

Оптические свойства глобулярных фотонных кристаллов на основе искусственных опалов, легированных сегнетоэлектриком 77-30569/325981

02, февраль 2012

Филатов В. В.

УДК. 535.015

МГТУ им. Н.Э. Баумана
filatov-vladimir@yandex.ru

Введение

В 2010 году Нобелевская премия по физике была присуждена «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена» [1]. Тем самым была подчеркнута важность изучения новых композиционных материалов с уникальными свойствами – метаматериалов. Потенциальные возможности, предоставляемые подобными структурами, поистине уникальны. Например, в оптике метаматериалы широко востребованы в высокоэффективных светодиодах, лазерах, новых типах волноводов, оптических переключателях и фильтрах.

Последние достижения фотоники так или иначе связаны с фотонными кристаллами – структурами с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости на масштабе, сравнимом с длиной волны электромагнитных волн, в которых брэгговская дифракция приводит к возникновению зон частотного спектра, запрещенных для распространения электромагнитного излучения [2].

Изучению свойств фотонных кристаллов посвящено большое количество работ. Сам термин впервые появился в 1987 году в статьях [3] и [4], хотя, справедливости ради, необходимо отметить, что свойства подобных структур рассмотрел еще в 1972 году советский физик В. Быков [5]. Сейчас наиболее перспективными считаются трехмерные образцы фотонных кристаллов, в частности, собранные из глобул (шаров) одинакового радиуса. Такие структуры получили наименование глобулярных фотонных кристаллов (ГФК). Типичным примером ГФК является искусственный опал, электронная фотография которого приведена на рис. 1. Материал представляет собой композит на основе опаловой матрицы, состоящей из шаровых глобул аморфного кварца (SiO_2), образующих ГЦК-решетку. Диаметр глобул остается неизменным во всем образце и составляет $200 \div 800$ нм. При этом

межглобулярные пустоты (поры) имеют размер $50 \div 100$ нм. Присутствие пор в ГФК открывает возможность их заполнения различными веществами: диэлектриками, магнетиками, полупроводниками и металлами.

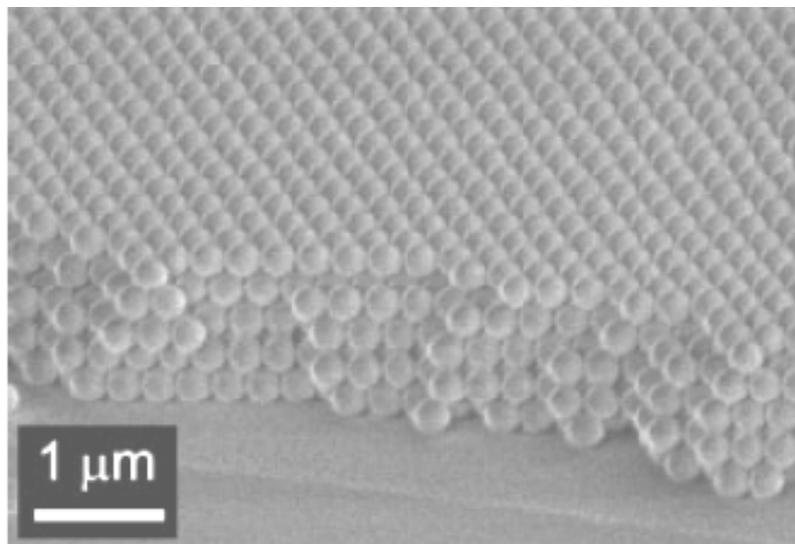


Рис. 1. Вид искусственного опала под электронным микроскопом [6]

Легирование фотонного кристалла различными внедрениями представляет интерес в связи с возможностью управления его нелинейно-оптическими свойствами (подробнее см., например, [7 - 9]). Одним из наиболее интересных легирующих агентов являются материалы сегнетоэлектрического типа, в частности, титанат бария BaTiO_3 . Кристаллическая модификация титаната бария со структурой перовскита является сегнетоэлектриком, обладающим фоторефрактивным и пьезоэлектрическим эффектом [10]. Следовательно, соответствующим воздействием можно настроить характеристики фотонного кристалла на требуемый режим работы.

До настоящего времени особенности подобных композитов не были изучены. Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование оптических свойств фотонных кристаллов опалового типа, легированных наночастицами BaTiO_3 .

Спектроскопическое исследование фотонных кристаллов

Объектами рассмотрения явились образцы искусственных опалов с диаметром глобул кварца $D = 250$ нм и пористостью $\eta = 26\%$. В силу технологических ограничений титанат бария в поры опала можно ввести только в виде водной взвеси. Поэтому сначала были проведены исследования фотонных кристаллов с дистиллированной водой в порах. Затем образцы пропитывались водной взвесью наночастиц BaTiO_3 , проникающих в поры

опала через каналы размером около 10 нм [11]. Таким образом обеспечивалось введение наночастиц размером не более 10 нм. Окончательно, удельная концентрация титаната бария в водной взвеси составила значение $\alpha = 0,9$.

Исследование оптических свойств полученных кристаллов проводилось на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 2. Свет от источника опорного излучения 1 (дейтериевой или 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. Для обеспечения возможности автоматизации эксперимента использовался спектрометр с цифровым выходом, подключенным к компьютеру 6. Зарегистрированные спектры посредством специального программного обеспечения переводились в табличную форму и заносились в базу данных для последующего хранения и обработки. В силу высокой чувствительности установки спектры имели зашумленный характер, поэтому для выделения сигнала использовались специальные алгоритмы фильтрации шумов, основанные на нелинейной аппроксимации данных, встроенные в пакет численного анализа данных Origin [12].

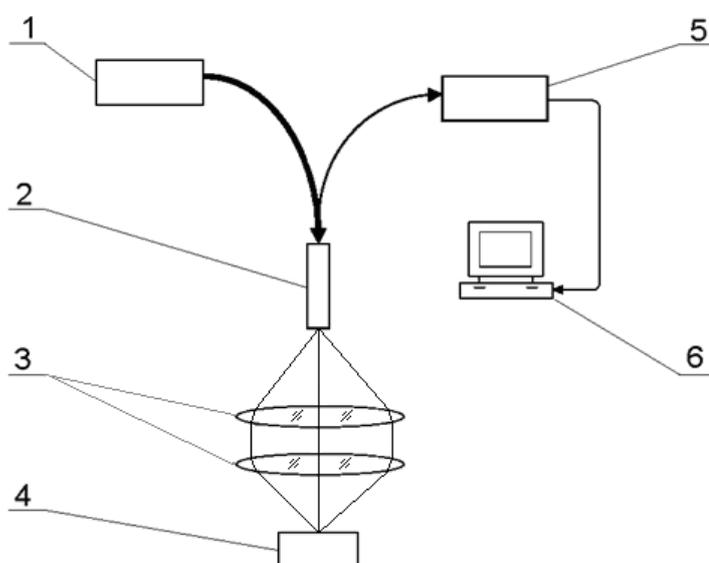


Рис. 2. Установка для регистрации спектров отражения: 1 – источник излучения, 2 – световод, 3 – система фокусировки, 4 – кювета с образцом, 5 – спектрометр, 6 – компьютер

Для устранения паразитного фона, обусловленного неравномерной плотностью распределения излучения ламп, вклад паразитного фона был вычтен из зарегистрированного спектра. Итоговые нормированные спектры отражения от поверхности (111) для обоих типов образцов (исходного опала, пропитанного водой, и кристалла, заполненного водной взвесью

наночастиц сегнетоэлектрика) представлены на рис. 3. При этом полосы, присутствующие в отраженном спектре, отмечают положения запрещенных зон в исследуемых фотонных кристаллах.

