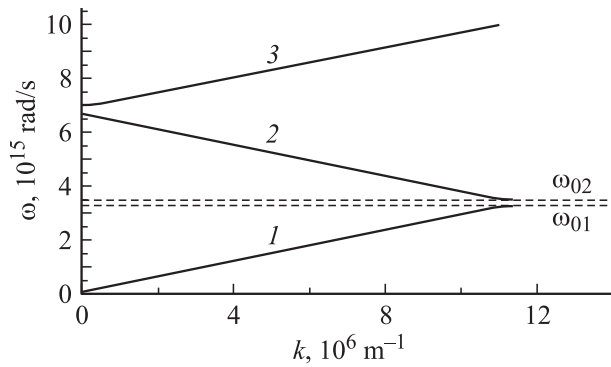
**Рис. 2.** Схематический вид структуры опалов. *a* — исходный глобулярный фотонный кристалл, *b* — опал, насыщенный посторонним компонентом, *c* — опал после проведения высокотемпературного отжига.

кубическую гранецентрированную решетку, образованную близкими по диаметру сферами кремнезема, размеры которых обычно находятся в диапазоне от 200 до 1000 nm. Поры природного опала заполнены аморфным кремнеземом, содержащим примеси, или различными химическими соединениями: водой, солями, окислами и т. д.

Электронные фотографии поверхностей искусственных опалов представлены на рис. 1. На долю пустот в искусственных опалах может приходиться до 26% полного объема (при точечном контакте между шарами аморфного  $\text{SiO}_2$ ). Размеры пустот (пор) составляют около ста нанометров, а размеры каналов, связывающих поры, — десятки нанометров. Присутствие пор в опаловых матрицах позволяет осуществлять их заполнение жидкостями, смачивающими кварц, а также вводить посторонние компоненты в виде наночастиц, размеры которых сравнимы с размерами каналов, соединяющих отдельные поры.

Заполнение пор опалов осуществлялось в наших работах путем пропитки незаполненных опалов (рис. 2, *a, b*) насыщенными растворами сегнетоэлектриков в различных растворителях (вода, этиловый спирт, ацетон, хлороформ и др.). После выпаривания растворителей в порах опалов кристаллизовались наночастицы сегнетоэлектриков. Другой метод был основан на введении расплава сегнетоэлектрика в поры опалов при их нагревании выше температуры плавления. Таким образом были получены образцы опалов, заполненных сегнетоэлектриком нитритом натрия. При заполнении опалов наночастицами металлов был использован золь-гель-метод. Важную роль в процессе заполнения опалов сегнетоэлектриками или металлами играет характер отжига исходных образцов. Образцы опалов, отожженные при температуре 600–700°C на воздухе и характеризующиеся отсутствием посторонних компонентов между глобулами, будем называть незаполненными или исходными опалами. Образцы такого типа были любезно предоставлены автору М.И. Самойловичем (НИИ ТЕХНОМАШ, Москва).

В случае проведения высокотемпературного отжига образцов, полученных после процесса седиментации глобул кремнезема заданного размера, в атмосфере благородного газа (аргона) происходит „обволакивание“ глобул кремнезема углеродной „рубашкой“. При этом опалы приобретают характерную окраску, зависящую от размера глобул. Как показывает структурный анализ, в этом случае могут быть получены образцы высокого качества, практически не содержащие структурных дефектов. После введения тугоплавких компонентов в поры искусственного опала для некоторых образцов проводился дополнительный отжиг при высоких температурах (1200–1400°C). В результате такого отжига происходило „схлопывание“ глобул кремнезема с образованием сверхрешетки квантовых точек введенных в опал соединений, периодически расположенных в однородной кварцевой матрице (рис. 2, *c*). Таким способом получались практически прозрачные в видимой и ближней ультрафиолетовой областях наноструктурированные фотонные кристаллы, из которых могут быть изготовлены уникальные оптические элементы (суперлинзы, суперпризмы и т. д.). Образцы такого вида были любезно предоставлены автору для исследований Г.А. Емельченко и В.М. Масаловым (Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка).



