

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ**  
**ИНСТИТУТ**  
*имени*  
*П.Н.Лебедева*



**Ф И А Н**

ПРЕПРИНТ

В.С.ГОРЕЛИК, Л.И.ЗЛОБИНА, П.П.СВЕРБИЛЬ,  
А.Б.ФАДЮШИН, А.В.ЧЕРВЯКОВ

**2**

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА  
В ТРЁХМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

**МОСКВА 2005**

## Аннотация

Анализируются оптические свойства трехмерных фотонных кристаллов, связанные с видом спектра отражения света от их поверхности (появлением в энергетическом спектре запрещенной зоны) и особенностями комбинационного рассеяния света. Исследуются идеализированные модели зонной энергетической структуры фотонных кристаллов. Получены выражения для групповой скорости фотонов, энергия которых находится вблизи запрещенной зоны. Обсуждаются результаты экспериментов по рассеянию света в фотонных кристаллах, созданных на основе искусственного опала, а также в плавленом кварце. Установлено, что в спектрах неупругого рассеяния света проявляются полосы, обусловленные размерными эффектами: присутствием нанокластеров в плавленом кварце и наноглобул, образующих решетку глобулярного фотонного кристалла. Предложено использовать фотонные кристаллы для создания чувствительных сенсоров органических и неорганических веществ с использованием современных методов спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 04-02-16237 и № 02-02-16221.

## 1. Введение.

В оптике давно используются упорядоченные структуры, период которых сравним с длиной волны электромагнитного излучения. Примерами таких структур являются дифракционные решётки, интерференционные фильтры и многослойные диэлектрические зеркала. Как известно из физики твёрдого тела, при наличии периодичности в структуре материальной среды в энергетическом спектре возникают так называемые энергетические зоны. В полупроводниковом кристалле оптические свойства материала тесно связаны с шириной запрещённой зоны ( $E_g$ ), величина которой равна энергетическому расстоянию между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. В кристаллическом твёрдом теле период решётки ( $d \sim 10^{-8}$  см) сравним с длиной волны де-Бройля для электрона; при этом спектр разрешенных и запрещенных зон обусловлен значениями возможных энергетических состояний электронов и дырок.

Наличие периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны, приводит к формированию соответствующих разрешённых и запрещённых зон для фотонов. Представление о фотонных зонах в конденсированной среде было введено с 1987 г. [1]. Искусственные структуры с периодом, близким к длине волны электромагнитного излучения, были названы «фотонными кристаллами» [2, 3].

Фактически упомянутые выше оптические устройства (дифракционные решётки, интерференционные фильтры, многослойные диэлектрические зеркала) являются примерами одномерных фотонных кристаллов.

В 1991 году [4] впервые был изготовлен трехмерный фотонный кристалл путем сверления миллиметровых отверстий в материале с высоким показателем преломления. В этом искусственном

кристалле, названном «яблоновитом», реализовывалась фотонная запрещённая зона в миллиметровой области спектра.

На основе фотонных кристаллов были созданы новые оптические устройства: высокодобротные резонаторы, спектральные фильтры, селективные зеркала и т.д. [5,6].

В данной работе анализируются общие оптические свойства фотонных кристаллов и исследуются особенности комбинационного рассеяния света и его аналогов в такого вида структурах. В частности, рассматриваются свойства гетерогенных фотонных кристаллов, в поры которых введены вещества, характеристики которых влияют на вид энергетических зон фотонного кристалла.