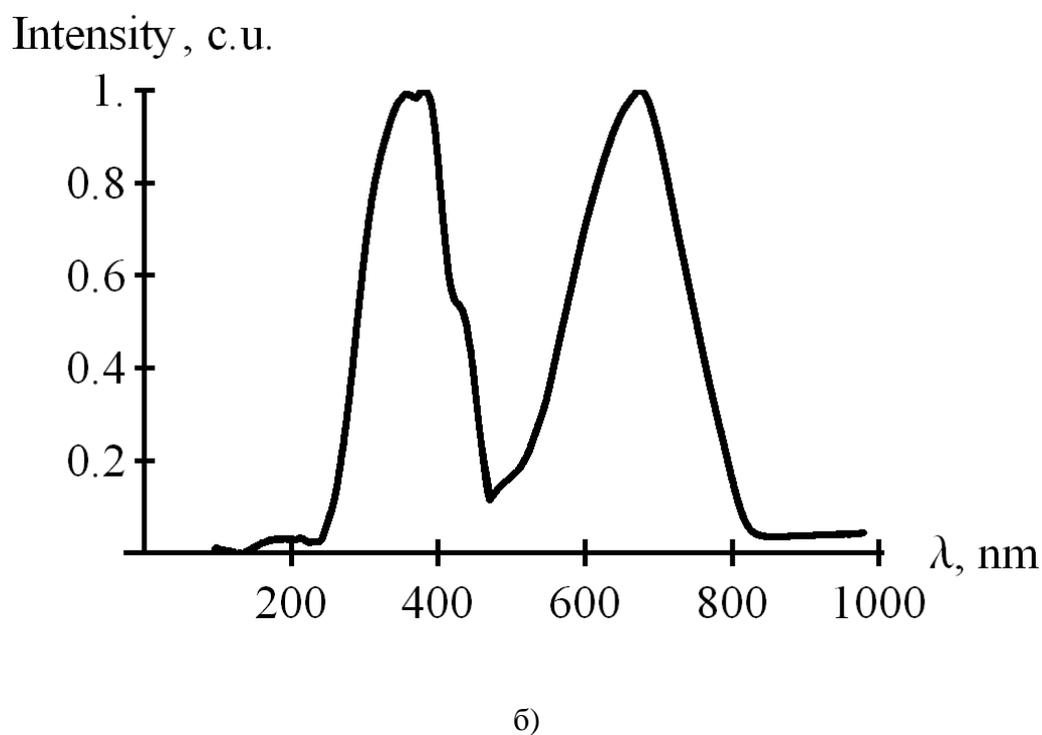
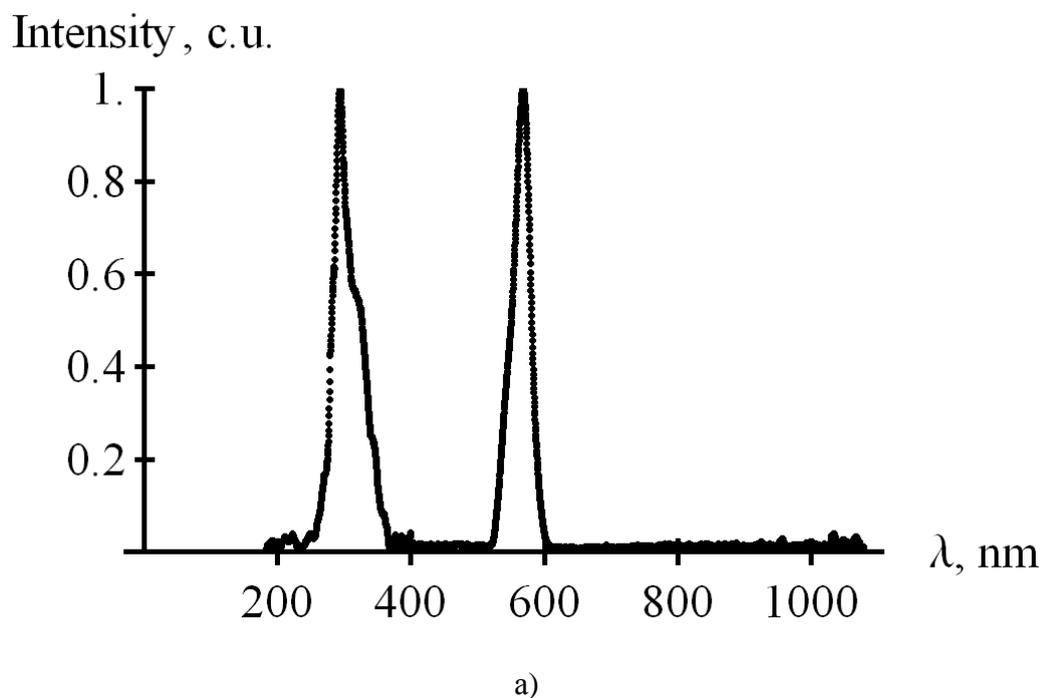


Рис. 3. Нормированные спектры отражения искусственных опалов: (а) – спектр исходного опала; (б) – спектр образца, заполненного водной взвесью наночастиц BaTiO_3

Теоретический анализ

Как было отмечено ранее, фотонный кристалл представляет собой периодическую слоистую среду. В связи с этим, для описания свойств объекта воспользуемся подходом, основанным на квантовомеханической модели Кронига – Пенни [13]. Для упрощения выкладок рассмотрим приближение реального трехмерного кристалла эффективным одномерным [14]. Получим дисперсионное уравнение распространяющихся в ГФК электромагнитных волн на основе метода, изложенного в [15].

Рассмотрим простейшую периодическую слоистую среду, состоящую из двух различных веществ с профилем показателя преломления

$$n(z) = \begin{cases} n_2, & 0 < z < b, \\ n_1, & b < z < \Lambda, \end{cases} \quad (1)$$

где

$$n(z) = n(z + \Lambda). \quad (2)$$

Здесь ось z перпендикулярна границам раздела слоев, а Λ – период структуры. Геометрия используемой математической модели приведена на рис. 4.

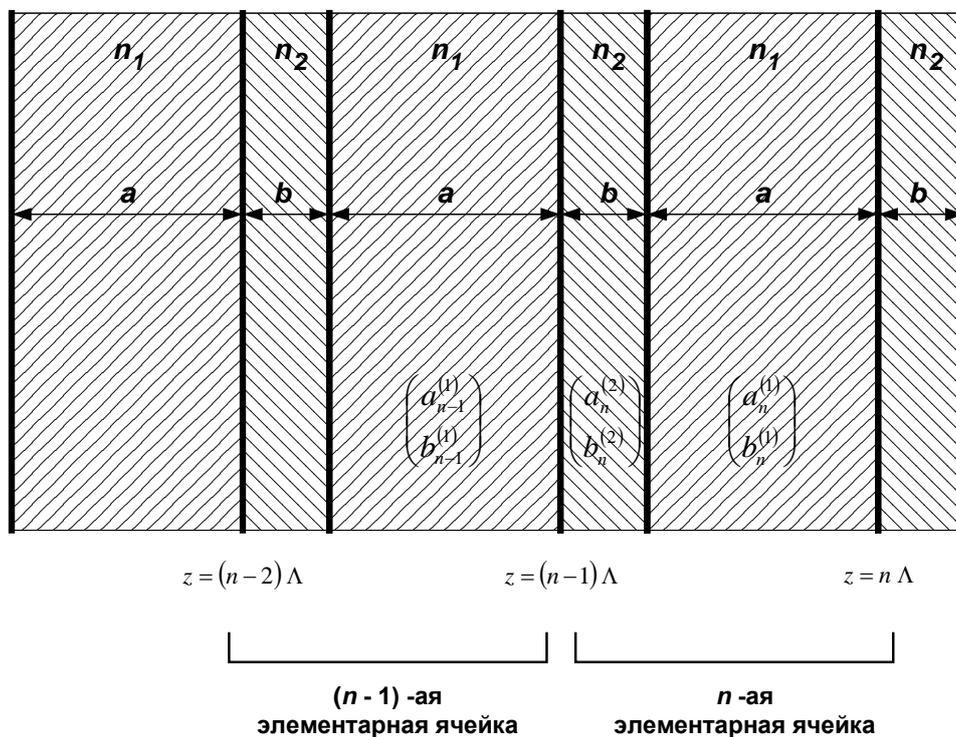


Рис. 4. Схематическое представление периодической слоистой среды и амплитуд плоской волны, отвечающих n -й элементарной ячейке и соседним с ней слоям

