

В. С. Горелик, Е. А. Вошинский,
Л. И. Злобина

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, ЗАПОЛНЕННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДИЭЛЕКТРИКОВ И МЕТАЛЛОВ

Рассмотрена структура и свойства фотонных кристаллов — квантитов, которые представляют собой кристаллические структуры с периодически расположенными квантовыми точками диэлектриков, сегнетоэлектриков, магнетиков или металлов. В этих кристаллах обнаружены запрещенные фотонные зоны, а также спектральные области, характеризующиеся отрицательным показателем преломления и аномальным замедлением электромагнитных волн. Возможно применение квантитов в качестве оптических элементов с отрицательным преломлением, селективных зеркал, узкополосных светофильтров и др.

E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Ключевые слова: фотонный кристалл, квантит, электромагнитная волна, отражение, спектр, конверсия.

Термин *фотонные кристаллы* введен в работах [1–3] и относится к периодическим структурам, в которых формируются разрешенные и запрещенные фотонные зоны. В области запрещенной фотонной зоны прохождение света затруднено в связи с аномально высоким отражением от поверхности образца. Это дает возможность использовать фотонные кристаллы в качестве высокоэффективных фильтров излучения, высокочастотных резонаторов, селективных зеркал и нелинейных оптических элементов [4, 5]. Различают одномерные, двумерные и трехмерные фотонные кристаллы. Одной из реализаций трехмерного фотонного кристалла являются минералы опалов и синтетические опаловые матрицы, впоследствии названные глобулярными фотонными кристаллами. Структура природного опала представляет собой кубическую гранцентрированную (ГЦК) решетку, образованную сферами аморфного кварца (глобулами) кремнезема, размеры которых находятся в пределах 200...1000 нм [6, 7].

Квантовые точки представляют собой физические объекты малого размера, проявляющие квантовые свойства. Наряду с известными квантовыми объектами (атомами, молекулами и др.) в последнее время большой интерес представляют квантовые точки, размер которых существенно превышает атомные размеры и составляет $\sim 1 \dots 10$ нм. К настоящему времени разработаны методы получения монодисперсных полупроводниковых квантовых точек (кремния, селенида кадмия, оксида цинка и др.), металлических квантовых точек (меди, золота,

серебра и др.), а также магнитных квантовых точек, состоящих из магнитных соединений.

В данной работе рассмотрены оптические свойства фотонных кристаллов, в структуре которых присутствуют квантовые точки в виде дефектов или периодически расположенных структурных элементов. Такие материалы могут быть классифицированы как квантовые фотонные кристаллы. В случае квантовых точек, периодически расположенных в однородной матрице, вводится понятие о новом типе фотонного кристалла — квантите. Простейшим примером квантита является однородная матрица плавленого кварца, в которой периодическим образом расположены квантовые точки из тугоплавких металлов или диэлектриков.

В работе приведены результаты оригинальных экспериментальных и теоретических исследований оптических свойств квантовых фотонных кристаллов, а также дан краткий обзор работ, выполненных в этом направлении в последнее время.

Условия получения квантовых фотонных кристаллов на основе опаловых матриц. В кристаллах, как правило, период a кристаллической решетки сравним с длиной волны де Бройля электрона и составляет $\sim 10^{-8}$ см. Существуют периодические структуры с дополнительной периодичностью — сверхрешетки, период d которых может значительно превышать атомные размеры: $d \gg a$. Как выяснилось в последнее время, возможно формирование кристаллов, в которых период сверхрешетки 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 видимого или ультрафиолетового диапазонов, приводит к формированию соответствующих разрешенных и запрещенных зон для фотонов в видимой или ультрафиолетовой областях спектра.