**Рис. 3.** Результаты расчета закона дисперсии для одномерного фотонного кристалла при определенных параметрах. Кривые 1–3 соответствуют трем нижним дисперсионным ветвям; две горизонтальные штриховые линии показывают положение стоп-зоны.

### 3. К теории фотонных зон в периодических структурах

В качестве идеализированной модели трехмерного фотонного кристалла при анализе характеристик электромагнитных волн, распространяющихся в определенном кристаллографическом направлении, может быть использован одномерный фотонный кристалл с периодом структуры  $a = a_1 + a_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  — размеры участков, имеющих диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно. Как было установлено в классических работах по исследованию закономерностей распространения электромагнитных волн в слоистых одномерных структурах (см., например, [14]), закон дисперсии при этом имеет вид

$$\cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \times \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2) = \cos(ka), \quad (1)$$

где  $k_i = \sqrt{\varepsilon_i} \frac{\omega}{c_0}$ ,  $k$  — волновой вектор. Так как  $|\cos ka| \leq 1$ , в спектре возникают запрещенные зоны, т. е. значения  $k$ , для которых

$$\left| \cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2) \right| > 1.$$

При этом распространение излучения в кристалле оказывается невозможным. Таким образом, закон дисперсии в фотонном кристалле существенным образом зависит от диэлектрических проницаемостей и соответствующих показателей преломления. В глобулярном фотонном кристалле, заполненном сегнетоэлектриком или металлом, параметры дисперсионных ветвей и положение стоп-зоны могут сильно изменяться в зависимости от оптических характеристик вещества, заполнившего поры этого кристалла.

Вид закона дисперсии (1), рассчитанный для определенных значений параметров одномерного фотонного

кристалла, приведен на рис. 3. В спектре представлены три нижние дисперсионные ветви электромагнитных волн. Как видно из соотношения (1), закон дисперсии  $\omega^2(k)$  является четной функцией относительно инверсии в  $k$ -пространстве и характеризуется обращением в нуль групповой скорости волны в центре и на границе зоны Бриллюэна. В качестве простейшего приближения при установлении закона дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна можно использовать следующие соотношения для трех нижних фотонных зон:

$$\omega_1 = ck, \quad (2)$$

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 - c^2 k^2, \quad (3)$$

$$\omega_3^2 = \omega_0^2 + c^2 k^2. \quad (4)$$

Здесь  $c = c_0/n$ , где  $n$  — эффективный показатель преломления, а  $c_0$  — скорость света в вакууме. Вблизи границы первой зоны Бриллюэна для второй ветви с учетом инверсионной симметрии закон дисперсии принимает вид

$$\omega_2^2 = \omega_{2b}^2 + c^2 \chi^2, \quad (5)$$

где

$$\chi = c \frac{\pi}{a} - k.$$

Отметим, что, если величина  $(d\omega/dk)$  отрицательна, то направления фазовой и групповой скоростей электромагнитной волны взаимно противоположны. Такая ситуация имеет место для ветви 2 на рис. 3. При этом эффективный показатель преломления становится отрицательным. Для нижней и верхней ветвей на рис. 3, как обычно, показатель преломления остается положительным.

Спектральная зависимость коэффициента отражения при нормальном падении находится из соотношений

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2 \quad \text{для } n > 0$$

и

$$R(\omega) = \left| \frac{-n(\omega) - 1}{-n(\omega) + 1} \right|^2 \quad \text{для } n < 0. \quad (6)$$

