

## Перестройка спектра брэгговской дифракции в композитах опал-VO<sub>2</sub> под действием лазерных импульсов

© А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплянский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 мая 2002 г.)

Обнаружено сильное изменение спектра брэгговской дифракции под действием 0.1 μs импульсов первой гармоники (1.06 μm) YAG:Nd лазера в синтетическом опале с порами, заполненными полупроводником диоксидом ванадия (VO<sub>2</sub>). Эффект связан со структурным фазовым переходом в композите опал-VO<sub>2</sub>, который сопровождается сильным изменением диэлектрической проницаемости VO<sub>2</sub>.

Работа поддержана программами „Низкоразмерные квантовые структуры“ РАН, „Фундаментальные исследования в области физических наук“ Министерства промышленности, науки и технологий РФ и INTAS.

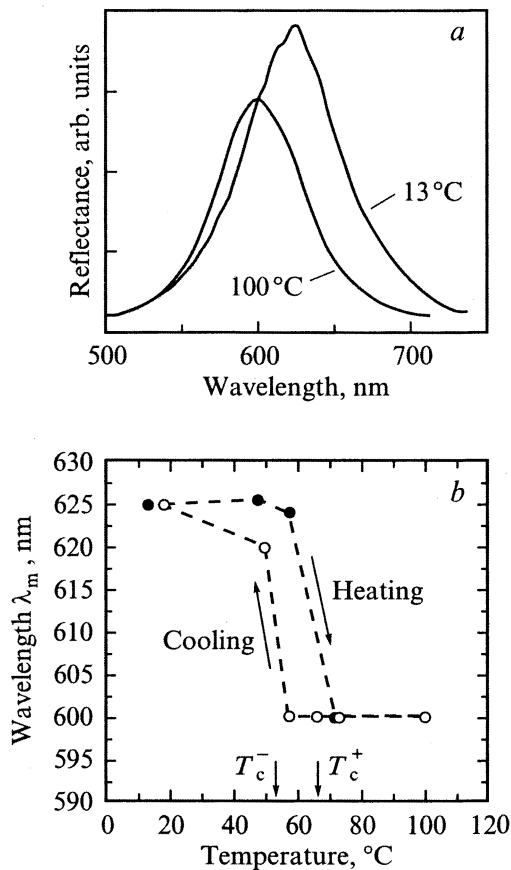
В настоящее время проявляется большой интерес к исследованию оптических свойств фотонных кристаллов — объектов, в которых диэлектрическая проницаемость модулируется с периодом, близким к длине волны света [1]. В спектре собственных электромагнитных состояний таких кристаллов возникает запрещенная фотонная зона (photonic band gap, PBG), и кванты света с энергией, лежащей в PBG, не могут распространяться в фотонном кристалле. Эти энергии зависят от направления распространения света, и в соответствующих спектрах пропускания и отражения света наблюдаются полосы, отвечающие брэгговской дифракции на периодической структуре. При определенных условиях может реализовываться случай полной PBG, когда в некотором диапазоне энергий распространение света невозможно во всех направлениях. Практический интерес к фотонным кристаллам связан с перспективой их использования для управления распространением света [2], созданием беспороговых лазерных излучателей [3], использованием как элементов квантовых компьютеров [4].

Наиболее исследованным к настоящему времени примером трехмерных фотонных кристаллов для видимого света является синтетический опал, представляющий собой периодическую упорядоченную плотную упаковку сфер аморфного SiO<sub>2</sub> (*a*-SiO<sub>2</sub>) субмикронного диаметра [5,6] (см. также ссылки в [6]). При этом пустоты между сферами занимают до 26% полного объема. Меняя диаметр сфер *a*-SiO<sub>2</sub> (от 0.1 до 1 μm), в опалах возможно перестраивать энергетическое положение PBG (от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного спектрального диапазона). Другой возможностью изменения положения PBG является контролируемое заполнение пустот между сферами различными материалами, и в частности полупроводниками [5,7]. Заполнение опала полупроводниками приводит также к увеличению глубины модуляции диэлектрической проницаемости фотонного кристалла, что особенно перспективно для создания материала с полной трехмерной PBG [8].

Для практического использования особый интерес представляет возможность внешнего управления положением и шириной PBG в фотонных кристаллах.