Для нахождения блоховской волны, отвечающей векторам электрического поля, будем использовать процедуру, описанную в [16]. Общее решение волнового уравнения для вектора электрического поля можно записать в виде

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(z) \cdot \exp[i \cdot (\omega t - k_y y)]. \quad (3)$$

Предполагается, что волна распространяется в плоскости (yz), а k_y – составляющая волнового вектора, которая остается постоянной при распространении через среду. Электрическое поле внутри каждого однородного слоя можно представить в виде суммы падающей и отраженной плоских волн. Комплексные амплитуды этих двух волн составляют компоненты вектора-столбца. Таким образом, электрическое поле в слое α ($\alpha = 1, 2$) n -й элементарной ячейки (см. Рис. 4) можно записать в виде вектора-столбца

$$\begin{pmatrix} a_n^{(\alpha)} \\ b_n^{(\alpha)} \end{pmatrix}, \quad \alpha = 1, 2. \quad (4)$$

Распределение электрического поля в рассматриваемом слое можно представить в виде:

$$E(y, z) = \{a_n^{(\alpha)} \exp[-ik_{\alpha z}(z - n\Lambda)] + b_n^{(\alpha)} \exp[ik_{\alpha z}(z - n\Lambda)]\} \cdot \exp(-ik_y y), \quad (5)$$

где

$$k_{\alpha z} = \sqrt{\left(\frac{n_\alpha \omega}{c}\right)^2 - k_y^2}, \quad \alpha = 1, 2. \quad (6)$$

Вектора-столбцы не являются взаимно независимыми. Они связаны между собой условиями непрерывности на границах раздела. Поэтому только один вектор (или две составляющие различных векторов) могут быть выбраны произвольно. В случае ТЕ-волн (вектор E перпендикулярен плоскости yz) условие непрерывности составляющих E_x и H_y на границах (см. Рис. 4) $z = (n-1)\Lambda$ и $z = (n-1)\Lambda + b$ приводит к уравнениям

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{n-1} + b_{n-1} = e^{ik_{2z}\Lambda} c_n + e^{-ik_{2z}\Lambda} d_n, \\ ik_{1z}(a_{n-1} - b_{n-1}) = ik_{2z}(e^{ik_{2z}\Lambda} c_n - e^{-ik_{2z}\Lambda} d_n), \\ e^{ik_{2z}a} c_n + e^{-ik_{2z}a} d_n = e^{ik_{1z}a} a_n + e^{-ik_{1z}a} b_n, \\ ik_{2z}(e^{ik_{2z}a} c_n - e^{-ik_{2z}a} d_n) = ik_{1z}(e^{ik_{1z}a} a_n - e^{-ik_{1z}a} b_n). \end{array} \right. \quad (7)$$

Эти четыре равенства можно записать в виде системы двух матричных соотношений:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{n-1} \\ b_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(ik_{2z}\Lambda) & \exp(-ik_{2z}\Lambda) \\ \frac{k_{2z}}{k_{1z}} \exp(ik_{2z}\Lambda) & -\frac{k_{2z}}{k_{1z}} \exp(-ik_{2z}\Lambda) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_n \\ d_n \end{pmatrix} \quad (8)$$

и

$$\begin{pmatrix} \exp(ik_{2z}a) & \exp(-ik_{2z}a) \\ \exp(ik_{2z}a) & -\exp(-ik_{2z}a) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_n \\ d_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(ik_{1z}a) & \exp(-ik_{1z}a) \\ \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \exp(ik_{1z}a) & -\frac{k_{1z}}{k_{2z}} \exp(-ik_{1z}a) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (9)$$

При этом

$$a_n \equiv a_n^{(1)}, \quad b_n \equiv b_n^{(1)}, \quad c_n \equiv a_n^{(2)}, \quad d_n \equiv b_n^{(2)}. \quad (10)$$

Исключив из системы вектор-столбец $(c_n, d_n)^T$, получаем матричное уравнение

$$\begin{pmatrix} a_{n-1} \\ b_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Здесь элементы матрицы имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \exp(ik_{1z}a) \cdot \left[\cos k_{2z}b + \frac{1}{2}i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \sin k_{2z}b \right], \\ B = \exp(-ik_{1z}a) \cdot \left[\frac{1}{2}i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} - \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \sin k_{2z}b \right], \\ C = \exp(ik_{1z}a) \cdot \left[-\frac{1}{2}i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} - \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \sin k_{2z}b \right], \\ D = \exp(-ik_{1z}a) \cdot \left[\cos k_{2z}b - \frac{1}{2}i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \sin k_{2z}b \right]. \end{array} \right. \quad (12)$$

В выражении (11) матрица представляет собой матрицу преобразования для одной ячейки, связывающую амплитуды плоских волн в слое 1 элементарной ячейки с аналогичными амплитудами для эквивалентного слоя в следующей элементарной ячейке. Поскольку эта матрица связывает амплитуды поля двух эквивалентных слоев с одинаковыми показателями преломления, она является унимодулярной, то есть

$$AD - BC = 1. \quad (13)$$

Следует отметить, что матрица преобразования для элементарной ячейки, связывающая амплитуды поля в слое 2, отличается от матрицы в уравнении (12). Однако эти матрицы имеют одинаковые следы. Далее будет показано, что след матрицы преобразования для элементарной ячейки непосредственно связан с зонной структурой периодической среды.

Как было отмечено ранее, только один вектор-столбец является независимым. В качестве этого вектора-столбца можно выбрать, например, вектор-столбец для слоя 1 в нулевой элементарной ячейке. Оставшиеся вектора-столбцы эквивалентных слоев связаны с вектором для нулевой элементарной ячейки соотношением

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}^n \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}, \quad (14)$$

обращение которого дает

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}^{-n} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Или, с учетом (13),

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D & -B \\ -C & A \end{pmatrix}^n \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Закончив подготовительный этап, можно приступить к анализу блоховских волн и зонной структуры. Периодическая слоистая среда эквивалентна одномерному кристаллу, который инвариантен относительно трансляций на постоянную решетки. Оператор трансляции решетки T определяется выражением

$$Tz = z - l\Lambda, \quad l \in Z. \quad (17)$$

Следовательно,

$$T\vec{E}(z) = \vec{E}(T^{-1}z) = \vec{E}(z + l\Lambda). \quad (18)$$

Полученная выше матрица $(A \ B \ C \ D)$ является представлением оператора трансляции на элементарную ячейку. Согласно теореме Блоха [17], вектор электрического поля нормальной моды в периодической слоистой среде имеет вид

$$\vec{E} = \vec{E}_K(z) \cdot \exp(-iKz) \cdot \exp[i(\omega t - k_y y)], \quad (19)$$

где $E_K(z)$ – периодическая функция с периодом Λ , то есть,

$$\vec{E}_K(z) = \vec{E}_K(z + \Lambda). \quad (20)$$

Нижний индекс K указывает на зависимость электрического вектора от некоторой величины, называемой блоховским волновым числом. Задача состоит в определении величин K и $E_K(z)$ как функции от ω и k_y . Здесь следует отметить, что $k_y = K_y$ и нижний индекс у K_z опущен для простоты обозначения.