Соответственно коэффициент пропускания  $T$  (при отсутствии потерь внутри фотонного кристалла) находится по формуле

$$T(\omega) = 1 - R(\omega). \quad (7)$$

Групповая скорость электромагнитных волн  $V = d\omega/dk$  вычисляется, если известен закон дисперсии для фотонных ветвей. Соответственно для первой фотонной ветви вблизи центра зоны Бриллюэна имеем

$$\frac{d\omega}{dk} = c. \quad (8)$$

Для второй фотонной ветви при этом имеет место

$$\frac{d\omega}{dk} = -\frac{c^2 k}{\omega}. \quad (9)$$

Соответственно для третьей фотонной ветви получаем

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2k}{\omega}. \quad (10)$$

Из соотношений (9), (10) следует, что скорость фотонов (групповая скорость соответствующих электромагнитных волн) становится очень малой вблизи центра зоны Бриллюэна. Аналогичная ситуация имеет место для всех трех ветвей вблизи границы первой зоны Бриллюэна с учетом закона дисперсии (5). Элементарные возбуждения, соответствующие „медленным“ электромагнитным волнам, были названы в [4] слоутонами. Плотность фотонных состояний в одномерном кристалле обратно пропорциональна групповой скорости. Поэтому вероятность возникновения слоутонов при различных оптических процессах, пропорциональная плотности конечных состояний, должна быть аномально высокой по сравнению с аналогичными процессами возникновения фотонов в однородной среде.

#### 4. Результаты экспериментов и обсуждение

Анализ спектров пропускания  $T(\lambda)$  ( $\lambda = 2\pi c/\omega$ ) электромагнитного излучения видимого диапазона через плоскопараллельные пластины опалов при нормальном падении проводился с использованием в качестве источника света галогенной лампы накаливания. Рис. 4 иллюстрирует спектр пропускания тонкой пластины опала при нормальном падении светового излучения на поверхность (111) образца. При увеличении диаметра глобул и соответственно периода кристаллической решетки минимум спектра пропускания, задающий положение центра стоп-зоны, в соответствии с известной формулой Брэгга сдвигался в длинноволновую область спектра.

С использованием схемы „на просвет“ нами проводилось также исследование особенностей спектров вторичного излучения в тонких ( $\sim 1$  мм) опалах под действием квазимонохроматического излучения полупроводниковых светодиодов (рис. 5). В качестве ис-

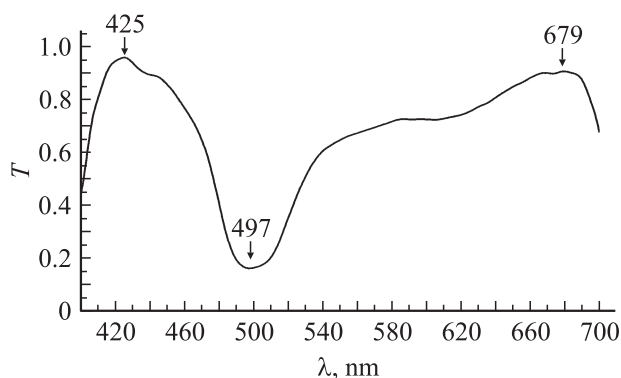


Рис. 4. Спектр пропускания широкополосного излучения тонкой пластиной опала.

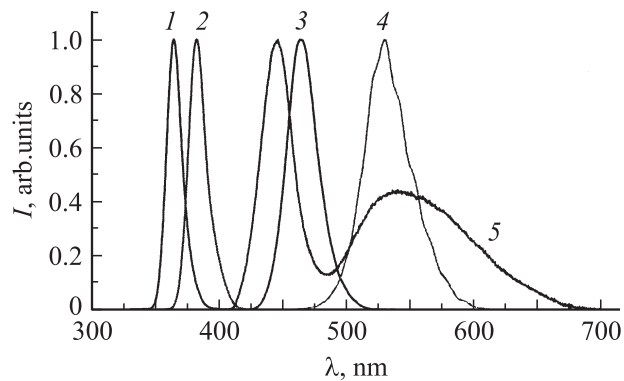


Рис. 5. Вид спектров полупроводниковых светодиодов, используемых для возбуждения вторичного излучения в опалах. 1–4 — светодиоды с максимумами интенсивности излучения на длинах волн 363.5, 381.5, 467 и 530 nm соответственно, 5 — „белый“ светодиод.

