

Вторичное излучение синтетического опала, заполненного сегнетоэлектриком нитритом натрия

© Ю.П. Войнов, Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик, Л.И. Злобина, П.П. Свербилъ

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

E-mail: Gorelik@sci.lebedev.ru

Проведено сравнение спектров пропускания, отражения и вторичного излучения незаполненных синтетических опалов и образцов, заполненных сегнетоэлектриком нитритом натрия (NaNO_2). В качестве источников излучения использовались полупроводниковые светодиоды ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра. Исследован эффект селективного возбуждения медленных электромагнитных волн в фотонном кристалле при приближении частоты возбуждающего излучения к краю стоп-зоны.

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

PACS: 78.67.Bf, 78.67.Pt

1. Введение

Одним из важных типов фотонных кристаллов являются глобулярные фотонные кристаллы. Известный пример таких кристаллов — искусственные опалы, построенные из близких по размеру (200–800 nm) плотно упакованных шаров (глобул) аморфного кварца (SiO_2). Между глобулами присутствуют пустоты, занимающие до 26% от общего объема образцов. Эти пустоты могут быть заполнены различными веществами. Характерным свойством фотонных кристаллов является присутствие в их спектре так называемых стоп-зон [1–4]. Как было установлено ранее [5], под воздействием ультрафиолетового излучения в сегнетоэлектрическом кристалле нитрита натрия (NaNO_2) наблюдается фотолюминесценция, связанная с возбуждением экситонов Френкеля, энергия которых близка к положению стоп-зоны в искусственных опалах с размером глобул 200 nm. Заполнение пор опала

сегнетоэлектриком NaNO_2 представляет интерес также в связи с тем, что в этом случае опал становится нелинейным материалом, перспективным для приложений. В настоящей работе решалась задача сопоставления оптических свойств незаполненных опалов и образцов, заполненных сегнетоэлектриком NaNO_2 .

2. Методика эксперимента

В работе использовались синтетические опалы, состоящие из монодисперсных шарообразных частиц диаметром 240 nm. Исследования проводились с пластинами размером $2 \times 10 \times 10$ mm с ориентацией поверхности (111). Для заполнения опала нитритом натрия образец опала пропитывался расплавом NaNO_2 в вакууме при температуре плавления поликристаллического нитрита натрия. В качестве источников возбуждения вторичного излучения использовалось излучение по-

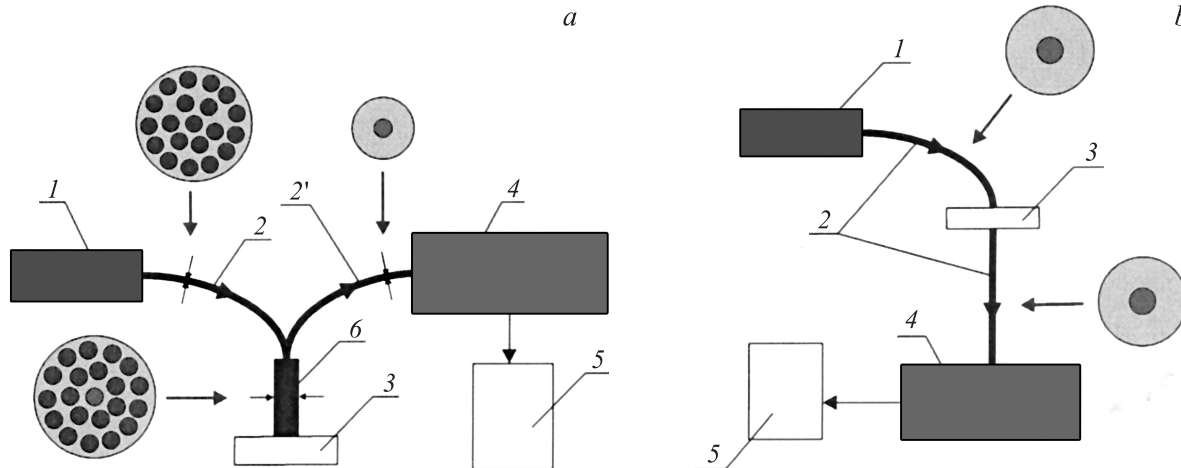


Рис. 1. Блок-схемы экспериментальной установки „на отражение“ (a) и „на просвет“ (b). 1 — светодиоды, 2 — кварцевые одножильные световоды, 2' — многожильный световод, 3 — исследуемый образец, 4 — мини-спектрометр FSD8, 5 — компьютер, 6 — оптический зонд с 21 световодом.