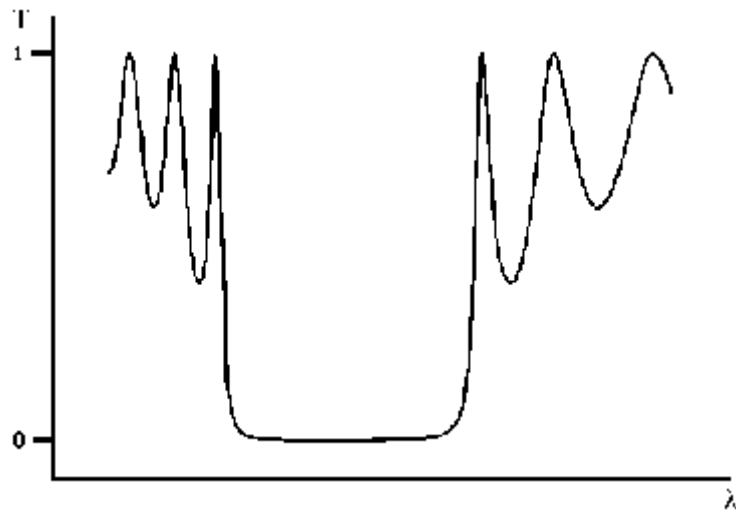
## **2. Одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы.**

Характерным свойством фотонного кристалла является наличие периодичности для величины диэлектрической проницаемости (показателя преломления). Такая периодичность может быть реализована для одного, двух или трёх измерений. Соответственно возникающие в этом случае структуры классифицируются как одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы.

В частности, одномерные периодические структуры, носящие название брэгговских [7], используются в лазерной технике для создания зеркал с коэффициентом отражения, близким к единице (см. Рис. 1).

В настоящее время созданы двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы с запрещёнными зонами в видимой и инфракрасной областях спектра.

Двумерная фотонная структура представляет собой объёмную диэлектрическую среду, в которой периодическим образом расположены цилиндры с другим показателем преломления. Такая структура обычно реализуется в виде стеклянной матрицы,



*Рис. 1. Зависимость пропускания одномерной фотонной структуры от длины волны падающего излучения [8]. По вертикальной оси – пропускание  $T$ , по горизонтальной оси - длина волны  $\lambda$ .*

в которой расположены ряды сквозных воздушных отверстий диаметром 200-500 нм на расстоянии 1-2 мкм друг от друга. При этом каждый следующий ряд сдвинут относительно предыдущего таким образом, что вид сверху образует структуру типа «пчелиных сот». Структура такого типа называется также наноканальной пластиной; технология изготовления таких структур разработана в ряде зарубежных научных центров [9].

Трёхмерный фотонный кристалл, в частности, можно моделировать поленницей дров – удлинённых параллелепипедов, периодически уложенных друг на друга. Такая искусственная структура имеет запрещённую зону для всех направлений волнового вектора, т.е. существует область длин волн, для которых структура является полностью отражающей при любом угле падения. Трёхмерные фотонные кристаллы для оптического диапазона, построенные из параллелепипедов, до настоящего времени не известны.

Другим примером трёхмерного фотонного кристалла может быть глобулярная структура, состоящая из периодически

расположенных в пространстве шаров с диаметром, сравнимым с длиной волны излучения видимого диапазона.

Ранее исследования фотонных кристаллов в оптическом диапазоне велись лишь для одномерных и двумерных структур. Это объяснялось трудностями, связанными с получением трёхмерных сверхрешёток, период которых близок к длинам волн оптического диапазона ( $d \sim 1$  мкм).

### **3. Глобулярные фотонные кристаллы.**

Одним из примеров глобулярного фотонного кристалла является известный минерал – опал. Структура природного опала представляет собой кубическую гранецентрированную решётку, образованную близкими по диаметру сферами кремнезёма, размеры которых обычно находятся в диапазоне от 200 до 600 нм [10, 11]. Регулярная упаковка этих сфер образует трёхмерную сверхрешётку, а вся система в целом – трёхмерный фотонный кристалл. Такие упаковки содержат структурные пустоты (тетраэдрического и октаэдрического типов) размером 60 – 200 нм, которые в природных опалах заполнены водой и другими компонентами.