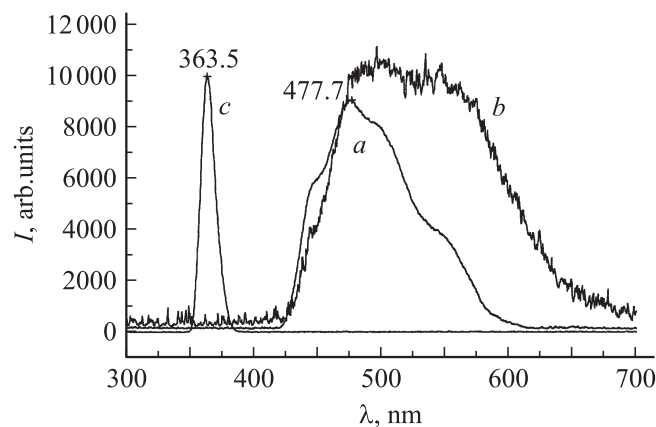


Рис. 6. Спектры вторичного излучения исходного опала (a), опала, насыщенного нитритом натрия (b), и спектр возбуждающего излучения (c).

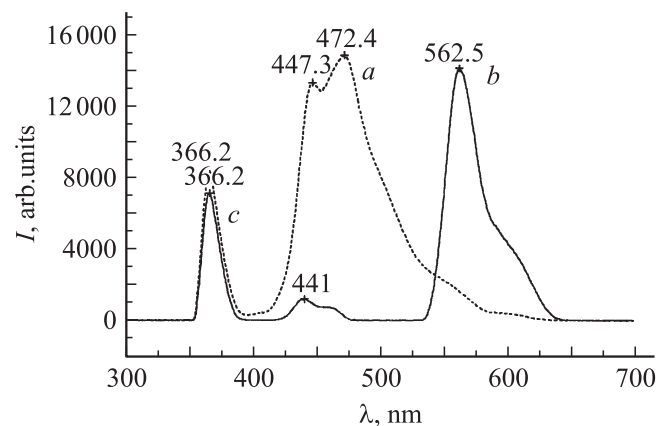
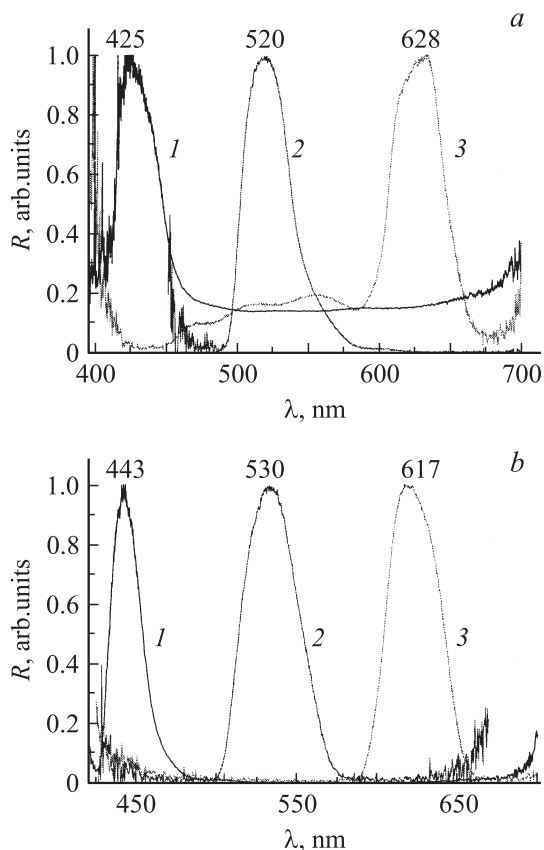


Рис. 7. Спектры вторичного излучения исходного опала (a), опала, насыщенного наночастицами серебра (b), и спектр возбуждающего излучения (c).