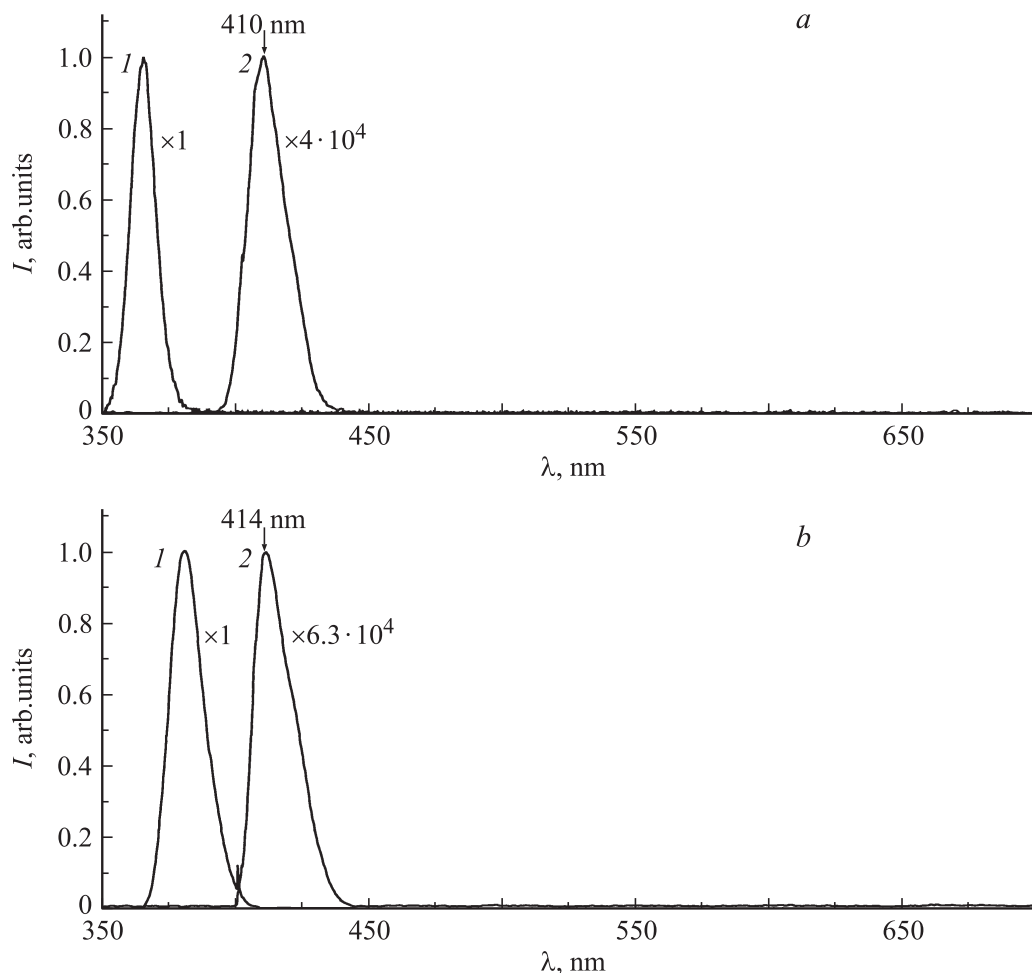


Рис. 2. Спектры вторичного излучения тонкого слоя поликристаллического нитрита натрия в схеме „на просвет“ при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 365 (*a*) и 382 nm (*b*). 1 — спектр излучения светодиода, 2 — спектр вторичного излучения нитрита натрия.

