

СПЕКТРОСКОПИЯ СТОП-ЗОН ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, ЗАПОЛНЕННЫХ ВОДОЙ

В. С. Горелик¹, В. В. Филатов²

Получены спектры отражения от поверхности искусственных опалов при различных диаметрах глобул. Предложен метод расчета спектров глобулярных фотонных кристаллов с учетом дисперсии размера глобул. Обнаружено влияние заполнения пор опала водой на спектральное положение стоп-зон. Установлено удовлетворительное согласие теоретических результатов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фотонный кристалл, опал, дисперсия, глобулы, статистика, уравнения Максвелла, модель Кронига–Пенни, дисперсионное соотношение, спектры отражения.

Достигнутый за последнее время прогресс в области наноматериалов вызвал большой интерес к различным объектам с периодической сверхструктурой. В первую очередь речь идет о так называемых фотонных кристаллах – средах с периодическим изменением показателя преломления на масштабах, сопоставимых с длиной световой волны. При этом в спектре фотонных кристаллов присутствуют запрещенные зоны, т.е. области частот, для которых характерно сильное отражение соответствующих электромагнитных волн [1]. На основе фотонных кристаллов возможно создание селективных зеркал для лазерных резонаторов, оптических фильтров и систем обработки оптической информации [2].

Последние достижения физики фотонных кристаллов связаны с трехмерными структурами – глобулярными фотонными кристаллами (ГФК). Характерным примером фотонного кристалла такого типа является искусственный опал. В исходные опалы могут быть введены дополнительные компоненты (вода, этиловый спирт, соли и т.д.). Сформированный таким образом нанокомпозит состоит из опаловой матрицы,

¹ ФИАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53.

² Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 107005, Москва, 2-я Бауманская, 5; e-mail: filatov-vladimir@yandex.ru.

образованной ГЦК-решеткой глобул аморфного кварца заданного размера в диапазоне 200–600 нм и находящегося в порах (пустотах) этой матрицы дополнительного вещества [3].

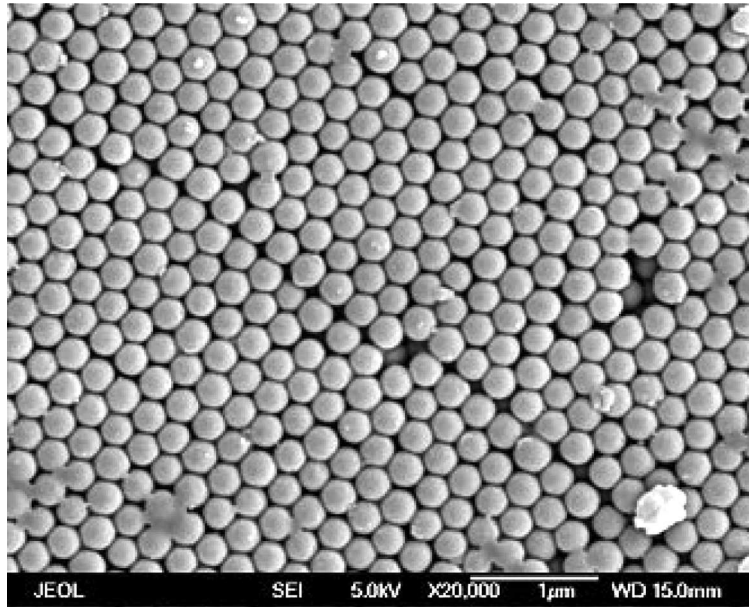


Рис. 1: Вид поверхности фотонного кристалла в электронный микроскоп.

Исследование характеристик стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов, создаваемых на основе искусственных опалов, проводилось в ряде работ [4–7]. В частности, экспериментально установлено спектральное положение запрещенных зон для направления [111] по спектрам отражения широкополосного излучения [6]. Выполненный теоретический анализ показал удовлетворительное согласие с экспериментом по спектральному положению энергетических щелей. В то же время форма спектров отражения, полученная экспериментально, не согласуется с характером теоретических кривых, имеющих вид “крутых ступенек” [7]. При этом в теории не учитывался тот факт, что в реальном фотонном кристалле значения диаметров глобул могут отличаться друг от друга. Как видно из рис. 1, размеры глобул в различных участках фотонного кристалла оказываются различными. Отклонение в значениях диаметров глобул находится в пределах нескольких нанометров.