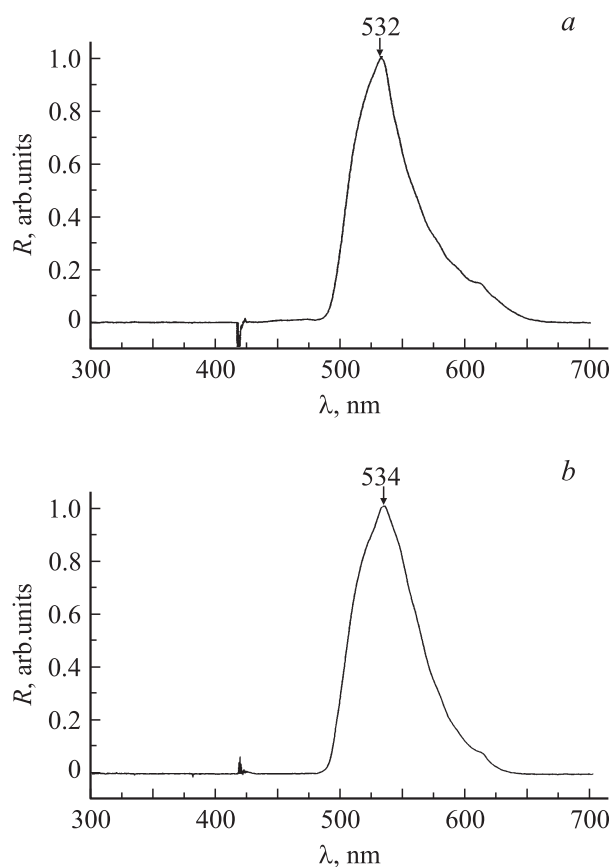
**Рис. 8.** Спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от образцов опала с диаметрами глобул 200 (1), 240 (2) и 290 nm (3). *a* — исходный опал, *b* — образец, содержащий углерод.

точников возбуждения вторичного излучения использовались полупроводниковые светодиоды с максимумами полос излучения 363.5, 381.5, 467 и 530 nm, а также „белый“ светодиод.

Излучение от светодиода с помощью световода диаметром 2 mm подводилось к поверхности тонкой пластины опала. Вторичное излучение собиралось с противоположной поверхности с помощью кварцевого световода. Этим световодом вторичное излучение подводилось к миниатюрному полихроматору FSD8. Спектр вторичного излучения регистрировался многоэлементным приемником, являющимся частью полихроматора. В наших экспериментах время экспозиции для наблюдения свечения опала, возникающего под действием возбуждающего излучения, составляло 0.1–10 s. На рис. 6 приведен спектр наблюдаемого вторичного излучения от исходного опала (кривая *a*) при возбуждении ультрафиолетовым светодиодом с длиной волны 363.5 nm (кривая *c*). Кривая *b* на рис. 6 соответствует вторичному излучению, возникающему от опала, заполненного сегнетоэлектриком нитритом натрия. Как видно из этого рисунка, введение сегнетоэлектрика приводит к смещению спектра вторичного излучения в длинноволновую область спектра и уширению полосы. Аналогичные эффекты наблю-

дались для образцов, насыщенных триглицинсульфатом, дигидрофосфатом калия и аммония, а также других водорастворимых сегнетоэлектриков. Рис. 7 иллюстрирует аналогичный спектр вторичного излучения от тонкой пластины опала, насыщенной наночастицами серебра. Максимумы свечения в исходном опале (кривая *a*) наблюдались на длинах волн  $\lambda = 447.3$  и 472.4 nm. При заполнении наночастицами серебра возникает интенсивное свечение, существенно сдвинутое в длинноволновую область спектра (кривая *b*). Интенсивность свечения при этом составляет примерно 0.01 от интенсивности возбуждающего излучения. Такого же рода эффект проявляется для опалов, насыщенных наночастицами золота или ртути.