В 90-е годы XX столетия были разработаны методы получения синтетических опалов [2, 10, 11]. В синтетических опалах диаметры шаров (глобул) кремнезёма могут варьироваться в диапазоне 100-1000 нм. На долю пустот может приходиться до 26 % полного объёма (при точечном контакте между шарами аморфного  $\text{SiO}_2$ ). Размеры пустот (пор) составляют несколько сотен нанометров, а размеры каналов, связывающих поры, - десятки нанометров [12].

В работе [13] были рассмотрены оптические свойства опала с внедрённым в его пустоты веществом с высоким показателем преломления. В этом случае реализуется существенное увеличение оптического контраста между матрицей и наполнителем (отношения

показателей преломления наполнителя и аморфного  $\text{SiO}_2$ ). Как показано в этой работе, при вариации степени заполнения пор можно в широких пределах изменять среднее значение диэлектрической проницаемости композита. За счёт этого при неизменном размере шаров  $\text{SiO}_2$  можно перестраивать фотонную запрещённую зону практически во всём видимом (опал–GaN) и ближнем ИК (опал-Si) диапазонах. В качестве наполнителей в глобулярных фотонных кристаллах могут быть использованы полупроводниковые материалы, обладающие высоким показателем преломления – Si ( $n \approx 3,5$ ) и GaN ( $n \approx 2,3$ ) и др. Развитая технология внедрения этих материалов в пористые структуры позволяет в широких пределах варьировать степень заполнения пор опала полупроводником [14].

Таким образом, в опаловидной структуре может быть создана трёхмерная сверхрешётка из частиц материала заполнения (размер кластеров может варьироваться от 10 до 180 нм). При заполнении пор кристалла различными материалами возможно образование фрактальных структур, для которых поры заполняются частично.

Ещё большее увеличение оптического контраста может быть достигнуто при инвертировании структуры композитного материала. Под инвертированием структуры понимается вытравливание из исходного композита опал-наполнитель каркаса аморфного  $\text{SiO}_2$ . В результате образуется трёхмерная решётка, занимающая до 26 % объёма и находящаяся в регулярной матрице из полых шаров, занимающих не менее 74 % объёма.

#### **4. Упругое рассеяние и отражение света в глобулярных фотонных кристаллах.**

При представлении твёрдого тела в виде бесконечного идеального кристалла и рассмотрении движения частицы в поле

периодического потенциала кристаллической решётки возможно использование теории образования энергетических зон в периодических структурах, известной в физике твёрдого тела. Согласно этой теории, если имеет место соотношение:  $d = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$ , где  $d$  – период решётки, а  $\lambda$  – длина волны де-Бройля, то соответствующая волна в результате взаимодействия с кристаллической решёткой зеркально отражается от кристаллической плоскости. Интерференция прямой и обратной волн приводит к образованию стоячей волны. При этом распространение частиц с энергиями, удовлетворяющими условию Брэгга, в идеальном кристалле оказывается невозможным. В этих участках спектра образуются энергетические разрывы – запрещённые зоны. Волновой механизм образования запрещённых зон является общим для всех квантовых частиц.

В реальных кристаллах возможно существование различных фаз – областей с разными постоянными решётки. У искусственных глобулярных фотонных кристаллов, выращиваемых на основе природных соединений, также возможно существование сразу нескольких фаз. Анализ строения таких кристаллов следует начинать с рассмотрения более простого случая – однофазного фотонного кристалла, так как каждая фаза независимо взаимодействует с фотонами определённых длин волн.

На Рис. 2 приведена микрофотография трёхмерного глобулярного фотонного кристалла. В узлах решётки такого кристалла находятся одинаковые сферические диэлектрические частицы одинаковых размеров. Такой кристалл характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$  вне шаров и  $\epsilon_2$  внутри них. Вследствие периодичности фотонного кристалла собственные электромагнитные состояния в нём являются блоховскими волнами, для описания которых применимы известные понятия –



квазиимпульс, закон дисперсии, обратное пространство, зоны Бриллюэна и т.д.