Перестройка PBG электрическим полем в фотонных кристаллах на основе жидких кристаллов теоретически рассмотрена в [9] и недавно реализована экспериментально [10,11]. Управление положением PBG также реализовано с помощью лазерных импульсов в периодически упорядоченных структурах на основе монодисперсных коллоидных частиц красителей [12]. Недавно осуществлено управление положением PBG путем изменения температуры образца опала, заполненного нанокристаллическим диоксидом ванадия (композит опал-VO<sub>2</sub>) [13]. Хорошо известно, что VO<sub>2</sub> имеет структурный фазовый переход диэлектрик-металл в районе  $T_c \approx 70^\circ\text{C}$  [14], который сопровождается сильным изменением диэлектрической проницаемости VO<sub>2</sub>. Последнее дает возможность, меняя температуру образца, изменять среднее значение и амплитуду модуляции диэлектрической проницаемости в композите и тем самым изменять положение и ширину PBG. В [13] наблюдалось обратимое смещение пика в спектре брэгговского отражения на 25 nm в коротковолновую сторону и обратно при многократном повторении цикла нагрев-охлаждение образца в интервале температур от комнатной до  $T > T_c$ .

В настоящей работе показана возможность управления положением PBG в композите опал-VO<sub>2</sub> под действием лазерных импульсов. Использовались образцы синтетического опала, имеющие полидисперсную структуру. Монокристаллические домены с высоким уровнем упорядоченности сфер *a*-SiO<sub>2</sub> с диаметром  $230 \pm 5$  nm, формирующих гранцентрированную кубическую решетку, имеют размер от 30 до 100 μm. Исследованные образцы представляли собой пластины  $5 \times 5 \times 0.1$  mm, вырезанные по плоскости, близкой к ростовой грани решетки опала (111). Для формирования композита опал-VO<sub>2</sub> поры опаловой матрицы предварительно заполнялись раствором пятиоксида ванадия в азотной кислоте, а затем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливался до VO<sub>2</sub> в процессе высокотемпературного отжига образца в вакууме. Развитая технология позволяла достигать степени заполнения пор до 80%. Рентгеноструктурные и рамановские исследования подтверждают, что в порах опаловой матрицы формируется нанокристаллический



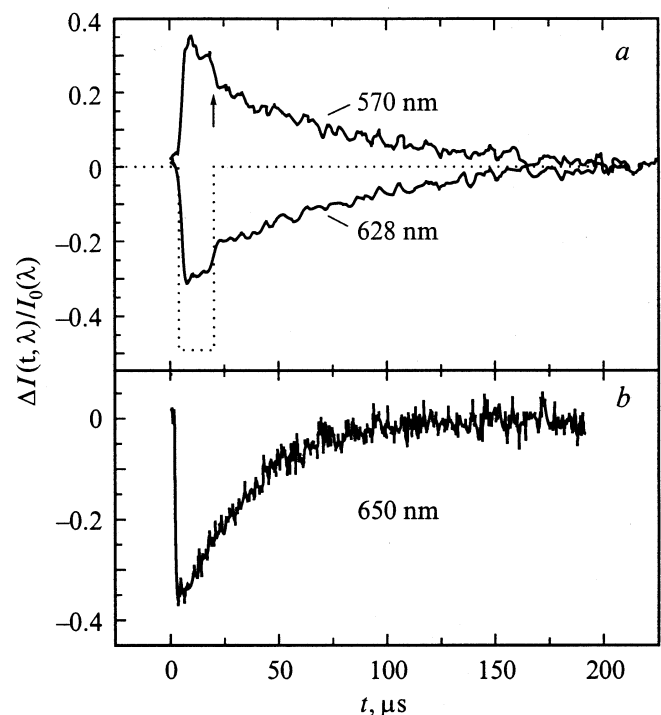
**Рис. 1.** *a* — стационарный спектр брэгговской дифракции от плоскости (111) композита опал-VO<sub>2</sub>, измеренный при температурах, соответствующих полупроводниковой ( $T = 13^\circ\text{C}$ ) и металлической ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) фазам VO<sub>2</sub>. *b* — температурная зависимость положения максимума спектра брэгговской дифракции при медленном нагревании и остывании образца. Вертикальными стрелками показаны температуры фазовых переходов при нагревании ( $T_c^+$ ) и остывании ( $T_c^-$ ).

диоксид ванадия. Характеризация образцов различными методами подробно описана в [13]. Исследовалось несколько образцов композита опал-VO<sub>2</sub> приготовленных в одинаковых условиях синтеза.