Таким образом, структуры, характеризующиеся наличием сверхрешетки, период которых сравним с длиной волны видимого или ультрафиолетового излучения, могут быть отнесены к фотонным кристаллам. Особый интерес представляют трехмерные фотонные кристаллы, построенные из глобул (шаров) одинакового диаметра (200...600 нм). Данные структуры называют глобулярными фотонными кристаллами. Типичным примером такого кристалла является опаловая матрица, основным “строительным элементом” которой являются шары аморфного кварца, образующие ГЦК-решетку. Эти структуры содержат пустоты (тетраэдрического и октаэдрического типов) размером 50...100 нм, которые в природных опалах заполнены водой и другими компонентами. В синтетических опалах моноразмерные шары (глобулы) кремнезема имеют диаметр 200...1000 нм; между

глобулами присутствуют каналы размером 5...10 нм. В опаловых матрицах поры заполняют жидкостями, смачивающими кварц, а также в них вводят посторонние компоненты в виде наночастиц; размеры последних сравнимы с размерами каналов, соединяющих отдельные поры. В искусственных опалах в результате проведения определенных технологических процессов (сушки, отжига и т.д.) формируется ГЦК-решетка наноглобул аморфного кварца. При отжиге исходных образцов при температуре 600 °С на воздухе происходит сжигание всего углерода, присутствующего в органических соединениях, которые используют для процесса седиментации наночастиц кварца. В этом случае в порах исходного опала находится только воздух.

Заполнение образцов диэлектриками осуществляют различными методами. Один из наиболее доступных методов основан на пропитке исходных опалов гидрофильными жидкостями и насыщенными растворами солей неорганических и органических соединений. После отжига такого рода образцов при температуре 400...500 °С происходит формирование конденсированных фаз солей или их компонентов внутри пор фотонного кристалла. При высокотемпературном отжиге (до 1200 °С) глобулы аморфного кварца размягчаются и соединяются между собой. В результате образуется прозрачная матрица, в которой присутствуют нанокластеры тугоплавких компонент, периодически расположенные в пространстве. Если размер кластеров составляет несколько нанометров, т.е. включения носят характер квантовых точек, то образовавшаяся кристаллическая структура классифицируется как квантовый фотонный кристалл — квантит.

При отжиге исходных опалов в атмосфере благородного газа в результате разложения органических соединений, используемых для процесса седиментации наночастиц кварца, происходит выпадение свободного углерода на сферической поверхности глобул в виде монослойной “рубашки” — сферического графена, покрывающего кварцевые глобулы.

В данном случае в качестве квантовых компонентов выступают покрытые углеродом сферы достаточно большого радиуса (100...150 нм). Электрические свойства сферического графена могут быть похожи на свойства плоского графена, т.е. характеризоваться достаточно высокой проводимостью.

Для углеродных “квантовых рубашек” предельно малой толщины (сферического графена) должно проявляться размерное квантование спектра, при этом углеродные квантовые сферы обнаруживают также анизотропию гальванических свойств.

Примерами квантовых фотонных кристаллов являются искусственные опалы, в поры которых введено небольшое количество тугоплавких диэлектриков: ZrO_2 , Eu_2O_3 , $LiNbO_3$, $BaTiO_3$ и др. Большой интерес

представляют, в частности, квантовые фотонные кристаллы с редкоземельными элементами, а также сегнетоэлектрические и магнитные квантовые фотонные кристаллы, свойства которых могут существенно отличаться от свойств массивных сегнетоэлектриков и магнетиков.

Благородные металлы (золото, платина, палладий) также можно рассматривать в качестве примера тугоплавких компонентов, формируемых в порах опала. Введение насыщенных растворов солей благородных металлов в поры опаловой матрицы с последующим выпариванием растворителя и отжига приводит к формированию на кварцевых глобулах “квантовой рубашки” из благородного металла. Разработан и такой способ формирования квантовых фотонных кристаллов, как непосредственное введение квантовых точек в поры опаловой матрицы по каналам между соседними глобулами. Для реализации этого способа исходный фотонный кристалл помещается в золь, который содержит наночастицы, полученные одним из разработанных к настоящему времени методов. В частности, для этой цели может быть использован метод лазерной абляции [6].