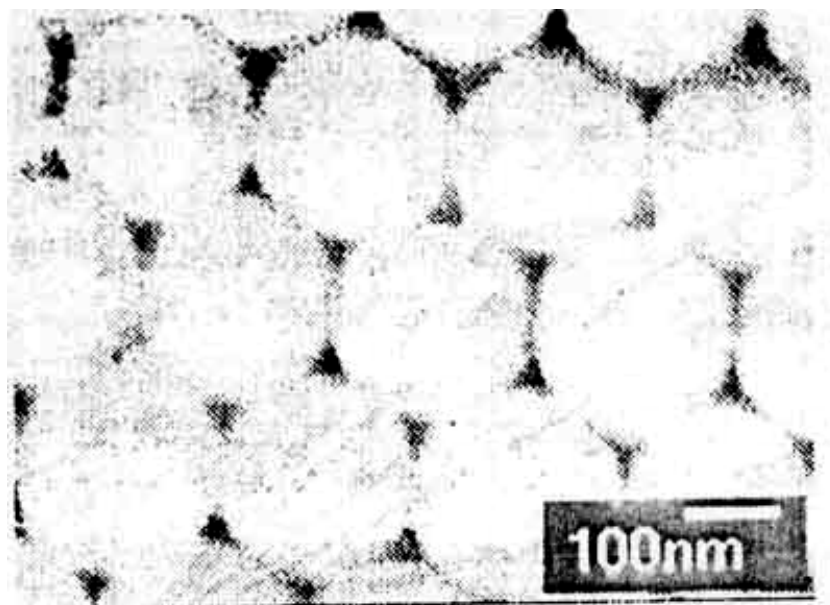


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение синтетического опала с диаметром шаров 204 нм [15].

Основываясь на общей теории распространения света в сверхрешётках [16], рассмотрим решения уравнений Максвелла для диэлектрической среды без свободных зарядов и токов, моделирующей фотонный кристалл. Система уравнений Максвелла в этом случае имеет вид:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{cases} \quad (1)$$

где  $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$ ;  $\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}$ ;  $\sqrt{(\varepsilon_0 \mu_0)^{-1}} = c$ .

Из (1) получаем следующее соотношение:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2)$$

Применяя операцию “rot” к выражению (2), с учётом (1) получаем:

$$\nabla \times (\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla \times \mathbf{H})) = -\frac{\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{H}. \quad (3)$$

Отсюда для монохроматических волн имеем:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = -\omega^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

Для  $\mu=1$ , имеет место

$$\nabla \times (\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \times \mathbf{H}) = \left( \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{H}. \quad (5)$$

Так как величина  $\varepsilon(\mathbf{r})$  в рассматриваемом случае вещественна, то уравнение (5) является задачей на нахождение собственных значений величины  $\omega^2/c^2$  эрмитова оператора  $\hat{A} = \nabla \times (\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}))$  в уравнении

$$\hat{A} \mathbf{H} = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}. \quad (6)$$

Рассмотрим одномерный фотонный кристалл с периодом структуры  $d=a+b$ , где  $a$  и  $b$  - размеры участков, имеющих диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно. Известно, что собственные функции уравнения (6) в периодической среде имеют блоховский вид:

$$\varphi = e^{ikx} u(x), \quad (7)$$

где  $x$  – координата,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор.

Собственные функции оператора  $\hat{A}$  определяются, исходя из их вида (7) и граничных условий, определённых функцией

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \varepsilon_1, nd \leq x < a + nd \\ \varepsilon_2, a + nd \leq x < (n+1)d \end{cases}, \quad (8)$$

где  $n$  – целое число. Собственные функции в областях с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  будут иметь, соответственно, вид

$$\begin{aligned}\varphi_1(x) &= Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \\ \varphi_2(x) &= Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x},\end{aligned}\tag{9}$$

где A, B, C, D – коэффициенты.