Опишем результаты предварительных стационарных температурных экспериментов, направленных на характеризацию образцов и выяснение вопроса о существовании в них фазового перехода. Коллимированный свет от галогенной лампы фокусировался на поверхность пластинки композита опал-VO<sub>2</sub> под углом, близким к нормальному падению. Отраженный свет включал в себя зеркально-отраженный луч от поверхности образца и брэгговскую дифракцию от плоскости (111), спектр которой и характеризуется PBG фотонного кристалла. Из-за дефектов на поверхности образца и небольшого отклонения плоскости образца от плоскости (111) опала зеркально-отраженный и брэгговские лучи имеют несколько различные направления распространения, что и позволило выделить интересующую нас дифракцион-

ную составляющую. Используя оптимальные углы падения и сбора света и проецируя с помощью микроскопа и световода изображение малой ( $\leq 100\ \mu\text{m}$ ) области поверхности образца (в пределах одного домена) на щель монохроматора, можно было отстроиться от зеркально-отраженного луча и измерять спектральную полосу отражения в направлении [111], связанную только с брэгговской дифракцией в композите опал-VO<sub>2</sub>.

В спектрах брэгговской дифракции (рис. 1, *a*) отчетливо наблюдается полоса шириной 100 nm, с максимумом на длине волны  $\lambda_m$ , положение которого зависит от температуры  $T$ . Из рис. 2, *b* видно, что с ростом  $T$  происходит сдвиг полосы спектра брэгговской дифракции на  $\Delta\lambda_m = 25\ \text{nm}$  в коротковолновую сторону. При этом отчетливо проявляется гистерезис температурной зависимости сдвига полосы. Наблюдение этой зависимости в области фазового перехода и гистерезиса в композите опал-VO<sub>2</sub> связано с нанокристаллическостью материала VO<sub>2</sub> и согласуется с проведенными ранее исследованиями электрических свойств поликристаллических пленок [15,16] VO<sub>2</sub> и композита опал-VO<sub>2</sub> [13]. Значение  $T_c^+ = 67^\circ\text{C}$ , отвечающее резкому изменению  $\lambda_m$  при нагревании, показано вертикальной стрелкой на рис. 1, *b*. При охлаждении температура, отвечающая



**Рис. 2.** Временные зависимости относительного изменения интенсивности брэгговской дифракции, измеренные на различных длинах волн (nm) под действием лазерного импульса; (*a*) и (*b*) соответствуют разным образцам композита опал-VO<sub>2</sub>. Спектр брэгговской дифракции образца (*a*) приведен на рис. 1, *a*. Штриховой линией схематично показан сигнал, ожидаемый для идеальной структуры композита (см. текст статьи). Вертикальная стрелка обозначает скачок интенсивности во временной зависимости.

скачку  $\lambda_m(T)$ , меньше и составляет  $T_c^- = 53^\circ\text{C}$ . Для других исследуемых образцов петля гистерезиса  $\lambda_m(T)$  также находилась в области температур 50–75°C. Незначительные отличия значений  $T_c^+$  и  $T_c^-$  в различных образцах связаны с неконтролируемыми вариациями условий синтеза VO<sub>2</sub> в порах опала.

Сдвиг  $\lambda_m$  в области температур  $T_c^+ - T_c^-$  связан со структурным фазовым переходом в VO<sub>2</sub> в порах опала. Действительно, положение спектрального пика брэгговской дифракции в направлении [111] дается выражением  $\lambda_m = 2d\sqrt{\langle\epsilon\rangle}$ , где  $d$  — расстояние между (111) плоскостями плотной упаковки сфер в опале, а  $\langle\epsilon\rangle$  — средняя диэлектрическая проницаемость композита опал-VO<sub>2</sub>. Известно, что в кристаллическом VO<sub>2</sub> с повышением  $T$  происходит фазовый переход, который сопровождается уменьшением действительной части диэлектрической проницаемости в пределах от 8.4 до 5.3 [17]. Очевидно, для композита опал-VO<sub>2</sub> этот эффект должен уменьшаться и глубина модуляции диэлектрической проницаемости композита опал-VO<sub>2</sub>, что приводит к теоретически предсказанному уменьшению ширины PBG и сужению спектральной полосы брэгговской дифракции [18,19].