лупроводниковых светодиодов с максимумами интенсивности при $\lambda = 364$, 382 и 450 nm, а также галогенной лампы. Анализ спектров свечения проводился на экспериментальных установках, блок-схемы которых изображены на рис. 1, *a* (по схеме „на отражение“) и рис. 1, *b* (по схеме „на просвет“). Возбуждающее излучение светодиода (1) в схеме „на отражение“ с помощью светового жгута (2) направлялось на зонд (6), подведенный к исследуемым образцам (3) (рис. 1, *a*). В схеме „на просвет“ возбуждающее излучение поступало через световод (2) к поверхности исследуемого образца (рис. 1, *b*). Вторичное излучение направлялось другим световодом к входной щели мини-спектрометра FSD8 (4). С мини-спектрометра цифровые данные со спектром вторичного излучения через USB-порт передавались на ПК (5). Оптические и спектральные характеристики используемого полихроматора обеспечивали высокую чувствительность при регистрации спектров. Экспозиция при регистрации варьировалась от 100 μ s до 32 s. В данных исследованиях исполь-

зовались оптические зонды, состоящие из 21-го светодиода.

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

На рис. 2, *a, b* представлены спектры вторичного излучения поликристаллического NaNO_2 в схеме „на просвет“ (рис. 1, *b*) при возбуждении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365$ и 382 nm соответственно. Из рис. 2, *a, b* видно, что в спектре вторичного излучения присутствует полоса вторичного излучения в диапазоне длин волн 380–420 nm с максимумом при $\lambda_2 = 410$ или 414 nm соответственно. Отметим, что полуширина полосы вторичного излучения NaNO_2 сравнима с полушириной линии первичного (возбуждающего) излучения.

Рис. 3, *a, b* иллюстрирует спектры вторичного излучения NaNO_2 , полученные по схеме „на отражение“ при облучении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365$ и 382 nm. При этом наблюдалась двухком-

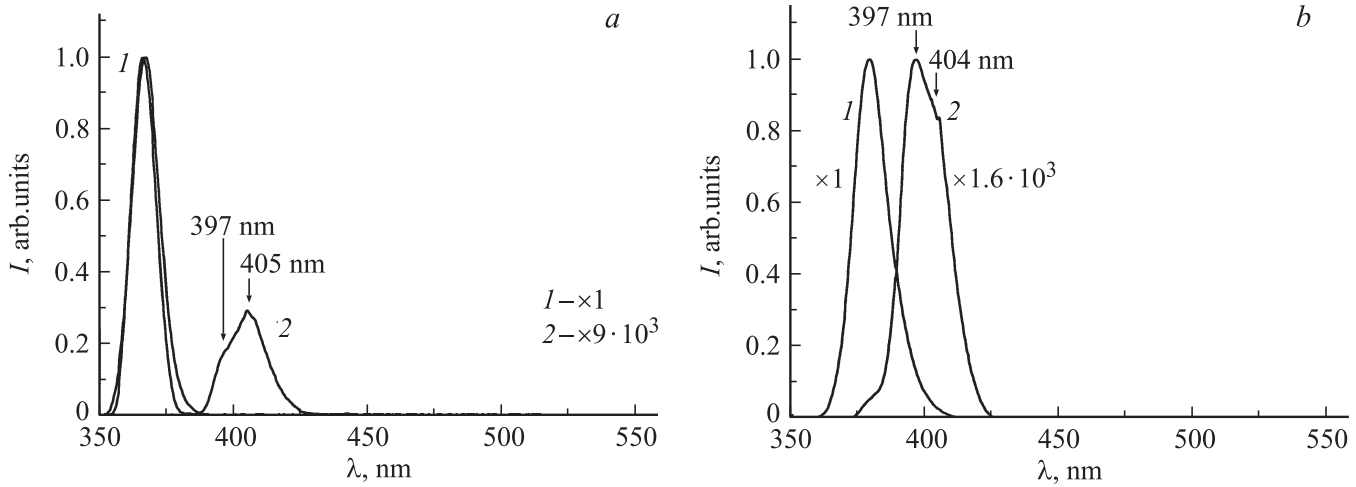


Рис. 3. Спектры вторичного излучения тонкого слоя поликристаллического нитрита натрия в схеме „на отражение“ при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 365 (а) и 382 nm (b). 1 — спектр излучения светодиода, 2 — спектр вторичного излучения нитрита натрия.

появилась полоса излучения в диапазоне длин волн 380–420 nm с максимумами при $\lambda_{\max} = 397$ и 405 nm (разница в энергии 500 cm^{-1}). При возбуждении излучением с $\lambda = 365$ nm доминирующей являлась составляющая с максимумом при $\lambda_{\max} = 405$ nm, а при возбуждении излучением с $\lambda = 382$ nm — составляющая с $\lambda_{\max} = 397$ nm.