При этом твердотельная среда, помещаемая в нейтральную жидкость, освещается интенсивным импульсным лазерным излучением, сфокусированным на поверхности этой среды. Под действием импульсов лазерного излучения происходят процессы лазерной абляции: вылетают наночастицы из твердотельной среды в жидкость, что сопровождается формированием нагретых пузырьков. Если размеры образовавшихся твердотельных наночастиц не превышают размеры каналов между глобулами фотонного кристалла (5...10 нм), то вместе с жидкостью эти частицы проникают в поры такого кристалла.

После образования золя наночастиц в нейтральной жидкости возможно также введение этих наночастиц в глубь фотонного кристалла под влиянием ускоряющего поля импульсов лазерного излучения. Такой метод назван методом лазерной имплантации.

Квантиты на основе квантовых точек ZrO_2 -углерод. Рассмотрим более подробно способ получения квантитов, в качестве квантовых точек которых выступают комплексы ZrO_2 -углерод [6, 7]. Основой получения композитов опал- ZrO_2 -C служит опаловая матрица, представляющая собой трехмерную плотноупакованную систему монодисперсных шарообразных частиц (глобул) диоксида кремния. Глобулы SiO_2 образуют ГЦК-решетку. На рис. 1 показана грань (111) этой решетки. Частицы диоксида кремния получают прямым гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачном растворе (метод Штобера – Финка – Бона [6]). Технологии приготовления опаловых матриц описаны ранее в [6, 7]. Полученные матрицы пропитывали водным раствором $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с концентрацией оксихлорида

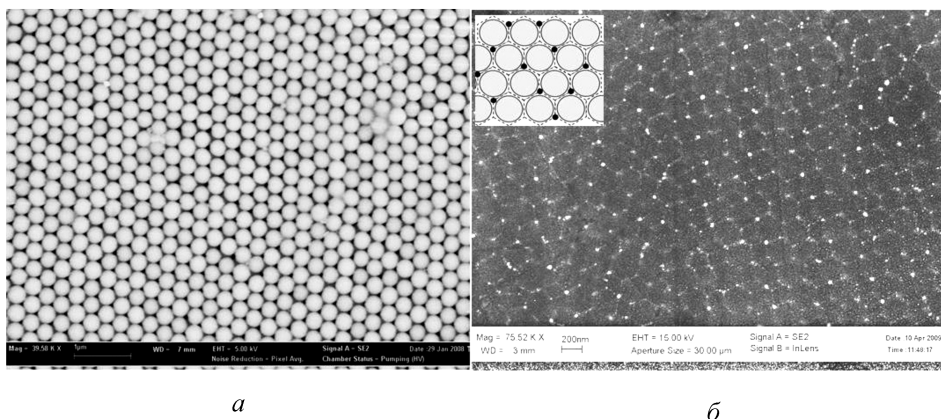


Рис. 1. Прозрачный образец композита опал-диоксид циркония-углерод. Толщина пластинки 0,7 мм

циркония в интервале, соответствующем 1,5–10 % (мас.) оксида циркония в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. После пропитки матрицу обрабатывали в гидроксиде аммония в течение суток. В результате в порах опаловой матрицы высаживали гидроксид циркония $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Во время сушки и отжига матриц при температуре около $500\text{ }^\circ\text{C}$ гидроксид циркония разлагается до получения оксида циркония. Для введения углерода в опал использованы водные растворы органических соединений, которыми пропитывали исходную матрицу. В дальнейшем образец высушивали в условиях, близких к давлению насыщенного пара растворителя. Затем органические соединения подвергали разложению внутри опаловой матрицы до углерода в ходе отжига в атмосфере аргона при температуре $600\text{...}650\text{ }^\circ\text{C}$.