Используя представление с помощью векторов-столбцов, а также выражение (5), условие периодичности (20) для блоховской волны можно записать в простом виде:

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{-iK\Lambda} \begin{pmatrix} a_{n-1} \\ b_{n-1} \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Из соотношений (11) и (21) вытекает, что вектор-столбец для блоховской волны удовлетворяет следующему уравнению на собственные значения:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{iK\Lambda} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Таким образом, фазовый множитель является собственным значением матрицы трансляций $(A \ B \ C \ D)$ и удовлетворяет характеристическому уравнению

$$\det \begin{pmatrix} A - e^{iK\Lambda} & B \\ C & D - e^{iK\Lambda} \end{pmatrix} = 0. \quad (23)$$

Решение уравнения имеет следующий вид:

$$e^{iK\Lambda} = \frac{1}{2}(A + D) \pm \sqrt{\frac{1}{2}(A + D)^2 - 1}. \quad (24)$$

Собственные вектора, отвечающие данным собственным значениям, являются решениями (22) и с точностью до произвольной постоянной записываются в виде

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ e^{iK\Lambda} - A \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Соответствующий собственный вектор-столбец для n -й элементарной ячейки в соответствии с (21) задается выражением

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{-inK\Lambda} \begin{pmatrix} B \\ e^{-K\Lambda} - A \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Блоховские волны, получаемые из уравнений (25) и (26), можно рассматривать как собственные вектора матрицы трансляции с собственными значениями $\exp(iK\Lambda)$, даваемые выражением (24). Два собственных значения в (24) являются взаимно обратными, поскольку матрица трансляции унимодулярна. Уравнение (24) дает дисперсионную зависимость между ω , k_y и K для блоховской волновой функции:

$$K(k_y, \omega) = \frac{1}{\Lambda} \arccos\left(\frac{A + D}{2}\right). \quad (27)$$

Режимы, при которых $|A+D|/2 < 1$, отвечают вещественному K и, следовательно, распространяющимся блоховским волнам. Однако в том случае, когда $|A+D|/2 > 1$, имеет место соотношение $K = m\pi/\lambda + iK_{im}$, то есть, в K присутствует мнимая часть K_{im} и волна затухает (см. рис. 5). Эти области отвечают так называемым запрещенным зонам периодической среды. Частоты, отвечающие границам зоны, определяются из условия $|A+D|/2 = 1$.

С помощью (5) и (26) блоховскую волну в слое 1 n -й элементарной ячейки можно записать в окончательном виде:

$$E_K(z) \exp(-iKz) = \{ [a_0 \exp(ik_{2z}(z - n\Lambda)) + b_0 \exp(ik_{1z}(z - n\Lambda))] \cdot \exp(-iK(z - n\Lambda)) \} \exp(-iKz), \quad (28)$$

где a_0 и b_0 задаются выражением (25). Следует заметить, что функция, стоящая в квадратных скобках, не зависит от n и, стало быть, является периодической с периодом Λ .

Вернемся к изучению дисперсионного уравнения (27). Это равенство определяет волновое число K вдоль направления оси z для блоховской волны с частотой ω и y -составляющую k_y волнового вектора. Данную дисперсионную зависимость можно представить в виде поверхности в трехмерном пространстве (K, k_y, ω) . Сечения этой

поверхности плоскостями $K = m\pi/\lambda$ представляют собой кривые, определяющие границы зоны. В случае нормального падения ($k_y = 0$) дисперсионную зависимость $\omega(K)$ можно записать в следующем виде:

$$\cos K\Lambda = \cos k_1 a \cdot \cos k_2 b - \frac{1}{2} \left(\frac{n_2}{n_1} + \frac{n_1}{n_2} \right) \cdot \sin k_1 a \cdot \sin k_2 b, \quad (29)$$

причем

$$k_1 = \frac{\omega}{c} n_1, \quad k_2 = \frac{\omega}{c} n_2. \quad (30)$$

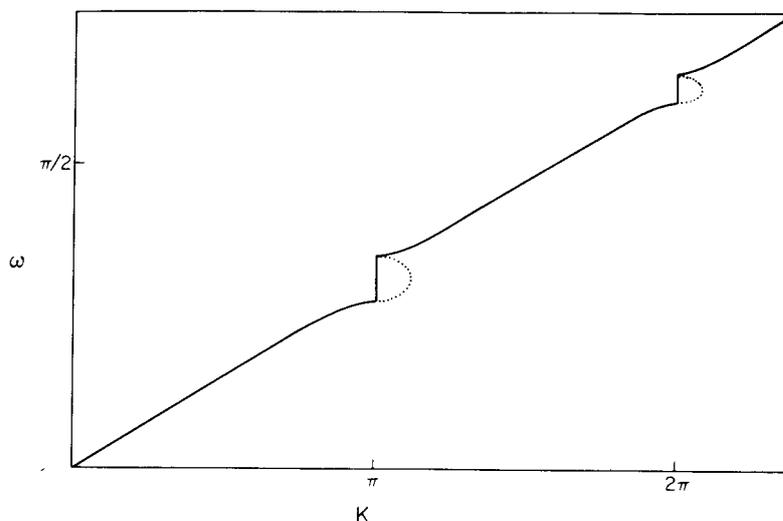


Рис. 5. Дисперсионная кривая $\omega(K)$ при $k_y = 0$ (нормальное падение), ω в единицах c/Λ , а K в единицах $1/\Lambda$. Пунктиром обозначена мнимая часть величины K [15]

В случае глобулярного фотонного кристалла с сегнетоэлектриком уравнение (29) преобразовывается к виду

$$\begin{aligned} \cos \left[\frac{\omega \cdot n_1(\omega)}{c} \cdot (1-\eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \cdot \cos \left[\frac{\omega \cdot n_2(\omega)}{c} \cdot \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] - \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} + \frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)} \right) \sin \left[\frac{\omega \cdot n_1(\omega)}{c} \cdot (1-\eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] \cdot \sin \left[\frac{\omega \cdot n_2(\omega)}{c} \cdot \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right] = \\ = \cos \left[k(\omega) \cdot D \sqrt{\frac{2}{3}} \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь D – диаметр глобул кварца исследуемого ГФК, η – эффективная пористость образца, c – скорость света в вакууме, n_1 и n_2 – показатели преломления опаловой матрицы и легирующего имплантата соответственно, $k = \text{Re } K$. Показатель преломления аморфного кварца, образующего глобулы, рассчитывался по формуле, приведенной в [18]:

$$n_1 = \sqrt{1 + \frac{0,6961663 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,0684043^2} + \frac{0,4079426 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,1162414^2} + \frac{0,8974794 \lambda^2}{\lambda^2 - 9,896161^2}} \quad (32)$$

Здесь и далее длина волны λ задается в микрометрах.

Поскольку технология внедрения вещества в поры позволяет ввести в кристалл лишь водную взвесь BaTiO₃, то необходимо учесть факт присутствия воды в решеточных пустотах. Для этого можно использовать свойство аддитивности диэлектрической проницаемости (см., например, [19]):

$$n_2(\omega) = \sqrt{\alpha \cdot n_{BaTiO_3}^2(\omega) + (1 - \alpha) \cdot n_{H_2O}^2(\omega)}. \quad (33)$$

В приведенном соотношении α – удельная объемная концентрация взвеси ($0 < \alpha < 1$). Для изучаемых образцов значение данного параметра было $\alpha = 0,9$. Также использовались следующие данные о дисперсии титаната бария [20]

$$n_{BaTiO_3} = \sqrt{1 + \frac{4,187 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,223^2}} \quad (34)$$

и воды [21]:

$$n_{H_2O} = \left(1 + \frac{5,66695982 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 5,084151894 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,731900098 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,818488474 \cdot 10^{-2}} + \frac{2,095951857 \cdot 10^{-2} \lambda^2}{\lambda^2 - 2,625439472 \cdot 10^{-2}} + \frac{1,12522840610^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,073842352 \cdot 10^1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

Подстановка материальных соотношений (32) и (33) в тождество (31) приводит дисперсионное уравнение к окончательному виду, не приводимому здесь вследствие его громоздкости. Разрешение полученного равенства относительно $\omega(k)$ не представляется возможным, поэтому была использована обратная функция $k = k(\omega)$.