Так как на границах зон с различной диэлектрической проницаемостью должны быть непрерывны как собственные функции, так и их производные, то можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} A + B = e^{-iQd} (Ce^{ik_2d} + De^{-ik_2d}) \\ k_1(A - B) = k_2e^{-iQd} (Ce^{ik_2d} - De^{-ik_2d}) \\ Ae^{ik_1a} + Be^{-ik_1a} = Ae^{ik_2a} + Be^{-ik_2a} \\ k_1(Ae^{ik_1a} - Be^{-ik_1a}) = k_2(Ae^{ik_2a} - Be^{-ik_2a}) \end{cases}.\tag{10}$$

В матричной форме эта система уравнений относительно A, B, C и D может быть записана в виде:

$$M(k_1, k_2, k)V = 0,\tag{11}$$

$$\text{где } M(k_1, k_2, k) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -e^{id(k_2-Q)} & -e^{-id(k_2+Q)} \\ k_1 & -k_1 & -k_2e^{id(k_2-Q)} & k_2e^{-id(k_2+Q)} \\ e^{ik_1a} & e^{-ik_1a} & -e^{ik_2a} & -e^{-ik_2a} \\ k_1e^{ik_1a} & -k_1e^{-ik_1a} & -k_2e^{ik_2a} & k_2e^{-ik_2a} \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}.$$

Эта система уравнений имеет ненулевое решение, если  $\det M=0$ .

Раскрывая определитель, можно получить в неявном виде закон дисперсии  $\omega(Q)$ :

$$\cos(k_1a)\cos(k_2b) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}} \sin(k_1a)\sin(k_2b) = \cos(Qd),\tag{12}$$

где  $k_i = \sqrt{\varepsilon_i} \frac{\omega}{c}$ , а Q – волновой вектор. Так как  $|\cos Qd| \leq 1$ , в спектре

возникают запрещённые зоны, то есть значения  $k_i$ , для которых

$\left| \cos(k_1a)\cos(k_2b) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}} \sin(k_1a)\sin(k_2b) \right| > 1$ . В этих зонах распространение

излучения в кристалле оказывается невозможным.

В работе [17] было предложено для анализа зон глобулярного фотонного кристалла использовать модель двухатомной кристаллической цепочки, в которой колеблющиеся частицы имеют, в общем случае, разные массы. В такой модели роль атомов играют электроны, расположенные в центре шаров и на границах между шарами (Рис. 3).

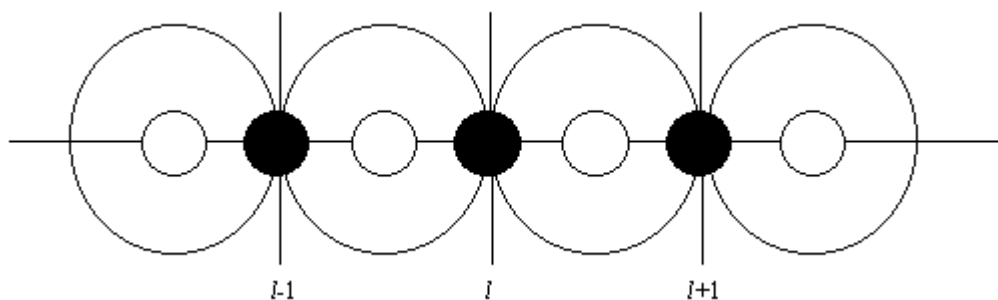


Рис. 3. Схематическое изображение модели фотонного кристалла как двухатомной кристаллической цепочки.

Уравнения движения в этом случае записываются в виде:

$$\begin{cases} m\ddot{u}(l) = -\gamma[u(l) - v(l-1)] - \gamma[u(l) - v(l)] \\ m\ddot{v}(l) = -\gamma[v(l) - u(l)] - \gamma[v(l) - u(l+1)] \end{cases} \quad (13)$$