Заключительный этап создания композитов опал- $\text{ZrO}_2\text{-C}$ — спекание при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 ч на воздухе матриц диоксида кремния с осажденными в порах между частицами SiO_2 диоксидом циркония и углеродом. Отдельные образцы были обработаны в вакууме при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. В результате получен прозрачный стеклообразный материал с периодически распределенными внутри него кластерами $\text{ZrO}_2\text{-углерода}$ (см. рис. 1).

С помощью электронного микроскопа получены изображения поверхностей исходной опаловой матрицы и образца, заполненного квантовыми точками $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (рис. 2). При изучении микроструктуры данного композита использован сканирующий электронный микроскоп



a

б

Рис. 2. Поверхности опаловых матриц: грань (111) исходного фотонного кристалла (*a*) и нанокompозита опал- $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (*б*). На вставке приведена схема образования структуры для грани (111) опала

высокого разрешения типа Zeiss Supra 50 VP (1,3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2 мм). Ускоряющее напряжение изменяли в диапазоне значений 100...30 000 В, а максимальное увеличение составляло 900 000. Элементный состав исследован с применением системы микроанализа с волнодисперсионным (EDX) и энергодисперсионным (WDX) спектрометрами.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали при комнатной температуре с помощью волоконно-оптических полупроводниковых светодиодов с различными длинами волн (365, 382 и 410 нм) по схеме, приведенной на рис. 3. При измерении спектров отражения использовалась галогенная лампа, обеспечивающая непрерывный источник излучения в видимом диапазоне. Спектры оптического пропускания плоскопараллельных пластин образцов опал-ZrO₂-С измеряли на спектрометре Spexord и на полихроматоре FSD8 (см. рис. 3).

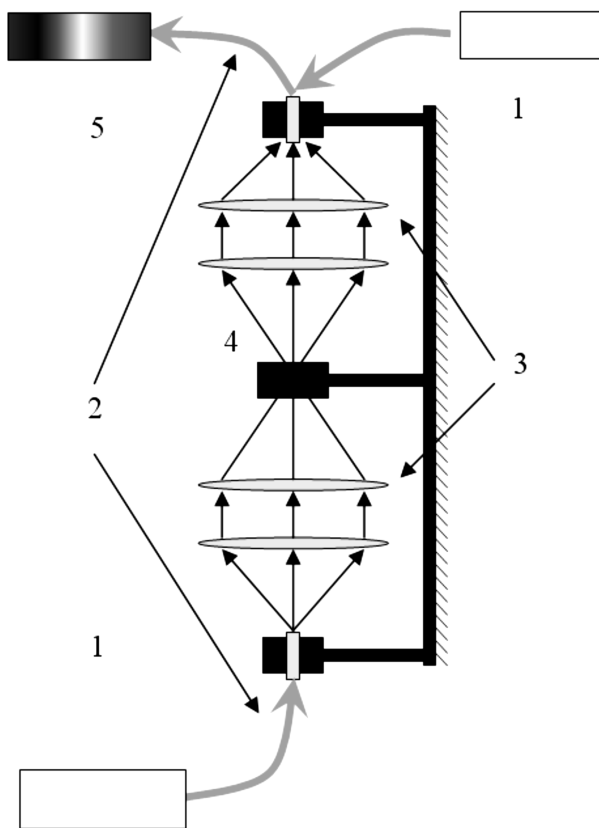


Рис. 3. Схемы измерений “на пропускание” (ввод возбуждающего излучения снизу) и “на отражение” (ввод возбуждающего излучения сверху):

1 — галогенная лампа или полупроводниковый светодиод; 2 — световоды; 3 — система линз; 4 — фотонный кристалл; 5 — полихроматор FSD8