В связи с этим в данной работе ставилась задача разработки подхода, учитывающего дисперсию размеров глобул в реальном глобулярном фотонном кристалле, и сравнение предсказаний предложенной теории с экспериментально полученными спектрами отражения видимого излучения от поверхности (111) искусственных опалов.

Методика эксперимента и вид спектров отражения. Объекты нашего исследования представляли собой искусственные опалы с диаметром глобул $D = 205, 240$ и 290 нм. На первом этапе были исследованы опалы, в порах которых находился воздух. Затем поры кристаллов пропитывались водой, смачивающей поверхность кремнезема. Для всех трех типов образцов с использованием широкополосного источника излучения (галогенной лампы) были получены спектры отражения на основе использования волоконно-оптического зонда [8]. Спектры отражения наблюдались в направлении [111] при 180-градусной схеме регистрации отраженного излучения.

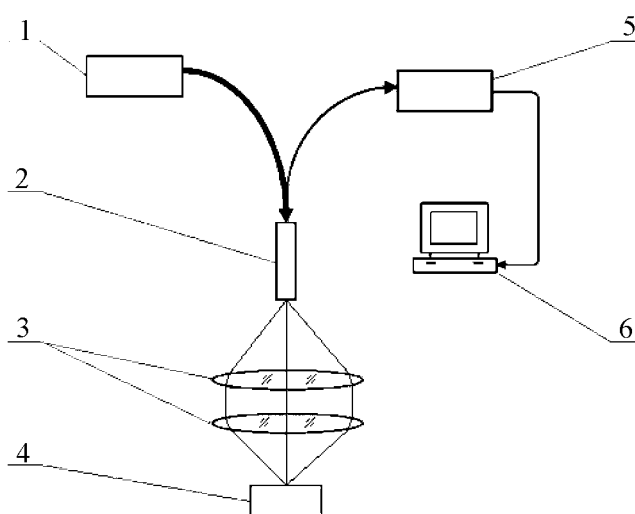


Рис. 2: Установка для регистрации спектров отражения: 1 – источник излучения, 2 – световод, 3 – система фокусировки, 4 – кювета с образцом, 5 – спектрометр, 6 – компьютер.

Исследование оптических свойств полученных кристаллов проводилось на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 2. Свет от источника опорного излучения 1 (галогенной лампы) по оптоволокну 2 направлялся на фокусирующую систему 3, состоящую из двух двояковыпуклых линз с размещенной между ними диафрагмой, и попадал в кювету с образцом 4. Отраженное излучение фокусировалось обратно системой 3 и по световоду подавалось на вход спектрометра 5, выход которого был непосредственно подключен к компьютеру 6.

Для устранения “паразитного” отражения излучения галогенной лампы, возникающего из-за неоднородностей поверхности образца, вклад “паразитного” отражения вычитался из наблюдаемого спектра [8]. Полученные нормированные спектры исходных

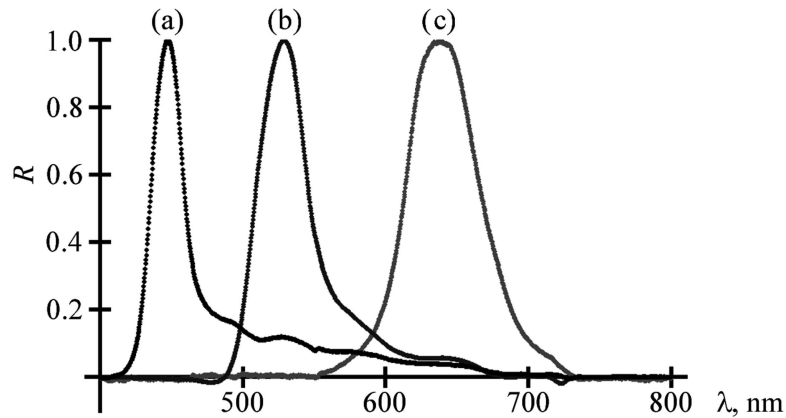


Рис. 3: Нормированные спектры отражения от поверхности (111) исходных опалов с различными диаметрами глобул: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