При заполнении опаловых матриц сегнетоэлектриками интенсивность вторичного излучения сильно возрастала по сравнению с образцами опалов, заполненных centrosymmetric диэлектриками: серой, стильбеном и др. При этом коэффициент преобразования возбуждающего излучения во вторичное достигал десятков процентов. Аналогичный эффект усиления эффективности свечения наблюдался для образцов опалов, заполненных ультрадисперсными металлами. Возрастание интенсивности вторичного рассеяния в последнем случае

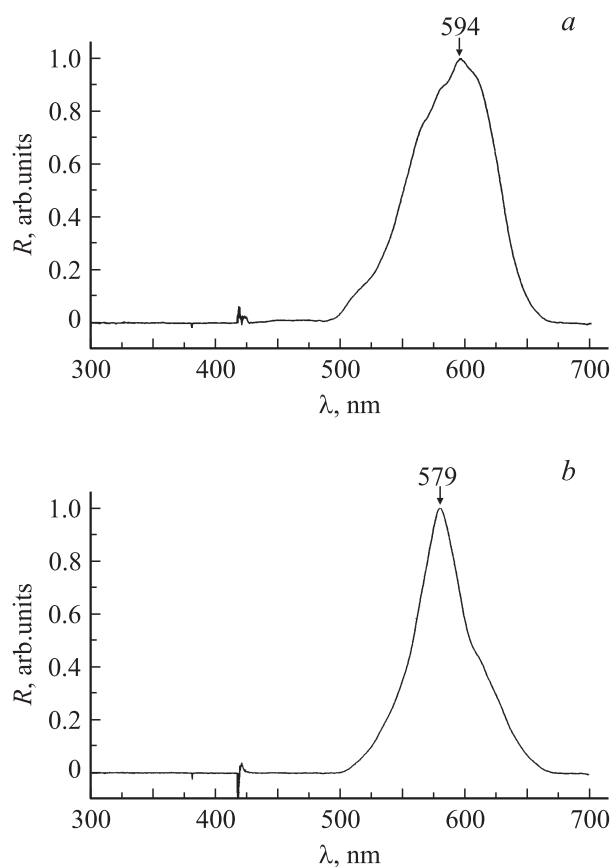


**Рис. 9.** Спектр вторичного излучения, возникающего в опале с диаметром глобул 240 nm, полученный с использованием схемы „на отражение“ при возбуждении „белым“ светодиодом. *a* — исходный опал, *b* — образец, содержащий углерод.

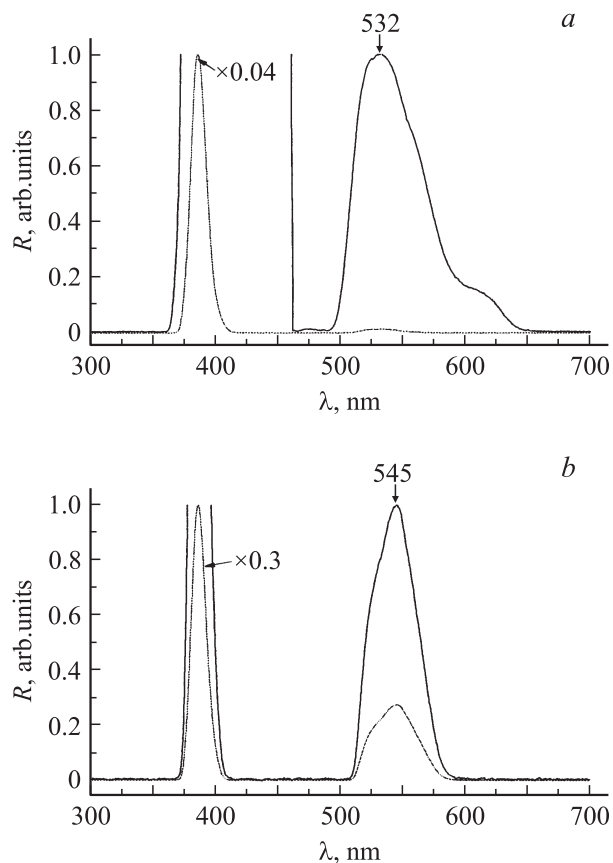
можно объяснить „гигантским“ увеличением эффективного электрического поля вблизи наночастиц металлов (плазмонный эффект).