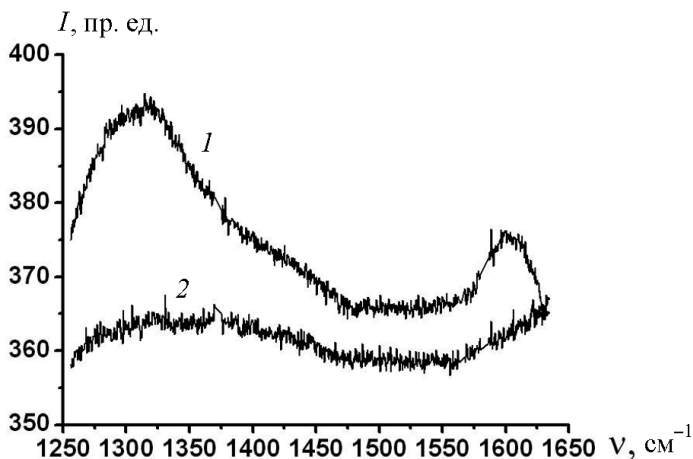


Рис. 4. Сравнение спектров КР композита опал- ZrO_2 -углерод *1* и исходного опала *2*

Спектры КР измеряли на спектрометре Dilor Microdil при комнатной температуре. Образец помещали в фокальную плоскость микроскопа. Возбуждающее излучение He-Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм фокусировалось в виде пятна диаметром 5 мм на поверхности образца. При этом мощность возбуждающего излучения составляла несколько милливатт. Спектральное разрешение при регистрации спектров КР 3 см^{-1} . Измерения спектров проводили в геометрии обратного рассеяния без использования поляризационных приспособлений. Как видно на рис. 4, при сравнении спектров КР композита опал- ZrO_2 -углерод *1* и исходного опала *2* в спектре композита обнаруживаются дополнительные максимумы в области 1300 и 1600 см^{-1} , свидетельствующие о наличии углеродной фазы в композите.

Для получения нормированных спектров пропускания и отражения (рис. 5) пластинки квантита построены распределения интенсивности галогенной лампы и соответствующие спектры пропускания и отражения излучения этой лампы. На рис. 5 представлены нормированные спектры отражения *1* и пропускания *2* квантита в видимой области.

В спектре пропускания (см. рис. 5) фотонного кристалла отмечается существенное снижение интенсивности прошедшего через образец излучения на длине волны 570 нм. Можно полагать, что в данном случае реализуется отчетливая запрещенная фотонная зона. Наоборот, на длине волны 510 нм наблюдается максимум в спектре пропускания. При дальнейшем уменьшении длины волны пропускание резко падает в связи с возрастанием собственного поглощения композита.

Спектр отражения *1* (см. рис. 5) имеет вид сравнительно узкой полосы с максимумом интенсивности на длине волны 577 нм. Спектральная ширина полосы отражения (менее 10 нм) характеризует ширину запрещенной фотонной зоны рассматриваемого кристалла.

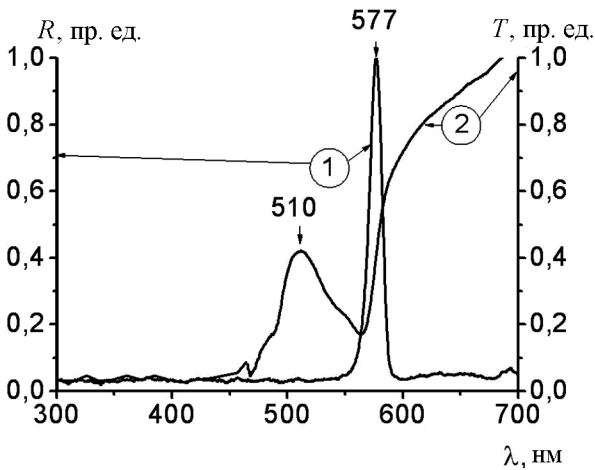


Рис. 5. Нормированные спектры пропускания 2 и отражения 1 широкополосного излучения галогеновой лампы исследуемого кристалла