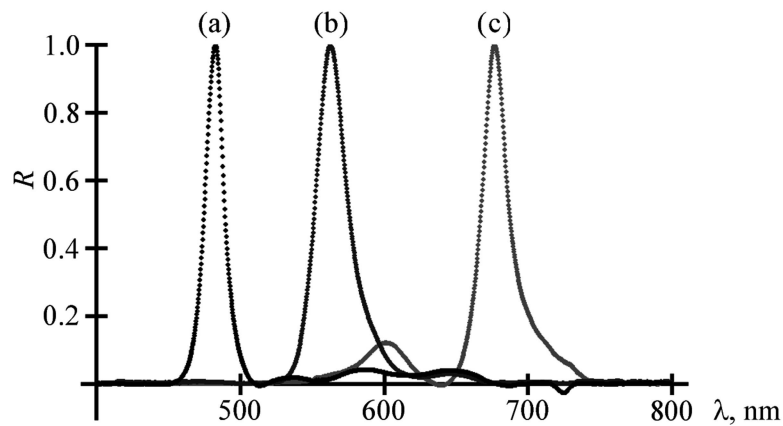


Рис. 4: Нормированные спектры отражения от поверхности (111) опалов, заполненных водой: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

ГФК представлены на рис. 3. Спектры образцов с водой приведены на рис. 4. Наблюдаемые полосы в спектрах отраженного излучения задают соответствующие спектральные положения запрещенных зон (стоп-зон) в исследуемых фотонных кристаллах.

Теоретический анализ и сопоставление теории с экспериментом. Строго говоря, в случае трехмерного фотонного кристалла необходимо использовать и трехмерную математическую модель. Однако при исследовании свойств образцов только вдоль одного направления [111] можно использовать одномерное приближение. Преимущество

такого подхода заключается в относительной простоте вывода дисперсионного уравнения. При этом, как будет видно из полученных результатов, сохраняются все основные особенности спектров ГФК.

Поскольку фотонный кристалл представляет собой периодическую слоистую среду, то для описания его дисперсионных свойств может быть использован подход, аналогичный модели Кронига–Пенни [9]. С целью упрощения теоретических выкладок свойства трехмерного кристалла рассматриваются лишь для заданного кристаллографического направления [111], соответствующего нормали к естественной грани роста (111). Итак, задача сводится к поиску решения для одномерной слоистой среды, неоднократно рассмотренного ранее (см., напр., [3]).

Основу теоретической модели распространения электромагнитных волн в ГФК составляет система уравнений Максвелла, дополненная периодическими граничными условиями сшивки функций напряженностей электрической и магнитной компонент поля. На основании теоремы Блоха–Флоке [10] в [11] было получено решение данной системы дифференциальных уравнений в виде блоховской волны, для существования которой необходимо выполнение нижеследующего требования:

$$\cos k_1 a_1 \cdot \cos k_2 a_2 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin k_1 a_1 \cdot \sin k_2 a_2 = \cos ka. \quad (1)$$

Величины, входящие в (1), имеют следующий физический смысл: $i = 1$ – индекс, относящийся к SiO₂ (опаловой матрице); $i = 2$ – индекс, соответствующий порам, заполненным воздухом или водой; $n_1 = n_1(\omega)$ – показатель преломления кремнезема; $n_2 = n_2(\omega)$ – показатель преломления вещества, заполняющего поры; η – объемная доля пор в матрице искусственного опала; D – диаметр глобул кварца; $a = D\sqrt{2/3}$ – период структуры изучаемых образцов опалов в направлении [111]; $a_1 = (1 - \eta) \cdot a$ и $a_2 = \eta \cdot a$; ω_i – циклическая частота электромагнитной волны; $k_i(\omega) = \omega \cdot n_i / c_0$ – волновой вектор в i -й среде; $c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме.

Подстановка параметров исследуемых ГФК в уравнение (1) приводит к равенству

$$\begin{aligned} & \cos \left[\frac{\omega \cdot n_1(\omega)}{c} \cdot (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \cdot \cos \left[\frac{\omega \cdot n_2(\omega)}{c} \cdot \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] - \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} + \frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)} \right) \sin \left[\frac{\omega \cdot n_1(\omega)}{c} \cdot (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \cdot \sin \left[\frac{\omega \cdot n_2(\omega)}{c} \cdot \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] = \\ & = \cos \left[k(\omega) \cdot D \sqrt{\frac{2}{3}} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