где  $u(l)$  и  $v(l)$  – соответствующие смещения частиц от положений равновесия, а  $\gamma$  – коэффициент упругости,  $l$  – номер ячейки ( $l=0,1,2,\dots$ ). Так как решение должно иметь вид плоской монохроматической волны ( $u(l) = ue^{i(kla - \omega t)}$ ,  $v(l) = ve^{i(kla - \omega t)}$ ), то подставляя выражение, имеющее такой вид, в систему уравнений движения (13), получаем закон дисперсии для акустической и оптической ветвей, хорошо известный в динамике кристаллических цепочек:

$$\begin{aligned} \omega_-^2 &= \frac{2\gamma}{m} - \frac{2\gamma}{m} \cos \frac{kd}{2} \\ \omega_+^2 &= \frac{2\gamma}{m} + \frac{2\gamma}{m} \cos \frac{kd}{2} \end{aligned} \quad (14)$$

Щель между ветвями на границе зоны Бриллюэна ( $k = \frac{\pi}{d}$ ) возникает при условии  $m_1 \neq m_2$  (то есть, при  $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ ). Вблизи центра зоны Бриллюэна, принимая во внимание малость волнового вектора  $k$ , закон дисперсии (14) можно представить в виде:

$$\begin{aligned}\omega_-^2 &= 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{kd}{2} \cong s^2 k^2 \\ \omega_+^2 &= \omega_0^2 - 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{kd}{2} \cong \omega_0^2 - s^2 k^2,\end{aligned}\tag{15}$$

где  $\omega_0 = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} = 2\sqrt{2} \frac{s}{a}$ , а  $s = a\sqrt{\frac{\gamma}{2m}}$  - скорость распространения электромагнитной волны в кристалле.

Выражения для групповой скорости  $v = \frac{d\omega}{dk}$  электромагнитной волны для нижней ( $\omega_-$ ) и верхней ( $\omega_+$ ) ветвей соответственно имеют вид:

$$\begin{aligned}v_- &= \frac{d\omega_-}{dk} = -\frac{sd \cdot \sin kd}{a\sqrt{1 - \cos \frac{kd}{2}}} \\ v_+ &= \frac{d\omega_+}{dk} = \frac{sd \cdot \sin kd}{a\sqrt{1 + \cos \frac{kd}{2}}}\end{aligned}\tag{16}$$

Вблизи запрещённой зоны  $k \rightarrow \pi/d$ , при этом  $v_{\pm} = d\omega_{\pm}/dk \rightarrow 0$ . Аналогичная ситуация имеет место и при  $k \rightarrow 0$  для верхней ветви ( $\omega_+ \rightarrow 0$ ). Уменьшение групповой скорости (в пределе – до нуля) повышает вероятность взаимодействия излучения с веществом, так как увеличивается время, в течение которого это взаимодействие происходит. Интенсивность комбинационного рассеяния может быть вычислена по формуле  $\frac{\Gamma}{I} \cong \frac{c}{n \cdot v}$ . Здесь  $c$  – скорость света;  $n$  – показатель преломления материала; образующего фотонный

кристалл;  $I$ ,  $I'$  – интенсивности комбинационного рассеяния в однородном материале и в фотонном кристалле соответственно. Таким образом, если использовать фотонный кристалл в спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света в качестве матрицы, заполненной исследуемым веществом, то для возбуждающего излучения с частотой, близкой к частотам запрещённой зоны кристалла, будет наблюдаться увеличение коэффициента преобразования возбуждающего излучения в рассеянное. Такое использование фотонного кристалла открывает возможности для увеличения контраста КР в наблюдаемом спектре за счёт уменьшения мощности прошедшего сквозь образец возбуждающего излучения и увеличения мощности рассеянного излучения. Это, в свою очередь, позволит снизить мощность источника возбуждающего излучения без ухудшения качества получаемых спектров. Для точной настройки на частоту, соответствующую запрещённой зоне фотонного кристалла, заполненного исследуемым веществом, в качестве источника возбуждающего излучения предлагается использовать, например, полупроводниковый лазер.