Спектр излучения белого светодиода 1 и соответствующий спектр вторичного излучения 2, полученный по схеме “на отражение”, в направлении [111] квантита, освещаемого этим светодиодом, показан на рис. 6. Спектр вторичного излучения, возбуждаемого белым светодиодом (см. рис. 6), имеет вид сравнительно резкого пика (575 нм), положение и форма которого близка к виду спектра отраженного излучения галогенной лампы (см. рис. 5). Обращает на себя внимание тот факт, что пиковая интенсивность отраженного излучения (кривая 2 на рис. 6) превышает соответствующую интенсивность первичного излучения. Такой эффект классифицируем как конверсию первичного

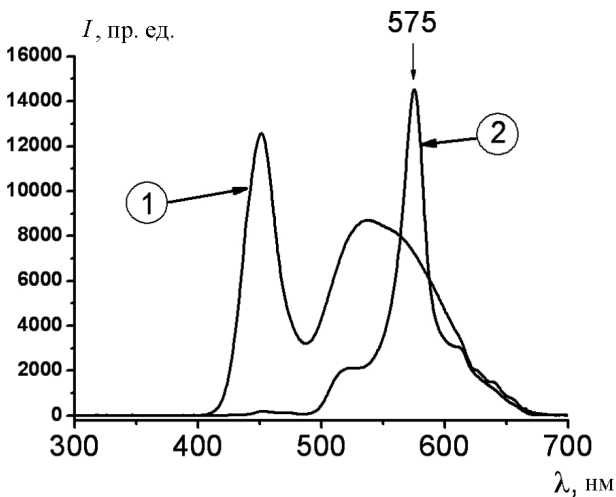


Рис. 6. Спектр излучения белого диода 1 и спектр вторичного излучения, возникающего в квантите при его возбуждении белым светодиодом 2 по схеме “на отражение”

излучения с переводом широкополосного излучения белого диода в квазимонохроматическое излучение в области запрещенной фотонной зоны.

Спектры вторичного излучения квантита, полученные при облучении его различными светодиодами по схеме “на отражение”, приведены на рис. 7. Соответствующие длины волн максимумов интенсивности используемых светодиодов составляли 368, 385 и 410 нм. Максимумы интенсивности наблюдаемых спектров вторичного излучения, возбуждаемого различными светодиодами по схеме “на отражение”, соответствовали близким значениям длин волн 575, 574 и 575 нм соответственно. Таким образом, осуществляется конверсия излучения с различными длинами волн в квазимонохроматическое излучение с длиной волны 575 нм.

Как видно на рис. 7, интенсивность вторичного излучения при отражении от поверхности исследуемого фотонного кристалла существенно возрастает с приближением длины волны возбуждающего излучения к краю запрещенной фотонной зоны. Сравнение спектров отражения, зарегистрированных с помощью галогенной лампы, и спектров вторичного излучения, полученных при возбуждении различными светодиодами (см. рис. 7), показывает, что длины волн соответствующих максимумов интенсивности вторичного излучения практически совпадают. Аналогичный эффект проявляется при возбуждении вторичного излучения в квантите белым светодиодом (см. рис. 6).

Наблюдаемый эффект можно интерпретировать как световую конверсию широкополосного светового излучения в квазимонохроматическое излучение с заданной длиной волны (575 нм), значение которой может изменяться в зависимости от параметров квантита (периода кристаллической решетки, эффективного показателя преломления и т.д.). При световой конверсии в элементарном процессе неупругого отражения квант света возбуждающего излучения теряет часть энергии за счет передачи ее фотонному кристаллу. В результате процесса неупругого отражения квантов света с различными энергиями возникает квант света с одной и той же энергией, близкой к энергии запрещенной фотонной зоны. Возможной причиной квазимонохроматического характера неупругого отражения является присутствие реальных энергетических состояний внутри запрещенной фотонной зоны вследствие квантования энергии квантовых точек в запрещенной зоне [8, 9].