В данной работе дисперсия показателя преломления опала рассчитывалась по формуле, полученной в [12] (здесь и далее λ задается в микрометрах):

$$n_1(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161^2}}. \quad (3)$$

Для исходных (незаполненных) опалов

$$n_2(\lambda) = 1. \quad (4a)$$

В случае кристалла, заполненного водой, в соответствии с [13]:

$$n_2(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{0.566696\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00508415} + \frac{0.17319\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0181849} + \frac{0.0209595\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0262544} + \frac{0.112523\lambda^2}{\lambda^2 - 10.7384}}. \quad (4b)$$

Подстановка материальных соотношений (3) и (4a)/(4b) в уравнение (2) приводит дисперсионное уравнение к окончательному виду, не приводимому здесь вследствие его громоздкости. Разрешение полученного равенства относительно $\omega(k)$ не представляется возможным, однако из него можно выразить обратную функцию $k = k(\omega)$.

Для установления теоретического спектра отражения электромагнитных волн кристаллом воспользуемся формулами Френеля [14], которые в случае нормального падения излучения выглядят следующим образом:

$$R_s(\omega) = R_p(\omega) = R(\omega) = \left[\frac{|n(\omega)| - 1}{|n(\omega)| + 1} \right]^2 = \left[\frac{ck(\omega)/\omega - 1}{ck(\omega)/\omega + 1} \right]^2. \quad (5)$$

При этом, естественно, если частота света лежит в запрещенной области (что соответствует чисто мнимому решению уравнения (2)), то $R(\omega) = 1$.

Результаты расчетов спектров исследуемых опалов по предложенной формуле (5) в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рис. 5 и рис. 6.

Как видно из приведенных рисунков, предложенная модель позволяет с хорошей точностью определить положения запрещенных зон в образце, хотя согласие рассчитанных спектров с экспериментально измеренными довольно посредственное. Для устранения несоответствия необходимо учитывать дисперсию размеров глобул в реальном фотонном кристалле.

Пусть a – случайный период решетки (для каждой элементарной ячейки свой), имеющий некоторое распределение, задаваемое функцией плотности вероятности $p(a)$. Тогда, поскольку $k = k(\omega, a)$, то волновое число k также является случайной величиной, а значит, и коэффициент отражения

$$R(\omega) = R(\omega, a) = \left[\frac{c \cdot k(\omega, a)/\omega - 1}{c \cdot k(\omega, a)/\omega + 1} \right]^2 \quad (6)$$