На основе полученной зависимости можно теоретически вычислить наблюдаемые оптические характеристики изучаемого фотонного кристалла. Так, показатель преломления образца определяется выражением

$$n(\omega) = \frac{c \cdot k(\omega)}{\omega} \cdot \text{sign} \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right) = \frac{c \cdot k(\omega)}{\omega} \cdot \text{sign} \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right). \quad (36)$$

Для установления теоретического спектра отражения электромагнитных волн кристаллом можно использовать формулы Френеля [22], которые в случае нормального падения излучения записываются следующим образом:

$$R_s(\omega) = R_p(\omega) = R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2. \quad (37)$$

Наконец, можно установить групповые скорости [16]

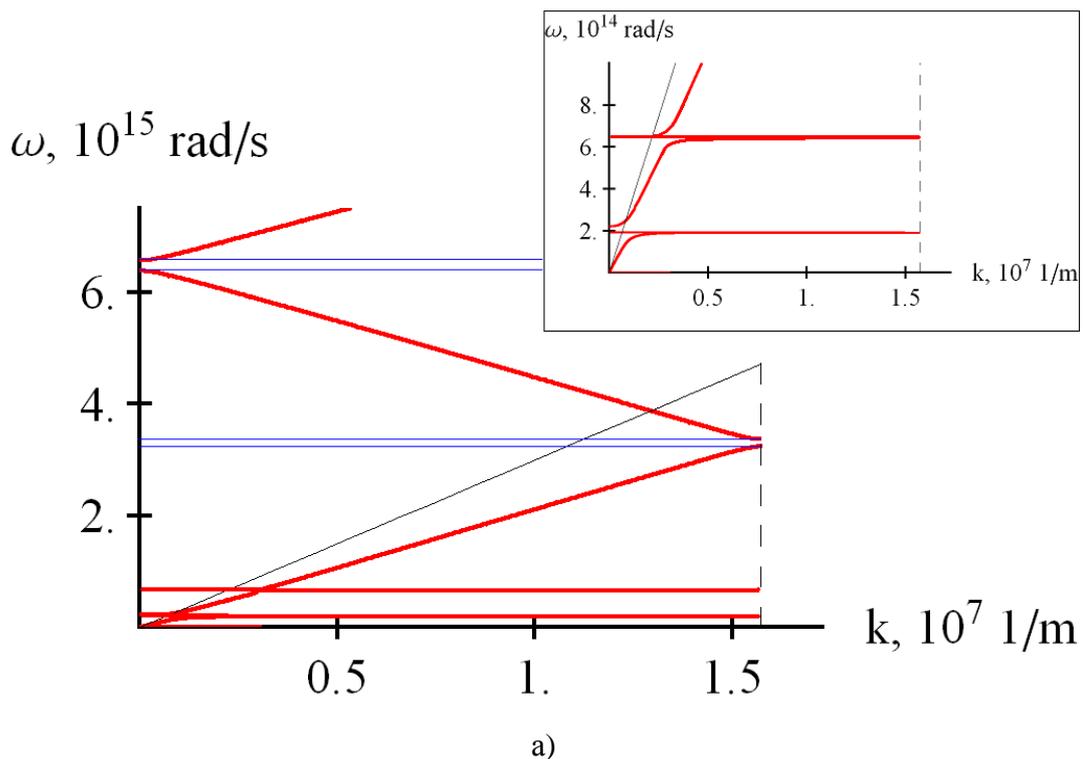
$$V(\omega) = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)^{-1}, \quad (38)$$

и эффективные массы распространяющихся в ГФК фотонов и поляритонов [16]:

$$m(\omega) = \hbar^2 \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left(2\pi V(\omega) \frac{dV(\omega)}{d\omega} \right)^{-1}. \quad (39)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты расчетов свойств фотонных кристаллов приведены на рис. 6 ÷ рис. 10. На рис. 6 изображены рассчитанные в соответствии с предложенной математической моделью зонные структуры как исходного (а), так и легированного (б) образцов. На врезках приведены увеличенные фрагменты в области низких частот. Пунктиром отмечен край первой зоны Бриллюэна. Сплошной прямой линией обозначен график дисперсии электромагнитных волн в вакууме: $\omega = c \cdot k$. Отмечены также положения первой и второй энергетических щелей в зонной структуре.



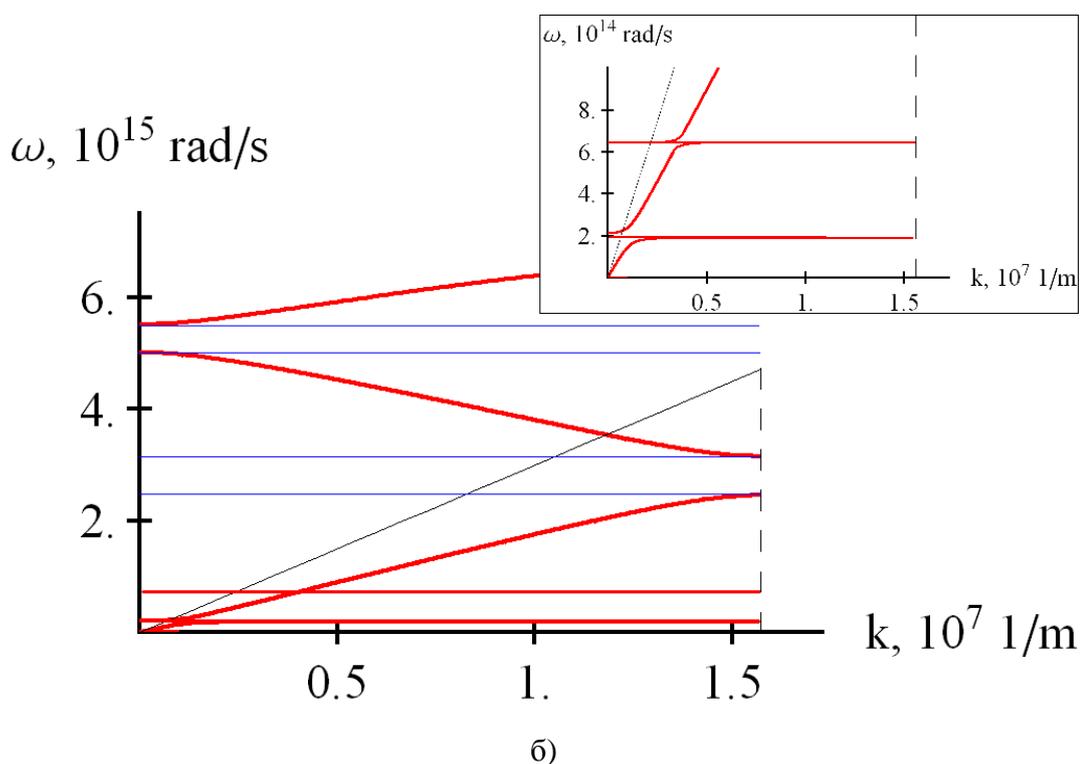


Рис. 6. Рассчитанная зонная структура образцов: а) исходный опал; б) кристалл, заполненный водной взвесью наночастиц титаната бария.

Показаны границы запрещенных зон (тонкие горизонтальные линии), край первой зоны Бриллюэна и прямая, соответствующая дисперсии $\omega = c \cdot k$

Для удобства восприятия положения первых двух запрещенных зон в энергетическом спектре исследуемых фотонных кристаллов сведены в Табл. 1.

Табл. 1.

Положения краев запрещенных зон в исследуемых образцах

Тип образца	Первая запрещенная зона		Вторая запрещенная зона	
	$\omega_1, 10^{15}$ рад/с	$\omega_2, 10^{15}$ рад/с	$\omega_3, 10^{15}$ рад/с	$\omega_4, 10^{15}$ рад/с
Исходный опал	3,17	3,30	6,26	6,43
ГФК с BaTiO ₃	2,41	3,10	4,93	5,43

На рис. 7 показаны вычисленные в соответствии с (5) показатели преломления исследуемых кристаллов.