На рис. 4, а–с и 5, а–с представлены спектры вторичного излучения исходного опала и образца, заполненного нитритом натрия, полученные по схемам „на просвет“ и „на отражение“ соответственно, при возбуждении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365$, 382 и 450 nm.

Основное электронное состояние нитрита натрия классифицируется представлением 1A_1 , а два возбужденных электронных состояния — представлениями 3B_1 и 1B_1 группы симметрии иона $(\text{NO}_2)^-$. Наблюдаемая фотолюминесценция в нитрите натрия в диапазоне 396–410 nm соответствует переходу $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$ [5].

Максимум интенсивности в спектре отражения фотонного кристалла соответствует длине волны [3]

$$\lambda(\theta) = 2a \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, θ — угол падения, n_{eff} — эффективный показатель преломления: $n_{\text{eff}} = \beta n_1 + (1 - \beta)n_2$. В случае опала: $\beta = 0.74$, $n_1 = 1.47$, $n_2 = 1$, a — расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, от которых происходит отражение. При отражении от семейства плоскостей [111] $a = \sqrt{2/3}d$, где d — диаметр глобул опала. При нормальном падении условие для максимума интенсивности отраженного излучения приобретает вид

$$\lambda = 2a n_{\text{eff}}. \quad (2)$$

Подставив в эту формулу значения $d = 240$ nm и $n_{\text{eff}} = 1.35$, находим положение середины стоп-зоны: $\lambda = 533$ nm. Рассчитанное значение согласуется с результатами, полученными непосредственно из спектра отражения широкополосного излучения от поверхности опала. При заполнении опала нитритом натрия спектральное положение стоп-зоны в соответствии с (2) должно смещаться в сторону больших длин волн.

Ранее в работах [4,6,7] было обнаружено свечение незаполненных опалов, обусловленное присутствием неконтролируемых примесей, под действием ультрафиолетового излучения. В настоящей работе были получены аналогичные спектры свечения исходных образцов опалов при различных возбуждающих линиях (365, 382 и 450 nm). Как выяснилось из наших экспериментов, положение максимума интенсивности наблюдаемого свечения соответствовало середине стоп-зоны соответствующих опалов. Интенсивность такого свечения должна быть пропорциональна плотности соответствующих фотонных состояний, которая обратно пропорциональна групповой скорости электромагнитной волны V

$$D(\omega) \propto \frac{1}{V}. \quad (3)$$

На границах стоп-зоны групповая скорость становится минимальной, что и приводит к резкому возрастанию в этой области интенсивности вторичного излучения. „Хвост“ полосы свечения, наблюдаемый в длинноволновой области спектра, можно объяснить отклонениями от ориентации [111] вблизи поверхности образца. При приближении частоты возбуждающего излучения к краям стоп-зоны наблюдается сужение полосы свечения с максимумом интенсивности при длинах волн, соответствующих краям стоп-зоны. Такой эффект можно