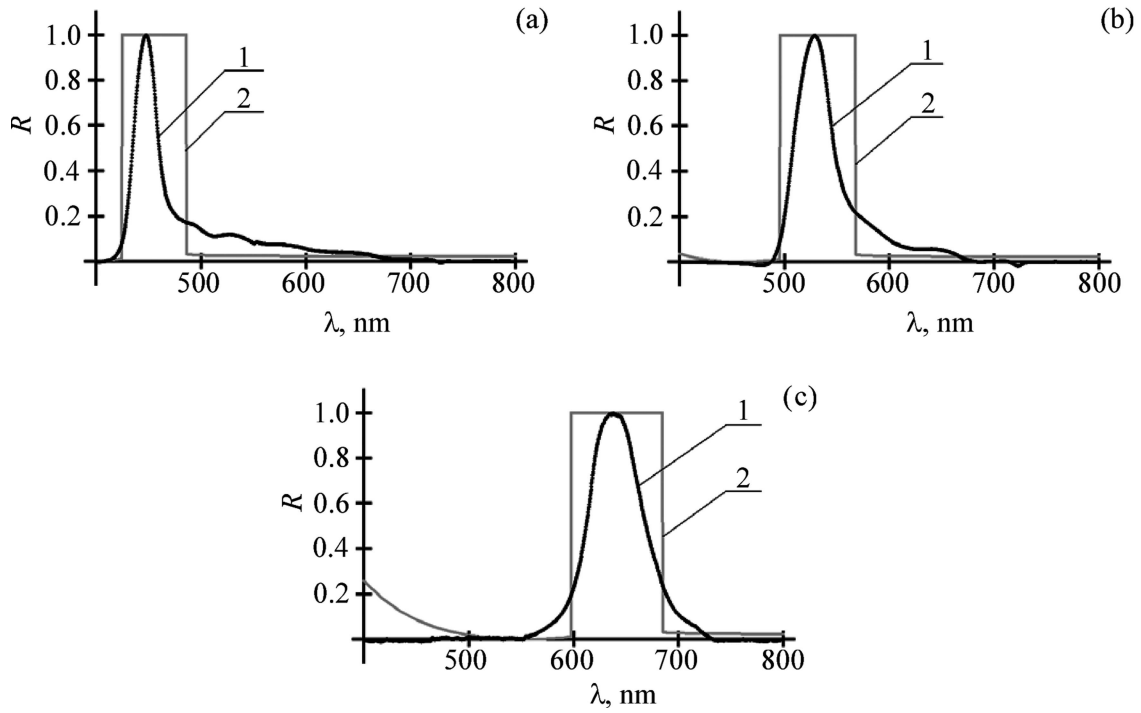


Рис. 5: Сопоставление данных спектрального анализа (кривая 1) и рассчитанных по формуле (5) спектров идеального фотонного кристалла (2) для исходных опалов с различными диаметрами глобул: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

– случайная функция, поскольку зависит от случайной величины.

Как известно из теории вероятностей [15], если случайная величина ξ имеет плотность распределения $f_\xi(x)$ и функция g монотонна, то случайная величина $\eta = g(\xi)$ имеет следующую плотность распределения:

$$f_\eta(x) = (g^{-1}(x))' f_\xi(g^{-1}(x)). \quad (7)$$

В данной формуле g^{-1} – функция, обратная к g , и $(g^{-1}(x))'$ – ее производная. В силу вышеприведенного, функция плотности вероятности величины R вычисляется следующим образом:

$$p_R(\omega, a) = \frac{\partial}{\partial a} (R^{-1}(\omega, a)) \cdot p_a(R^{-1}(\omega, a)). \quad (8)$$

Следовательно, наблюдаемый спектр можно определить по формуле

$$R(\omega) = \int_{\Omega_R} R(\omega, a) \cdot p_R(\omega, a) dR(\omega, a) = \int_{\Omega_a} R(\omega, a) \cdot p_a(\omega, a) da. \quad (9)$$

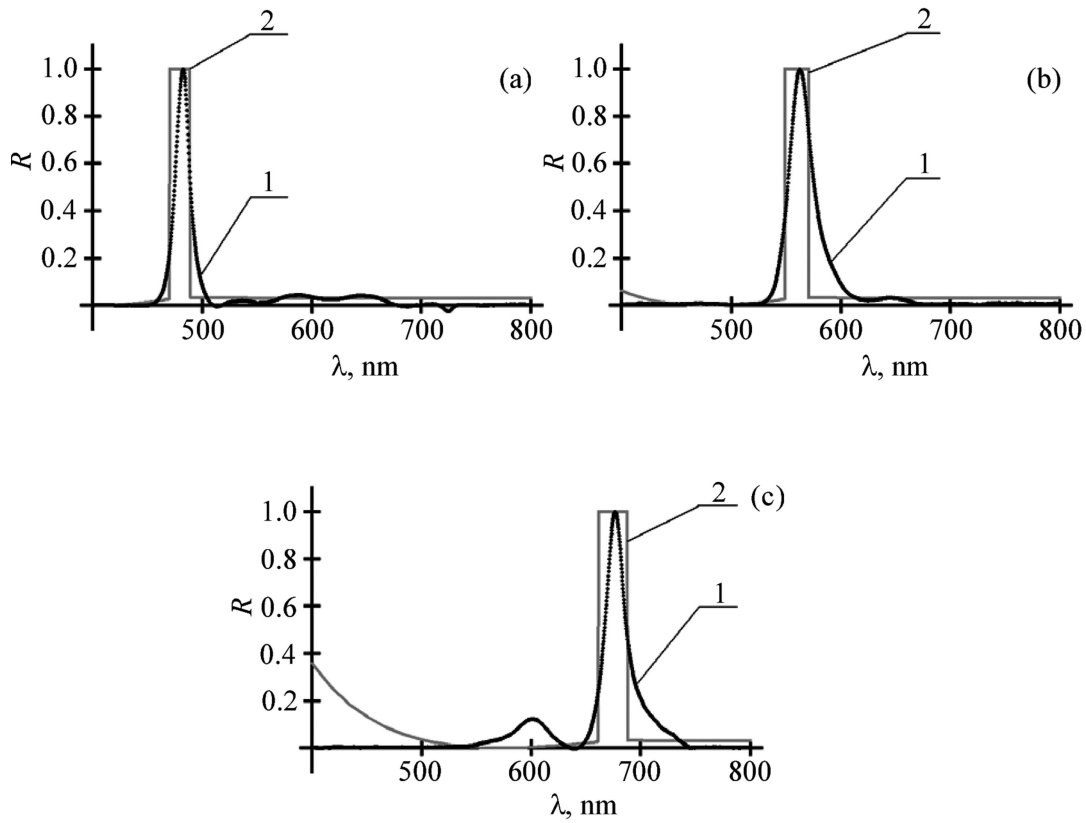


Рис. 6: Сопоставление данных спектрального анализа (1) и рассчитанных по формуле (5) спектров идеального фотонного кристалла (2) для опалов, заполненных водой, с различными диаметрами глобул: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