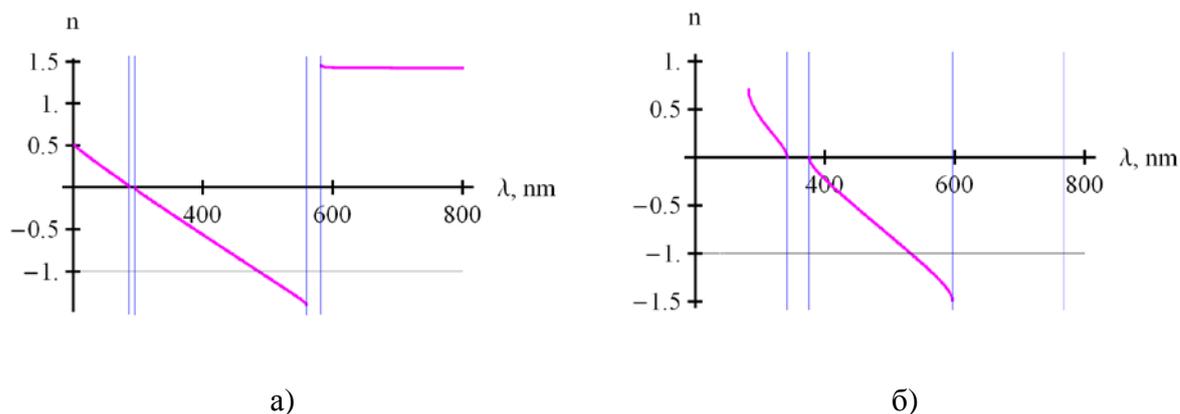


Рис. 7. Рассчитанные показатели преломления: а) исходный опал, б) образец с BaTiO₃. Показаны границы запрещенных зон, а также прямая $n = -1$ (максимум прозрачности)

На рис. 8 помещены теоретически найденные по (37) спектры отражения в сопоставлении с данными спектрального анализа (см. Рис. 3). Заметим, что наблюдается качественное согласие теории с экспериментом. При этом различие в форме наблюдаемых кривых связано с тем фактом, что, в первом приближении, не было учтено затухание электромагнитных волн в материале, а также влияние дефектов кристаллической решетки.

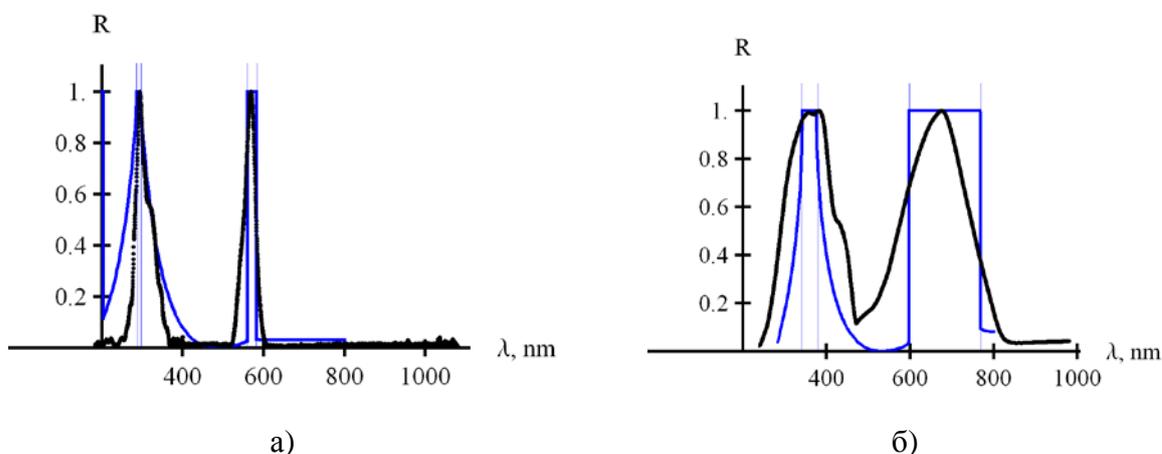


Рис. 8. Рассчитанные спектры фотонных кристаллов в сопоставлении с экспериментальными данными: а) исходный опал, б) ГФК с титанатом бария

Групповые скорости (38) распространяющихся в кристаллах квазичастиц (фотонов и поляритонов) представлены на рис. 9.

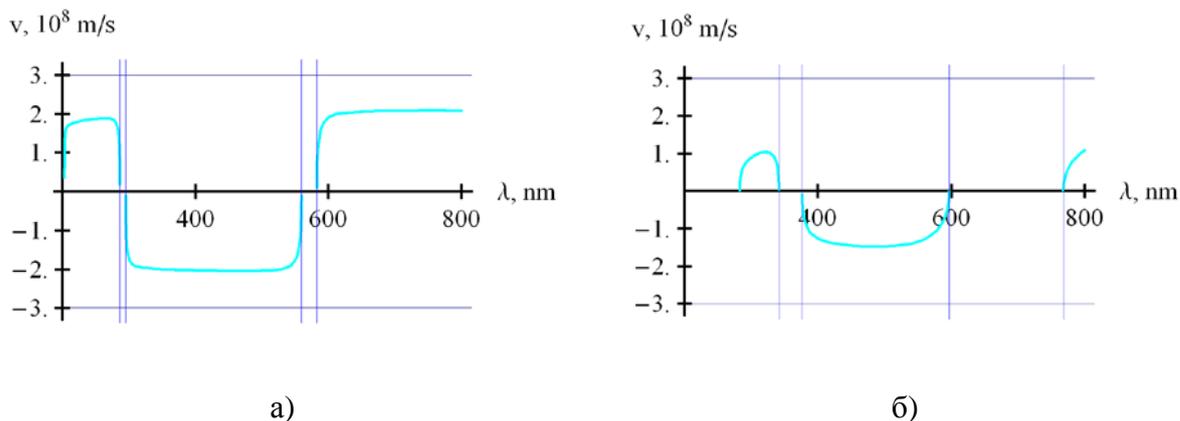


Рис. 9. Групповые скорости электромагнитных волн в исследуемых структурах: а) исходный образец, б) опал с титанатом бария. Показаны границы запрещенных зон и релятивистский предел $c = 3 \cdot 10^8$ м/с

Эффективные массы квазичастиц, найденные по формуле (39), приведены на рис. 10.

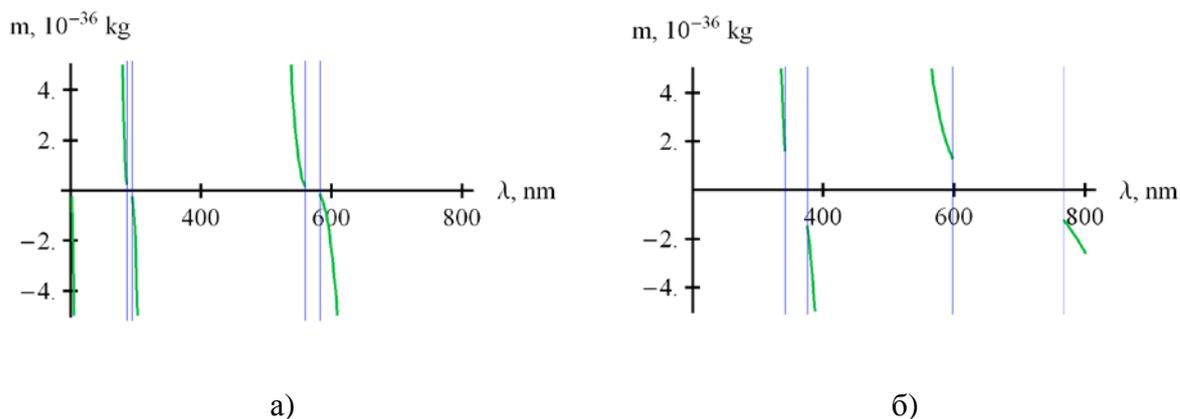


Рис. 10. Эффективные массы квантов электромагнитных колебаний: а) в исходном ГФК, б) в образце с титанатом бария. Вертикальные прямые – края зон

На основе полученных результатов, можно констатировать удовлетворительное согласие предложенного подхода с экспериментальными данными (см. рис. 8). В частности, удалось теоретически спрогнозировать положения и размеры первых двух запрещенных зон как в исходном образце, так и в фотонном кристалле, легированном сегнетоэлектриком. Из рис. 7 видно, что в спектрах изучаемых опалов присутствуют области как с положительными, так и с отрицательными значениями показателя преломления. Этот факт является характерной особенностью фотонных кристаллов. Как известно, показатель преломления становится отрицательным, если направления фазовой и групповой скорости (см. рис. 9)

оказываются взаимно противоположными. Как видно из рис. 9, вблизи краев запрещенных зон наблюдается аномальное уменьшение групповой скорости электромагнитных волн. Кроме того, вблизи границ энергетических щелей абсолютная величина эффективной массы квазичастиц оказывается чрезвычайно малой (10^{-36} кг, см. рис. 10).