Теперь перейдем к изложению экспериментов с импульсным оптическим возбуждением, которые проводились на тех же образцах при фиксированной температуре. В этих опытах образец, находившийся при комнатной температуре, дополнительно возбуждался 0.1 μs импульсами 1-й гармоники YAG:Nd лазера ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ , частота повторения импульсов 1 kHz). При этом измерялась эволюция изменения интенсивности  $\Delta I(t, \lambda)$  спектра брэгговской дифракции в такой же схеме опыта, как и при стационарных температурных измерениях. Максимальная плотность энергии импульса на образце от YAG:Nd лазера составляла  $J^{\text{max}} \sim 7 \text{ mJ/cm}^2$ ; при ее превышении происходило разрушение поверхности образца. При плотности возбуждения  $J < J^{\text{min}} \approx 2 \text{ mJ/cm}^2$  изменения в спектре брэгговской дифракции не наблюдалось. При увеличении плотности возбуждения выше пороговой  $J^{\text{min}} < J < J^{\text{max}}$  наблюдалось изменение спектра брэгговской дифракции. На рис. 2, а представлены типичные примеры временной зависимости  $\Delta I(t, \lambda)/I_0(\lambda)$ , где  $I_0(\lambda)$  — стационарная интенсивность отраженного света на длине волны  $\lambda$  в отсутствие лазерных импульсов, для образца, спектр которого показан на рис. 1, а. Вблизи максимума спектральной полосы ( $\lambda \approx \lambda_m$ ) лазерные импульсы вызывают уменьшение интенсивности и соответственно  $\Delta I(t, \lambda) < 0$ , в то время как на коротковолновом крыле спектральной полосы  $\Delta I(t, \lambda) > 0$ . Такое поведение свидетельствует о сдвиге спектральной полосы брэгговской дифракции в коротковолновую сторону аналогично сдвигу, наблюдаемому при повышении температуры в стационарных условиях. Этот результат вместе с опытным фактом порогового появления сигнала  $\Delta I(t, \lambda)$  при  $J > J^{\text{min}}$  позволяет сделать вывод о том, что лазерные импульсы индуцируют фазовый переход в VO<sub>2</sub>, который, также как и

при нагревании образца в стационарных экспериментах (рис. 1), приводит к коротковолновому сдвигу полосы брэгговской дифракции.

Наблюдаемые импульсы  $\Delta I(t, \lambda)$  во всех исследуемых образцах имеют крутой передний фронт, который по длительности равен длительности лазерных импульсов (0.1 μs), и длинный спад со средней постоянной времени  $\sim 100 \mu\text{s}$ . В одном из исследуемых образцов на спаде наблюдалось воспроизводимое скачкообразное уменьшение  $|\Delta I(t, \lambda)|$  при  $t = 20 \mu\text{s}$  (вертикальная стрелка на рис. 2, а). В других исследуемых образцах такой скачок не наблюдался ни при какой интенсивности возбуждения  $J$  и имел место плавный спад  $|\Delta I(t, \lambda)|$  (рис. 2, б).

Энергия кванта света импульсного лазера превышает ширину запрещенной зоны  $E_g = 0.8 \text{ eV}$  в полупроводниковом VO<sub>2</sub>. Таким образом, оптические импульсы от YAG:Nd лазера сильно поглощаются полупроводниковым наполнителем опала, генерируя свободные носители (электроны и дырки). В результате быстрой релаксации фотовозбужденных носителей в VO<sub>2</sub> рождаются фононы или, другими словами, повышается локальная температура  $T$  оптически-возбуждаемой области вблизи поверхности образца. Если плотность оптического возбуждения  $J$  превышает некоторую пороговую величину ( $J > J^{\text{min}}$ ), то  $T > T_c^+$  и происходит фазовый переход, приводящий к коротковолновому сдвигу спектра брэгговской дифракции и соответственно к наблюдению сигнала  $\Delta I(t, \lambda)$ .

В идеальном однородном случае, когда изменение температуры  $T(t)$  и фазовый переход во времени происходят одновременно во всех точках области, возбуждаемой лазерными импульсами и участвующими в формировании брэгговского спектра, следует ожидать сигнала  $\Delta I(t, \lambda)$  прямоугольной формы, который схематически показан штриховой линией на рис. 2, а. Действительно, резкий передний фронт сигнала  $\Delta I(t, \lambda)$  возникает при нагревании до  $T > T_c^+$  под действием лазерного импульса, продолжительность постоянного сигнала  $\Delta I(t, \lambda)$  должна соответствовать времени остывания до  $T_c^-$ , а амплитуда  $\Delta I(t, \lambda)$  — определяться разностью интенсивностей в стационарных спектрах брэгговской дифракции в разных фазах на соответствующей длине волны  $\lambda$ .