Спектры вторичного излучения, полученные при использовании схемы “на пропускание” (см. рис. 7), существенно отличались от соответствующих спектров, полученных по схеме “на отражение”. В последнем случае наблюдается широкая полоса с максимумом на длине

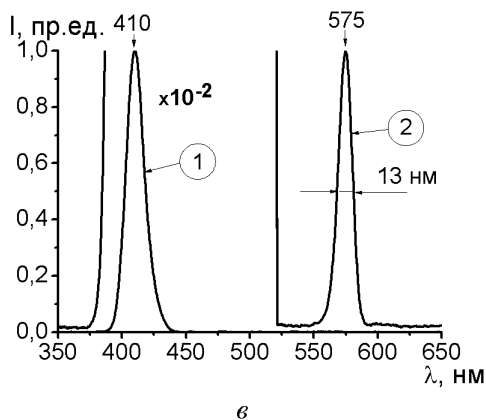
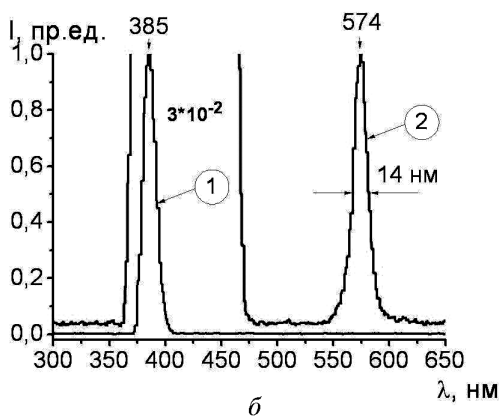
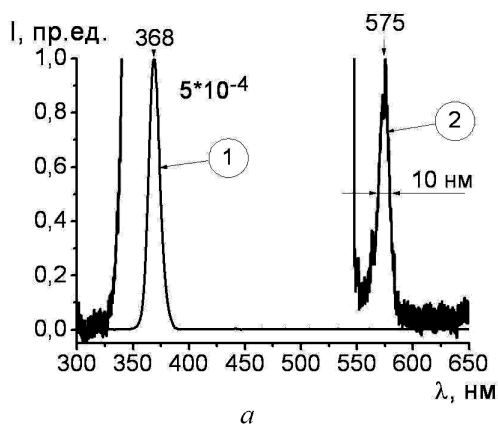


Рис. 7. Спектры вторичного излучения квантита, возбуждаемые по схеме “на отражение” светодиодами с длинами волн 368 (а), 385 (б) и 410 нм (в):
 1 — полоса возбуждающего излучения; 2 — пик вторичного излучения

волны 508 нм, соответствующая коротковолновому краю запрещенной зоны.

При нормальном падении возбуждающего излучения на поверхность (111) фотонного кристалла соотношение Брэгга имеет вид

$$2an = \lambda_m, \quad (1)$$

где n — эффективный показатель преломления; $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ — период кристаллической решетки; $D = 300$ нм — диаметр глобул исходного глобулярного кристалла; $\lambda_m = 562$ нм — длина волны соответствующего брэгговского максимума. Из соотношения (1) для эффективного показателя преломления получаем значение $n = 1,14$ при $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D = 245$ нм. Величина эффективного показателя преломления удовлетворяет соотношению

$$n^2 = n_1^2\eta + n_2^2(1 - \eta). \quad (2)$$

Здесь $n_1 = 1,47$ — показатель преломления плавленого кварца; η — соответствующий коэффициент заполнения; n_2 — эффективный показатель преломления, соответствующий углеродной наночастице. Уменьшение эффективного показателя преломления фотонного кристалла до значения $n = 1,14$ по сравнению с показателем преломления аморфного кварца ($n_1 = 1,47$) можно объяснить тем, что углерод формируется в виде проводящей фазы, характеризующейся отрицательным значением диэлектрической проницаемости.