Интегрирование в (9) идет по всем возможным значениям соответствующих случайных величин. Здесь уместна аналогия с квантовой механикой, где среднее значение некоторой физической величины с соответствующим оператором F определяется как $\bar{F} = \langle \Psi | F | \Psi \rangle = \int_{\Omega} \Psi^* F \Psi d\vec{x}$, с учетом того, что $\Psi^*(\vec{x})\Psi(\vec{x}) = p(\vec{x})$ – функция плотности вероятности.

Из-за громоздкости соотношений (2)–(5) взятие интеграла в (9) представляет собой существенные трудности. Поэтому в данной работе мы его рассчитали численно. Необходимо отметить, что область допустимых значений параметра a – вся положительная полуось, то есть $\Omega_a = (0; +\infty)$. В силу невозможности численного интегрирования до бесконечного предела мы воспользовались неравенством Чебышева [15], согласно которому, если случайная величина a имеет конечные математическое ожидание m и дис-

персию σ^2 , то вероятность отклонения от среднего на величину, большую некоторого наперед заданного $\varepsilon > 0$, равна

$$P(|a - m| \geq \varepsilon) \leq \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2}. \quad (10)$$

Таким образом, вместо интегрирования (9) по a от нуля до бесконечности можно обойтись конечными пределами $(m - \zeta\sigma; m + \zeta\sigma)$, причем в общем случае ошибка составит $O(\zeta^{-2})$.

В силу большого количества факторов, влияющих на характерный размер, можно полагать, что локально распределение мало отличается от гауссовского. То есть

$$p(a) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a - m)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (11)$$

Окончательно, с учетом “правила трех сигм” [15], снижающего вероятность (10) отклонения от среднего до 0.3%,

$$R(\omega) \cong \int_{m-3\sigma}^{m+3\sigma} \left[\frac{k(\omega) - \omega/c}{k(\omega) + \omega/c}\right]^2 \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a - m)^2}{2\sigma^2}\right] da. \quad (12)$$

В приведенном соотношении параметры распределения (m, σ) зависят от конкретного образца, то есть феноменологические. В силу граничности решетки средний характерный период кристалла $m = \bar{D}\sqrt{2/3}$. Величина σ определяет среднеквадратичное отклонение реального периода a от среднего m и заранее неизвестна. Поэтому нами была осуществлена серия расчетов спектров отражения ГФК при различных значениях σ . Оказалось, что наилучшее совпадение с данными спектрального анализа реализуется при $\sigma = 4$ нм (для всех типов ГФК). На рис. 7(a), (b) и (c) приведены данные по исходным опалам с диаметрами глобул $D = 205, 240$ и 290 нм, соответственно. Данные по тем же фотонным кристаллам, заполненным дистиллированной водой, представлены на рис. 8.

Итак, можно констатировать, что заполнение пор глобулярного фотонного кристалла водой приводит к существенной модификации спектров образцов, обусловленной сдвигом стоп-зоны в длинноволновую область (см. рис. 3 и рис. 4).

В представленном исследовании разработан теоретический подход, учитывающий неидеальность кристаллической решетки фотонных кристаллов, обусловленную дисперсией размера глобул опаловой матрицы.