Отличие экспериментально наблюдаемых сигналов  $\Delta I(t, \lambda)$  от идеального случая объясняется неоднородным нагревом VO<sub>2</sub> лазерными импульсами в различных точках пространственной области, определяющей брэгговский сигнал. Очевидной причиной этого является малая глубина проникновения света от импульсного лазера в образец. Это приводит к неоднородности температуры по расстоянию от возбуждаемой поверхности. Кроме того, композитная система опал-VO<sub>2</sub> не является однородной как в силу полидоменной структуры опала, так и с точки зрения характера теплового контакта нанокристаллического VO<sub>2</sub> в порах опала с  $\alpha\text{-SiO}_2$  сферами. Поэтому при воздействии относительно продолжительных (0.1 μs) лазерных импульсов разные микроскопические области VO<sub>2</sub> могут нагреваться до разных  $T > T_c^+$  и

остывать обратно до температуры перехода  $T_c^-$  разное время. В результате регистрируемый сигнал будет иметь в основном плавный спад с неким характерным средним временем. Как уже отмечалось, в одном из образцов нам удалось наблюдать на заднем фронте резкий скачок  $\Delta I(t, \lambda)$  (рис. 2, *a*), который, однако, не воспроизводился на других образцах композита опал-VO<sub>2</sub> (рис. 2, *b*). Этот результат позволяет полагать, что разница в поведении исследуемых образцов связана с однородностью заполнения пор опала VO<sub>2</sub> и с совершенством гетерограниц между сферами опала и нанокристаллическим VO<sub>2</sub>.

Важно, что наблюдаемое среднее время спада  $\sim 100 \mu\text{s}$  существенно превышает времена  $< 0.1 \mu\text{s}$ , наблюдаемые в аналогичных опытах по индуцированным лазерными импульсами изменению оптических характеристик на кристаллических пленках VO<sub>2</sub> [20]. По-видимому, это связано с существенным замедлением теплоотвода в композите опал-VO<sub>2</sub> по сравнению с эпитаксиальными пленками VO<sub>2</sub> на стеклянных подложках. Такое сильное различие во времени затухания согласуется с представлениями о теплопроводности в разупорядоченных и пористых объектах.

В настоящей работе продемонстрирована перестройка спектра брэгговской дифракции под действием лазерных импульсов в синтетическом опале с порами, заполненными VO<sub>2</sub>. Перестройка обусловлена динамическим нагревом образца опал-VO<sub>2</sub> и прямо связана со структурным фазовым переходом в VO<sub>2</sub>. Представленные результаты вместе с экспериментами по влиянию фемтосекундных лазерных импульсов на оптические константы кристаллических пленок VO<sub>2</sub> [17,20] дают основание полагать, что время переключения брэгговского спектра в момент включения сверхкоротких лазерных импульсов в фотонных кристаллах опал-VO<sub>2</sub> может достигать величины менее 1 ps.

Авторы выражают благодарность А.В. Барышеву, А.В. Ильинскому, М.Ф. Лимонову, А.В. Селькину и Е.Б. Шадрину за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] Photonic Band Gap Materials / Ed. by C.M. Soukoulis. Advanced Studies Institute of NATO. Ser. E. Vol. 315. Kluwer, Dordrecht (1996).
- [2] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan. Nature **386**, 143 (1997).
- [3] Y. Yamamoto, R.E. Slusher. Physics Today **46**, 66 (1993).
- [4] С.Я. Килин. УФН **169**, 507 (1999).
- [5] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. Nuovo Cimento **D17**, 1349 (1995).
- [6] X. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. Adv. Mat. **12**, 693 (2000).
- [7] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. Письма в ЖТФ **24**, 90 (1998).
- [8] K. Busch, S. John. Phys. Rev. **E58**, 3896 (1998).
- [9] K. Busch, S. John. Phys. Rev. Lett. **83**, 967 (1999).
- [10] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, S. Hayami, Z.-Z. Gu, O. Sato, A. Fujishima. J. Appl. Phys. **89**, 5794 (2001).
- [11] Y. Shimoda, M. Ozaki, K. Yoshino. Appl. Phys. Lett. **79**, 3627 (2001).
- [12] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher. Phys. Rev. Lett. **78**, 3860 (1997).
- [13] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.A. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. Appl. Phys. Lett. **79**, 2127 (2001).
- [14] N.F. Mott. Metal-Insulator Transitions. Taylor and Francis Ltd, London (1974). (Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.).
- [15] А.А. Бугаев, Б.П. Захарчя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [16] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ **42**, 1092 (2000).
- [17] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237 401 (2001).
- [18] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. Phys. Rev. B **45**, 13 962 (1992).
- [19] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП **35**, 710 (2001).
- [20] M.F. Becker, A.B. Buckman, R.M. Walser, T. Lepine, P. Georges, A. Brun. J. Appl. Phys. **79**, 2404 (1996).