Таким образом, присутствие в фотонном кристалле периодически расположенных квантовых точек приводит к видоизменению оптических свойств исходных искусственных опалов: к спектральному сдвигу положения запрещенной зоны, к возникновению дополнительных резонансов в спектре фотонного кристалла, к селективному отражению электромагнитного излучения и т.д.

На основе анализа спектров пропускания и отражения широкополосного излучения от поверхности квантитов, полученных в результате высокотемпературного отжига опалов, в порах которых присутствовали тугоплавкие диэлектрики, было установлено наличие в квантитах запрещенной фотонной зоны в видимой области спектра. При облучении поверхности квантита электромагнитным излучением видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов наблюдается эффект конверсии — преобразование излучения с различными длинами волн в квазимонохроматическое излучение. При этом в спектре отраженного вторичного излучения присутствует резкий пик интенсивности вторичного излучения с фиксированной длиной волны в области запрещенной фотонной зоны.

В отличие от глобулярных фотонных кристаллов, создаваемых на основе опаловых матриц, квантит является оптически однородным и прозрачным в видимой области спектра. В связи с этим такие кристаллы могут быть использованы в качестве однородных оптических элементов, обнаруживающих свойства материалов с отрицательным показателем преломления в различных оптических устройствах типа линз “Веселаго – Пендри”. Такие кристаллы представляют также интерес как альтернатива известному “ночт”-фильтру. Пластина квантита может быть применена при регистрации спектров комбинационного рассеяния как селективный фильтр, отражающий возбуждающее излучение и пропускающий стоксов и антистоксов сигналы. Квантиты можно использовать в качестве селективных зеркал в лазерных резонаторах, обеспечивающих высокую монохроматизацию лазерного излучения.

Если энергетический уровень квантовой точки попадает в область запрещенной стоп-зоны, в этой зоне формируется узкая спектральная область пропускания электромагнитных волн. В таком случае реализуется так называемый резонансный фотонный кристалл, для которого осуществляется андерсоновская локализация фотонов, т.е. аномальное замедление света внутри кристалла. В результате создаются условия для существенного понижения порога лазерной генерации. Данный эффект представляет большой интерес, когда квантиты заполнены редкоземельными элементами.

Отметим также, что при фокусировке импульсного лазерного излучения в объеме резонансного фотонного кристалла — квантита может быть реализован неравновесный локальный разогрев материальной среды до очень высокой температуры, необходимой для протекания высокотемпературных фазовых превращений, химических реакций и других процессов, происходящих при аномально высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (Государственный контракт № 2011-1.3-513.11.3116) и проектов РФФИ № 10-02-00293, 11-02-00164, 11-02-12092, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 12-02-90025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б ы к о в В. П. Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. – 1972. – № 62. – С. 505.
2. J o h n S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58, No. 23. – P. 2486.
3. Y a b l o n o v i t c h E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – P. 2059.

4. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores -quantum confinement and photonic band gap effects / V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov // *Nuovo Cimento*. – 1995. – D. 17. – P. 1349.
5. Yablono vitch E., Gmitter T. J., Leung K. M. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 67. – P. 2295.
6. Оптиче ски прозрач ный нанокомпо зит диоксид кремния/диоксид циркония/углерод / В.М. Масалов, А.А. Жохов, В.С. Горелик, Е.А. Кудренко, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, М.Ю. Максимук, А.В. Баженов, И.И. Зверькова, Г.А. Емельченко // *Материалы XV Междунар. научно-техн. конф. “Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники”*. Москва, 9–11 сентября 2009 г. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – С. 107–111.
7. Оптиче ски е свойства фотонного кристалла с квантовыми точками “углерод-диоксид циркония” / В.С. Горелик, Ю.П. Войнов, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов // *Неорганические материалы*. – 2010. – № 46. – С. 1–5.
8. Горелик В. С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // *Квантовая электроника*. – 2007. – № 37. – С. 409.
9. Gorelik V. S. Optics of globular photonic crystal // *Laser Physics*. – 2008. – Vol. 18. – P. 1479.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012