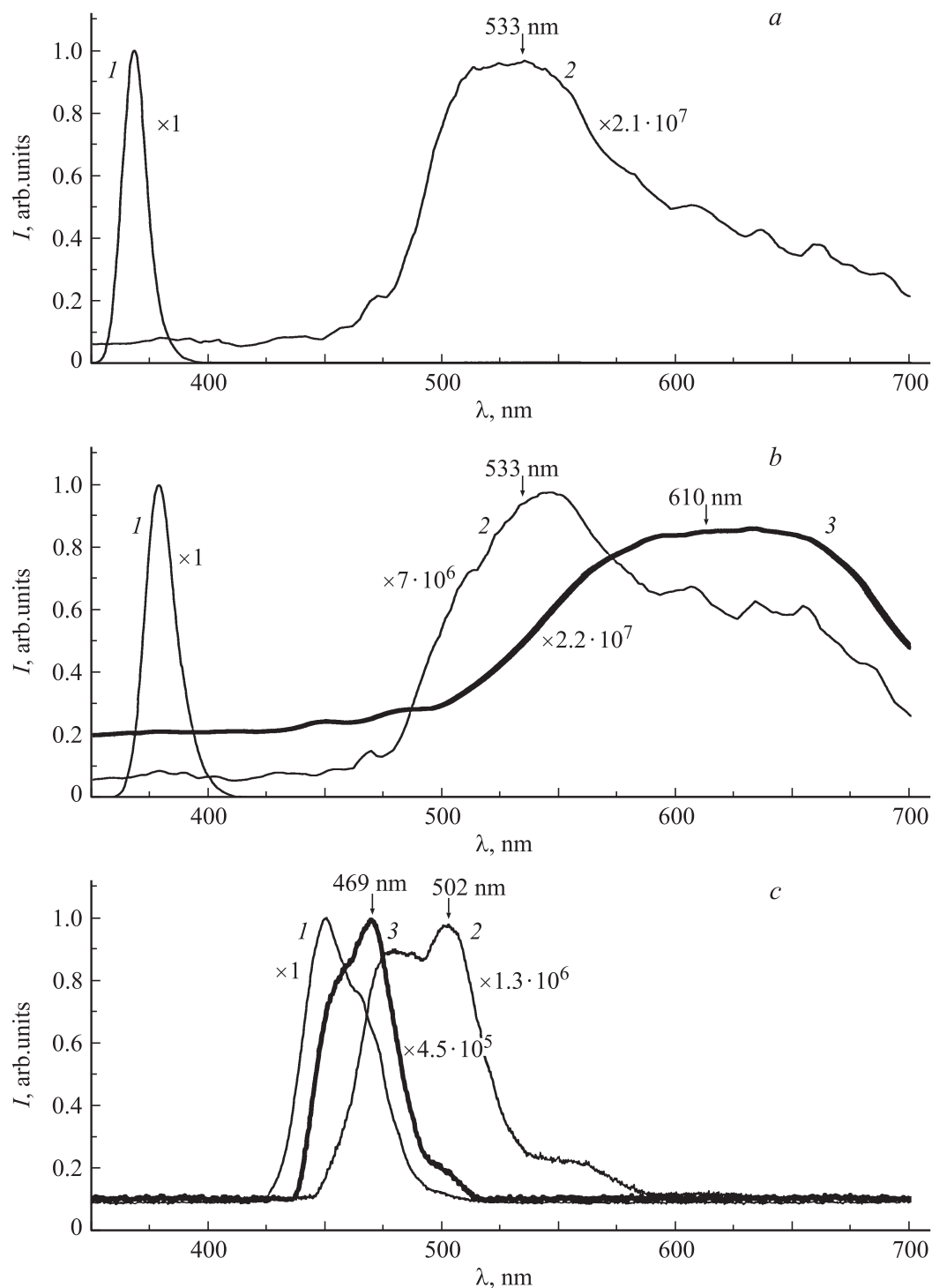


Рис. 4. Спектры вторичного излучения исходного искусственного опала и искусственного опала, заполненного NaNO_2 , в схеме „на просвет“ при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 365 (a), 382 (b) и 450 nm (c). 1 — спектр излучения светодиода, 2 — спектр вторичного излучения опала, 3 — спектр вторичного излучения опала, заполненного нитритом натрия (жирная кривая).

объяснить резонансным возбуждением „долгоживущих“ медленных электромагнитных волн вблизи края стоп-зоны.

В измерениях образцов опалов, заполненных нитритом натрия, возбуждаемых излучением ближнего ультрафиолетового диапазона в схеме „на отражение“

наблюдалась полоса вторичного излучения, совпадающего по форме и положению с полосой флуоресценции исходного нитрита натрия (рис. 5). Интенсивность в максимуме соответствующих полос вторичного излучения