Электрооптические эффекты в фотонном кристалле с титанатом бария

Хорошо известно, что титанат бария может существовать в нескольких модификациях. Так, при температуре выше $T_C \approx 120$ °С материал существует в кубической (параэлектрической) фазе с группой симметрии $R\bar{3}m$, в интервале температур $5 \div 120$ °С вещество пребывает в тетрагональной полярной (сегнетоэлектрической) фазе с группой $R4mm$, от -90 до 5 °С фаза орторомбическая полярная ($Amm2$) и, наконец, при криогенных температурах решетка титаната бария ромбоэдрическая полярная ($R3m$) [23].

Таким образом, при температурах ниже точки Кюри в титанате бария проявляется линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса), а выше T_C в силу центральной симметричности среды постоянные Поккельса обращаются в нуль и балом правит квадратичный эффект (Керра). [24]

Математически электрооптические эффекты описываются изменением оптической индикатрисы кристалла – эллипсоида показателей преломления, который в главной кристаллографической системе координат имеет вид

$$a_{10}x^2 + a_{20}y^2 + a_{30}z^2 = 1. \quad (40)$$

Здесь x , y и z – главные оси кристалла,

$$a_{10} = 1/n_x^2, a_{20} = 1/n_y^2, a_{30} = 1/n_z^2. \quad (41)$$

Внешнее электрическое поле приводит к перераспределению связанных зарядов и деформации ионной решетки, что сопровождается изменением положения индикатрисы. Опуская выкладки (см. [15]), окончательно получаем, что в случае линейного эффекта

$$a_k - a_k^{(0)} = r_{k1}E_x + r_{k2}E_y + r_{k3}E_z, \quad k = 1 \div 6. \quad (42)$$

Коэффициенты r_{ki} называются постоянными Поккельса и для $\lambda = 515$ нм равны [м/В]

$$r_{13} = (19,5 \pm 1) \cdot 10^{-12}, r_{33} = (97 \pm 7) \cdot 10^{-12}, r_c = (76 \pm 7) \cdot 10^{-12} \quad [20]$$

Аналогично, в случае квадратичного электрооптического эффекта

$$a_k - a_k^{(0)} = s_{k1}E_x^2 + s_{k2}E_y^2 + s_{k3}E_z^2, \quad k = 1 \div 6. \quad (43)$$

При этом постоянные Керра [$\text{м}^2/\text{В}$] следующие:

$$s_{11} - s_{12} = 2290 \cdot 10^{-18}, n_0^3 (s_{11} - s_{12}) = 72\,000 \cdot 10^{-18}, n_0^3 s_{44} = 44\,000 \cdot 10^{-18} \quad [15]$$

В рассматриваемом одномерном приближении слоистой среды с учетом (40) равенства (42) и (43) можно преобразовать следующим образом. Линейный эффект описывается выражением

$$n = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{33} E. \quad (44)$$

Формула для квадратичного эффекта принимает вид

$$n = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 s_{12} E^2. \quad (45)$$

Итак, установим, как изменятся спектры образцов опалов с титанатом бария под влиянием внешних электрических полей. Чтобы не слишком загромождать работу, приведем только окончательные результаты, сведенные в Табл. 2

Табл. 2.

Влияние электрического поля на положение запрещенных зон в образцах ГФК

Сингония BaTiO_3	Напряженность внешнего поля E , кВ/м	Первая запрещенная зона	Вторая запрещенная зона
тетрагональная	1	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,8 ÷ 382,1) нм
	10	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,8 ÷ 382,1) нм
	100	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,7 ÷ 382,1) нм
	1 000	(608,3 ÷ 782,0) нм	(346,7 ÷ 382,1) нм
	10 000	(608,2 ÷ 780,7) нм	(346,3 ÷ 381,7) нм
	100 000	(607,1 ÷ 768,0) нм	(342,4 ÷ 377,7) нм
кубическая	1	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,8 ÷ 382,1) нм
	10	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,8 ÷ 382,1) нм
	100	(608,3 ÷ 782,1) нм	(346,7 ÷ 382,1) нм
	1 000	(608,1 ÷ 778,8) нм	(345,7 ÷ 381,1) нм
	10 000	(487,5 ÷ 589,7) нм	(294,3 ÷ 284,1) нм

На основе данных Табл. 2 можно утверждать, что в фотонном кристалле с титанатом бария, помещенном в сильные электрические поля, происходит изменение зонной структуры. Это проявляется, прежде всего, в сдвиге положения энергетических щелей зонной структуры

образцов в коротковолновую область с одновременным изменением протяженности самих запрещенных зон. Следовательно, направив на такой фотонный кристалл луч лазера, можно добиться требуемого положения энергетических щелей. Тем самым открываются возможности управления спектром пропускания фотонного кристалла, что позволяет использовать искусственные опалы в качестве управляемых оптических фильтров.

Необходимо отметить, что в реальных образцах электрооптический сдвиг отличается от рассчитанного. По-видимому, дело в том, что представленная теория описывает «чистые» электрооптические феномены, в то время как на практике существенную роль играет обратный пьезоэлектрический эффект, вызывающий электро- и магнитострикцию. При этом происходит дополнительное изменение эллипсоида показателя преломления, что усиливает влияние внешнего поля. К сожалению, анализ этих факторов придется оставить за рамками данной работы.

Заключение

Подводя итоги, можно констатировать, что при введении сегнетоэлектрика в поры опалового фотонного кристалла происходит значительная модификация спектра отражения полученного композитного материала, во-первых, за счет сдвига положений энергетических щелей в зонной структуре образцов и, во-вторых, вследствие расширения запрещенных зон (см. Рис. 3). Было проведено сопоставление предсказаний предложенной теории с данными спектрального анализа и установлено удовлетворительное согласие теории с экспериментом. На базе предложенной модели для изучаемых фотонных кристаллов определены: зонная структура образцов, дисперсионные зависимости показателя преломления, коэффициента отражения электромагнитного излучения от поверхности образцов, групповые скорости электромагнитных волн и эффективные массы соответствующих им квазичастиц.

В работе осуществлен расчет первых двух энергетических щелей в зонной структуре глобулярного фотонного кристалла, заполненного наночастицами сегнетоэлектрика. Была развита теория с учетом дисперсионных свойств как самой опаловой матрицы, так и остальных компонентов системы (вода, титанат бария). Предложенная модель позволила объяснить наблюдаемые особенности спектров отражения исследуемых образцов. Следует также отметить, что, по расчетам, вблизи краев запрещенной зоны должно наблюдаться замедление фотонов вплоть до полной остановки. Первые сведения об экспериментальном подтверждении данного феномена в микроволновой области были опубликованы в статье [25]. Это явление открывает перспективы для применения фотонных кристаллов в качестве оптических запоминающих устройств [26].

В заключение, необходимо упомянуть об уникальных возможностях, предоставляемых фотонными кристаллами для квантовой электроники и фотоники. На основе ГФК возможна реализация антиотражающих покрытий, оптических химических сенсоров, селективных источников узкополосного излучения и т.п. [27]. Большим практическим потенциалом обладают опалы, поры которых заполнены сегнетоэлектриком. В этом случае, воздействуя на кристалл внешними электромагнитными полями, возможна регулировка положения запрещенных фотонных зон в образце путем изменения интенсивности воздействия. Это позволяет создать регулируемый оптический вентиль, являющийся сердцем оптического компьютера [28]. Именно благодаря таким уникальным свойствам с фотонными кристаллами принято связывать возможные революционные события в технике оптической связи, физике лазеров и оптической компьютерной технологии.