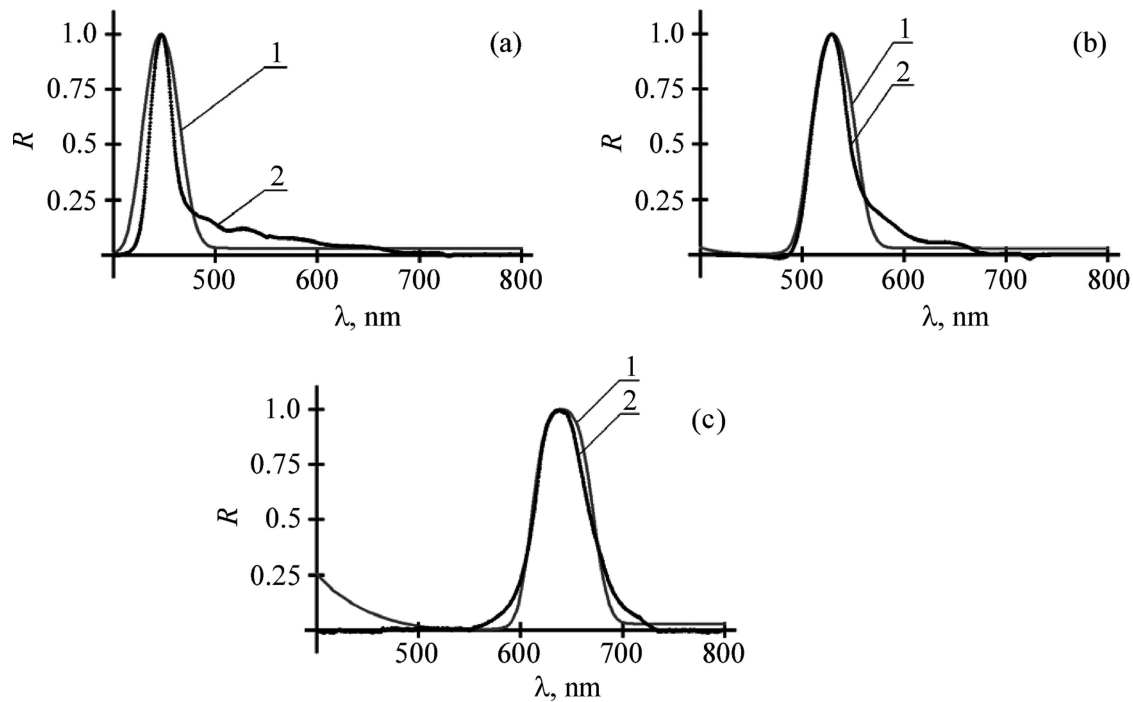


Рис. 7: Сопоставление данных спектрального анализа (кривая 1) и рассчитанных спектров исследуемых образцов при $\sigma = 4$ нм (кривая 2) для исходных опалов с различными диаметрами глобул: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

На основе предложенной модели спрогнозированы наблюдаемые особенности спектров отражения широкополосного излучения от поверхности (111) исследуемых нанокомпозитов: определены положения энергетических щелей в зонной структуре фотонных кристаллов, а также максимумы отражения (что было невозможно без учета дисперсии размеров глобул).

Необходимо отметить, что наблюдается некоторое отклонение расчетных спектров от экспериментально измеренных: в соответствии с данными спектрального анализа образцов ширина запрещенной зоны в реальных ГФК немного меньшая по сравнению с теоретически вычисленной (см. рис. 7 и рис. 8). По-видимому, данный факт можно объяснить присутствием молекул примесей в порах опаловой матрицы. Так, например, частички пыли из окружающего воздуха могут проникать в кристаллы по 10-нм каналам, связующим поры друг с другом. Кроме того, поскольку влажность воздуха в лаборатории ненулевая, то также необходимо учитывать присутствие водяных паров, повышающих значение n_2 (рис. 7 построен в предположении 50% влажности воздуха).