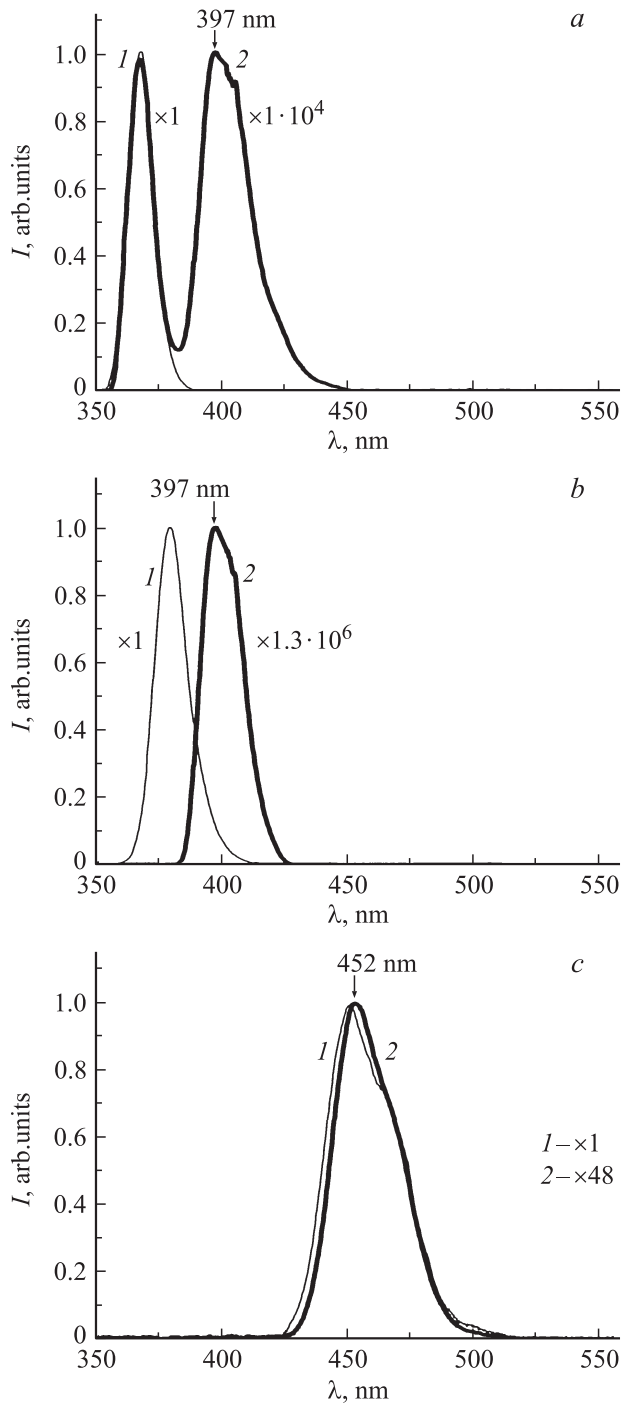


Рис. 5. Спектры вторичного излучения искусственного опала, заполненного NaNO_2 , в схеме „на отражение“ при возбуждении излучением светодиодов с длиной волны 365 (a), 382 (b) и 450 nm (c). 1 — спектр излучения светодиода, 2 — спектр вторичного излучения опала, заполненного нитритом натрия (жирная линия).

при переходе от возбуждающей линии 382 к 365 nm возростала более чем на два порядка. Такое возрастание интенсивности можно объяснить приближением частоты возбуждающего излучения к положению резонансного электронного уровня в нитрите натрия.

4. Заключение

Таким образом, введение неорганического люминофора нитрита натрия в поры искусственного опала сопровождается изменением вида спектра вторичного излучения. В частности, в геометрии „на просвет“ собственная флуоресценция нитрита натрия подавляется, и происходит возгорание интенсивности свечения вблизи края стоп-зоны. Такой эффект обусловлен проявлением аномалии плотности фотонных состояний вблизи границы стоп-зоны глобулярного фотонного кристалла. Установленная в настоящей работе возможность эффективного заполнения пор искусственного опала сегнетоэлектриком нитритом натрия представляется перспективной для создания новых преобразователей частоты: генераторов второй оптической гармоники, параметрических генераторов электромагнитного излучения и др.

Список литературы

- [1] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП **35**, 710 (2001).
- [2] Г.М. Гаджиев, В.Г. Голубев, М.В. Загорянская, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, J. Merz, A. Mintairov, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, В.В. Травников, Н.В. Шаренкова. ФТП **37**, 1449 (2003).
- [3] В.С. Горелик. Оптика глобулярных фотонных кристаллов. Препринт ФИАН № 32. М. (2006). 67 с.
- [4] Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик. Кратк. сообщ. по физике **8**, 22 (2007).
- [5] J. Köhler, D. Schmid. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 115 (1996).
- [6] В.С. Горелик, А.А. Есаков, А.Б. Фадюшин. Свечение глобулярных фотонных кристаллов при ультрафиолетовом возбуждении. Препринт ФИАН № 14. М. (2006). 13 с.
- [7] Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Самарова, Е.Е. Якимов, С. Varthou, И.И. Зверькова. ФТП **39**, 1375 (2005).