Перейдем к анализу результатов, полученных по схеме „на отражение“. При этом могут быть использованы образцы опалов с естественной гранью роста (111), вблизи которой кристаллическая структура опала наиболее совершенна.

На рис. 8 представлены спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы для образцов с различными диаметрами глобул. На рис. 8, *a* приведены спектры для исходных опалов (отожженных на воздухе), а на рис. 8, *b* — для образцов, отожженных в атмосфере аргона, т. е. содержащих углерод. Как видно из этого рисунка, на всех спектрах присутствует отчетливая полоса отраженного излучения, соответствующая проявлению стоп-зоны в исследуемых кристаллах. Положение максимума интенсивности отраженного излучения сдвигается в сторону больших длин волн с увеличением диаметра глобул и соответственно периода кристаллической решетки. В результате введения углерода в поры опала происходит дополнительная перенормировка вида спектра (рис. 8, *b*).



**Рис. 10.** Спектр вторичного излучения, возникающего в опале с диаметром глобул 240 nm, полученный с использованием схемы „на отражение“ при возбуждении „белым“ светодиодом. *a* — исходный опал, заполненный нитритом натрия, *b* — образец, содержащий углерод, заполненный нитритом натрия.

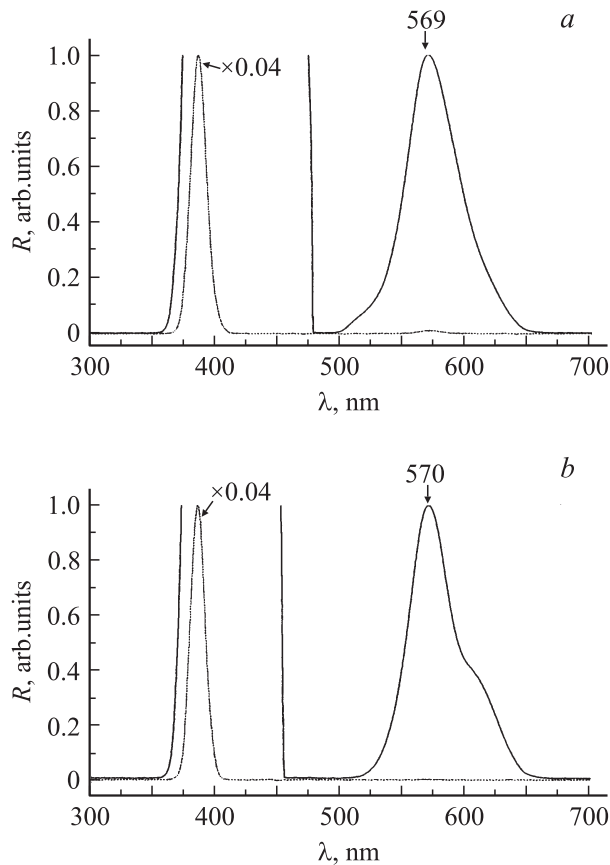


**Рис. 11.** Спектр вторичного излучения, возникающего в опале с диаметром глобул 240 nm, полученный с использованием схемы „на отражение“ при возбуждении ультрафиолетовым светодиодом. *a* — исходный опал, *b* — образец, содержащий углерод.

На рис. 9–12 приведены соответствующие спектры отражения, полученные для заданного размера глобул (240 nm) исходных опалов и образцов, содержащих углерод и нитрит натрия, при возбуждении белым светодиодом и квазимонохроматическим ультрафиолетовым источником излучения. На рис. 9–12 отчетливо проявляется сравнительно резкий и интенсивный пик, положение которого изменяется в зависимости от предыстории исследуемого образца. Наблюдаемый пик мы относим к проявлению слоутонов, соответствующих медленным электромагнитным волнам второй дисперсионной ветви (рис. 3), формируемых вблизи границы первой зоны Бриллюэна.