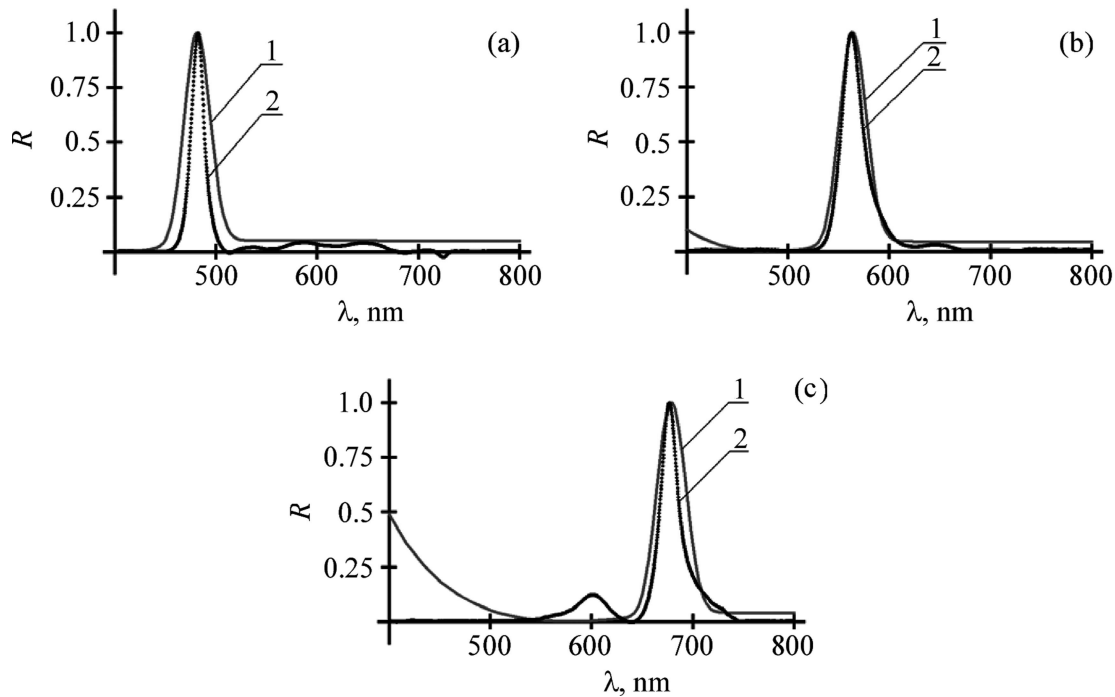


Рис. 8: Сопоставление данных спектрального анализа (кривая 1) и рассчитанных спектров исследуемых образцов при $\sigma = 4$ нм (кривая 2) для ГФК, заполненных водой, с различными диаметрами глобул: (a) $D = 205$ нм, (b) $D = 240$ нм, (c) $D = 290$ нм.

Наконец, для определения феноменологических параметров (m, σ) предложенной модели было проведено сопоставление развитой теории с экспериментальными данными по спектрам отражения от поверхности (111) фотонных кристаллов при нормальном падении излучения на эту поверхность. В результате установлено удовлетворительное согласие теории с экспериментом при значениях среднеквадратичного отклонения размеров глобул $\sigma = 4$ нм для всех образцов, что составляет около 2% от среднего диаметра глобул. Из сопоставления рис. 5 и рис. 7 (а также рис. 6 и рис. 8) видно, что даже такое небольшое отклонение от идеальности ведет к существенному изменению формы спектров отражения исследуемых опалов. Таким образом, полученные в работе результаты могут быть использованы для контроля качества решетки фотонного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (гос. Контракт № 16.513.11.3116), Программы Президиума РАН № 22, а также РФФИ (гранты № 10-02-00293, 10-02-90042, 10-02-90404, 11-02-00164 и 11-02-12092).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn, *Photonic crystals: molding the flow of light* (second edition) (Princeton Univ. Press, Princeton and Oxford, 2008).
- [2] K. Asakawa, Y. Sugimoto, Y. Watanabe, et al., *New J. Phys.* **8**, 208 (2006).
- [3] V. S. Gorelik, *Laser Physics* **18**(12), 1479 (2008).
- [4] Ze Zhang, Sashi Satpathy, *Physical Review Letters* **65**(21), 2650 (1990).
- [5] K. M. Leung, Y. F. Liu, *Physical Review Letters* **65**(21), 2646 (1990).
- [6] В. С. Горелик, Л. И. Злобина, В. А. Караванский, *Неорганические материалы* **46**(8), 960 (2010).
- [7] Ю. А. Воцинский, В. С. Горелик, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **37**(12), 20 (2010).
- [8] В. С. Горелик, В. В. Грязнов, Н. И. Юрасов, *Неорганические материалы* **46**(8), 965 (2010).
- [9] R. de L. Kronig, W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London* **130A**, 499 (1931).
- [10] G. Floquet, *Annales Scientifique de l'École Normale Supérieure* **12**, 47 (1883).
- [11] A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation* (John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2003).
- [12] I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205 (1965).
- [13] M. Daimon and A. Masumura, *Appl. Opt.* **46**, 3811 (2007).
- [14] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light* (7th ed.) (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [15] А. Н. Колмогоров, *Теория вероятностей и математическая статистика* (М., Наука, 1986).

Поступила в редакцию 26 декабря 2011 г.