Библиографический список

1. The Nobel Prize in Physics 2010. URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/ (дата обращения: 4.10.2011).
2. Дунин-Барковский Л. Синтетический опал – перспективный фотонный кристалл // ПерстТ. 2005. Т. 12. № 12. URL: http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/2005/5_12/perst.htm#E_5_12_5 (дата обращения: 4.10.2011).
3. Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Physical Review Letters. 1987. Vol. 58 (20). P. 2059–2062.
4. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Physical Review Letters. 1987. Vol. 58 (23). P. 2486–2489.
5. Bykov V. P. Spontaneous Emission in a Periodic Structure // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1972. Vol. 35. P. 269–273,
6. Visualization of stracking faults and their formation in colloidal photonic crystal films / E.Vekris [et al.] // Adv. Mater. 2008. Vol. 20 (6). P. 1110–1116.
7. Богомолов В.Н., Ганго С.Е., Курдюков Д.А. Термоэлектрические свойства регулярных матричных композитов на основе опалов с наноструктурированными полупроводниками, металлами и полуметаллами // Нанотехника. 2006. №1. С. 10-13.
8. В.С. Горелик, В.В. Грязнов, Н.И. Юрасов. Локальная спектроскопия поверхности магнитных фотонных кристаллов // Неорганические материалы. 2010. Т.46. №8. С.965-969.

-
9. Лазерная имплантация нитрита натрия в поры искусственного опала при воздействии импульсного излучения ультрафиолетового лазера на образцы искусственного опала / В.С. Горелик [и др.] // Краткие сообщения по физике. 2010. №3. С. 3–11.
 10. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 471 с.
 11. Laser implantation of sodium nitrite ferroelectric into pores of synthetic opal/ V.S. Gorelik [et al.] // Journal of Russian Laser Research. 2010. Vol. 31 (1). P. 80–91.
 12. OriginLab - Origin and Origin Pro - Data Analysis and Graphing Software. URL: <http://www.originlab.com/> (д а т а о б р а щ е н и я : 10.10.2011).
 13. Kronig R. de L., Penney W. G. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices // Proc. Roy. Soc. London. 1931. № 130A. P. 499.
 14. Филатов В.В., Горелик В.С. Закон дисперсии акустических волн в фононных кристаллах, заполненных диэлектриком или металлом // Краткие сообщения по физике. 2010. №2. С. 42–44.
 15. Ярив А. [Yariv A.], Юх П. [Yeh P.] Оптические волны в кристаллах: пер. с англ. М.: Мир, 1987. 616 с.
 16. Born M., Wolf E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 986 p.
 17. Bloch F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. // Z. Phys. 1928. №52. P. 555–600.
 18. Malitson I.H. Interspecimen Comparison of the Refractive index of Fused Silica // Journal of the Optical Society of America. 1965. Vol. 55 (10). P. 1205–1209.
 19. Тамм И. Е. Основы теории электричества: Учеб. пособие для вузов. 11-е изд., испр. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 616 с.
 20. Marvin J. Weber. Handbook of Optical Materials (Laser & Optical Science & Technology). Boca Raton-London-New York-Washington, D.C.: CRC Press, 2002. 536 p.
 21. Daimon M., Masumura A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region// Appl. Opt. 2007. № 46. P. 3811–3820.
 22. Fresnel M.A. Mémoire sur la diffraction de la lumière // Mémoires de l'Académie des Sciences. 1819. Vol. 5. P. 339 – 476.
 23. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
 24. Сонин А. С., Василевская А. С., Электрооптические кристаллы. М: Атомиздат, 1971. 326 с.
 25. Bose–Einstein condensation of photons in an optical microcavity/J. Klaers [et al.] // Nature. 2010. Vol. 468 (7323). P. 545–548.

-
26. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals / P.Lodahl [et al.]// Nature. 2004. Vol. 430 (7000). P.654.
27. Горелик В.С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 5. С. 409–432.
28. Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device / К. Asakawa [et al.] // New J. Phys. 2006. Vol. 8. P. 208.

Optical properties of globular photonic crystals based on ferroelectric-doped artificial opals

77-30569/325981

02, February 2012

Filatov V.V.

Bauman Moscow State Technical University

filatov-vladimir@yandex.ru

The method of introduction of ferroelectric nanoparticles into artificial opals' pores was proposed and implemented. The optical properties of original sample and ferroelectric-doped crystal were compared. The theory that can describe and predict the spectrum's observed features was developed. The electro-optical properties of composites were analyzed. The possibility of the nanosystem's secondary emission spectrum control was discussed.

Publications with keywords: [photonic crystal](#), [dispersion relation](#), [ferroelectricity](#), [electro-optic effect](#)

Publications with words: [photonic crystal](#), [dispersion relation](#), [ferroelectricity](#), [electro-optic effect](#)

Reference

1. The Nobel Prize in Physics 2010, <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010> Accessed 4.10.2011.
2. Dunin-Barkovskii L., Synthetic Opal - perspective photonic crystal, PersT 12 (12) (2005) <http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/2005/5_12/perst.htm#E_5_12_5> Accessed 4.10.2011.
3. Yablonovitch E., Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, Physical Review Letters 58 (20) (1987) 2059–2062.
4. John S., Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, Physical Review Letters 58 (23) (1987) 2486–2489.
5. Bykov V. P., Spontaneous Emission in a Periodic Structure, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics 35 (1972) 269–273.
6. E. Vekris, et al., Visualization of stracking faults and their formation in colloidal photonic crystal films, Adv. Mater. 20 (6) (2008) 1110–1116.
7. Bogomolov V.N., Gango S.E., Kurdiukov D.A., Thermoelectric properties of regular matrix composites based on opals with nanostructured semiconductors, metals and semimetals, Nanotekhnika 1 (2006) 10-13.
8. V.S. Gorelik, V.V. Griaznov, N.I. Iurasov, Local spectroscopy of the surface of magnetic photonic crystals, Neorganicheskie materialy 46 (8) (2010) 965-969.

-
9. V.S. Gorelik, et al., Laser implantation of sodium nitrite into pores of artificial opal during influence of pulse emission of ultraviolet laser on samples of artificial opal, *Kratkie soobshcheniia po fizike* 3 (2010) 3–11.
 10. Zheludev I.S., *Fundamentals of ferroelectricity*, Moscow, Atomizdat, 1973, 471 p.
 11. V.S. Gorelik, et al., Laser implantation of sodium nitrite ferroelectric into pores of synthetic opal, *Journal of Russian Laser Research* 31 (1) (2010) 80–91.
 12. OriginLab – Origin and Origin Pro – Data Analysis and Graphing Software, <<http://www.originlab.com/>> Accessed 10.10.2011.
 13. Kronig R. de L., Penney W. G., Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 130 (814) (1931) 499-513.
 14. Filatov V.V., Gorelik V.S., The dispersion law for of acoustic waves in a phononic crystal filled with a dielectric or metal, *Kratkie soobshcheniia po fizike* 2 (2010) 42–44.
 15. Yariv A., Yeh P., *Optical Waves in Crystals*, Moscow, Mir, 1987, 616 p.
 16. Born M., Wolf E., *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999, 986 p.
 17. Bloch F., About the quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Z. Phys.* 52 (1928) 555–600.
 18. Malitson I.H., Interspecimen Comparison of the Refractive index of Fused Silica, *Journal of the Optical Society of America* 55 (10) (1965) 1205–1209.
 19. Tamm I. E., *Fundamentals of the theory of electricity*, Moscow, FIZMATLIT, 2003, 616 p.
 20. Marvin J. Weber., *Handbook of Optical Materials (Laser & Optical Science & Technology)*, Boca Raton – London - New York - Washington, D.C., CRC Press, 2002, 536 p.
 21. Daimon M., Masumura A., Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, *Appl. Opt.* 46 (2007) 3811–3820.
 22. Fresnel M.A., Memory on the diffraction of light, *Memories of the Academy of Sciences*, 5 (1819) 339 – 476.
 23. Venevtsev Iu.N., Politova E.D., Ivanov S.A., *Ferroelectric and antiferroelectrics of barium titanate family*, Moscow, Khimiia, 1985, 256 p.
 24. Sonin A. S., Vasilevskaia A. S., *Electro-optical crystals*, Moscow, Atomizdat, 1971, 326 p.
 25. J. Klaers, et al., Bose–Einstein condensation of photons in an optical microcavity, *Nature* 468 (7323) (2010) 545–548.
 26. P. Lodahl, et al., Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals, *Nature* 430 (7000) (2004) 654-657.
 27. Gorelik V.S., Optics of globular photonic crystals, *Kvantovaia elektronika* 37 (5) (2007) 409–432.
 28. K. Asakawa, et al., Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device, *New J. Phys.* 8 (2006) 208.