## 5. Заключение

Таким образом, как выяснилось в результате выполненных экспериментальных исследований, разработанные технологии получения новых материалов в виде искусственных опалов, заполненных сегнетоэлектриками или металлами, обеспечивают формирование сравнительно совершенных структур глобулярных фотонных



**Рис. 12.** Спектр вторичного излучения, возникающего в опале с диаметром глобул 240 nm, полученный с использованием схемы „на отражение“ при возбуждении ультрафиолетовым (382 nm) светодиодом. *a* — исходный опал, заполненный нитритом натрия, *b* — образец, содержащий углерод, заполненный нитритом натрия.

кристаллов. В спектрах пропускания и отражения широкополосного излучения хорошо проявляется максимум интенсивности, соответствующий положению стоп-зоны в исследуемых материалах. Спектральные сдвиги такого максимума интенсивности при изменении диаметра глобул или состава введенных в опал компонентов согласуются с предсказаниями теории.

При анализе тонких пластин опалов по схеме „на просвет“ с использованием возбуждающего излучения ультрафиолетового диапазона обнаружилось вторичное излучение в виде сравнительно широкой полосы, расположенной в спектре вблизи положения стоп-зоны исследуемых опалов. Интенсивность такого излучения резко возрастала при введении в опал сегнетоэлектрических материалов или ультрадисперсных металлов.

При использовании схемы „на отражение“ было обнаружено, что при освещении естественной грани роста опалов полихроматическим или квазимонохроматическим излучением возникает сравнительно интенсивное излучение, соответствующее медленным электромагнитным волнам. Спектр таких волн имеет вид сравнительно

узкого максимума интенсивности, спектральное положение которого соответствует границе первой зоны Бриллюэна для дисперсионной ветви, характеризующейся отрицательным показателем преломления. Возбуждение медленных электромагнитных волн представляет интерес для повышения эффективности различных комбинационных и нелинейно-оптических процессов на основе использования опалов, заполненных сегнетоэлектриками и металлами.

## Список литературы

- [1] В.П. Быков. ЖЭТФ **62**, 505 (1972).
- [2] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [3] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [4] В.С. Горелик. Квантовая электрон. **37**, 409 (2007).
- [5] В.С. Горелик, В.Н. Моисеенко, Д.С. Подольский. Неорган. материалы **42**, 976 (2006).
- [6] В.С. Горелик, Л.И. Злобина, Т.В. Мурзина, П.П. Свербиль, Ф.Ю. Сычев. Кратк. сообщ. по физике (ФИАН) **6**, 2 (2004).
- [7] V.S. Gorelik, V.I. Burkov, N.N. Melnik, P.P. Sverbil', S.N. Ivicheva, L.I. Zlobina, A.V. Chervyakov. Chin. J. Light Scattering **17**, 3, 268 (2005).
- [8] V.S. Gorelik. Acta Phys. Hung. B **26**, 1–2, 37 (2006).
- [9] Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик. Кратк. сообщ. по физике (ФИАН) **8**, 22 (2007).
- [10] А.П. Гончаров, В.С. Горелик. Неорган. материалы **43**, 450 (2007).
- [11] В.С. Горелик, А.А. Есаков, А.Б. Фадюшин. Препринт ФИАН № 14. М. (2006). 13 с.
- [12] К.С. Бортников, В.С. Горелик, А.А. Есаков. Неорган. материалы **43**, 1458 (2007).
- [13] В.С. Горелик, Л.И. Злобина, О.А. Троицкий, Р.И. Чаниева. Неорган. материалы **44**, 64 (2008).
- [14] Л.П. Авакянц, В.С. Горелик, Л.И. Злобина, Н.Н. Мельник, П.П. Свербиль, А.Б. Фадюшин, А.В. Червяков. Неорган. материалы **42**, 703 (2006).
- [15] V.S. Gorelik, L.I. Zlobina, P.P. Sverbil', A.B. Fadyushin, A.V. Chervyakov. J. Russian Laser Research **26**, 3, 211 (2005).