Проиллюстрируем образование фотонной зонной структуры в выделенном направлении внутри кристалла для фотонных кристаллов со структурой, изображённой на Рис. 2. Обратимся к графику на Рис. 4, который был построен в приближении почти свободных фотонов. В этом приближении рассматриваются свободные фотоны в квазиоднородной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Закон дисперсии в этой среде показан на Рис. 4 точечной прямой линией и определяется формулой

$$\omega(Q) = \frac{cQ}{\epsilon^{1/2}}, \quad (17)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме и  $\omega(Q)=\omega(-Q)$ . Введение модуляции диэлектрической проницаемости с периодом  $d$  приводит к появлению зоны Бриллюэна размером  $\pi/d$ . На краях зоны Бриллюэна закон дисперсии фотонов отклоняется от (14), как показано на Рис. 4.

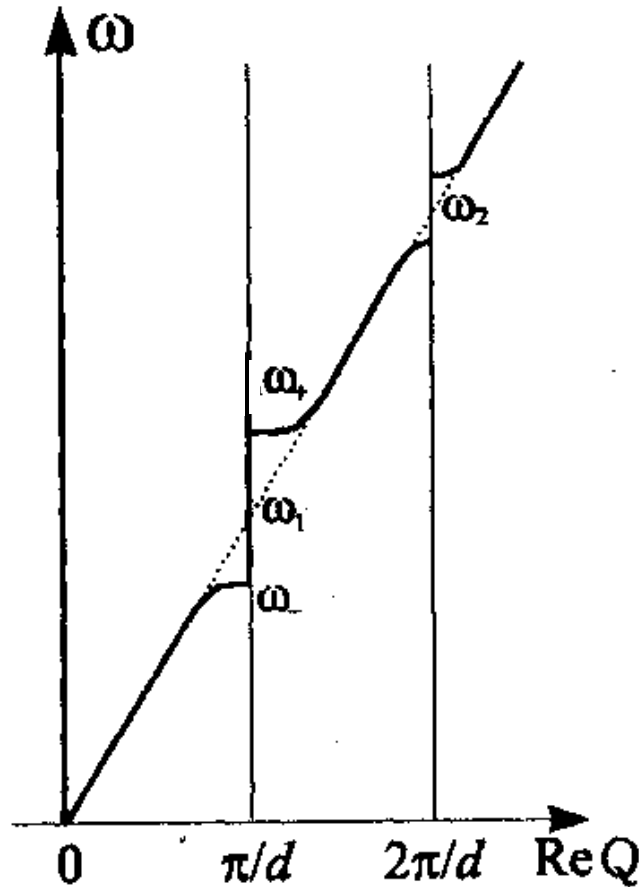


Рис. 4. Дисперсия электромагнитных волн в фотонном кристалле.

График на Рис. 4 мало отличается от диаграммы, описывающей возникновение запрещённых зон в приближении почти свободных электронов. Следует отметить, что закон дисперсии блоховских фотонов имеет отличия от соответствующего закона для электронов. Во-первых, закон дисперсии свободных фотонов (17) имеет линейный вид, в отличие от параболического закона дисперсии свободных электронов. Во-вторых, зона Бриллюэна ( $\pi/d$ ) фотонов в фотонном кристалле существенно меньше зоны Бриллюэна электронов в полупроводниках, так как период фотонного кристалла

$d$  более чем в  $10^3$  раз превышает постоянную решётки полупроводника.

Нетрудно определить характерные точки дисперсионной кривой блоховских электромагнитных волн, показанной на Рис. 4. В длинноволновом пределе, т.е. при  $d \ll Q^{-1}c/\omega$ , длина волны света  $\lambda$  ( $\lambda \approx c/\omega$ ) существенно больше, чем характерный размер модуляции диэлектрической проницаемости. Для предельно длинных электромагнитных волн в бесконечном фотонном кристалле справедлив закон дисперсии (17) с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = \varepsilon_1 f + \varepsilon_2(1 - f)$ , где  $f$  - относительная доля объёма, занимаемого средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . В приближении почти свободных фотонов, когда разность  $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$  мала, выражение (7) можно экстраполировать в область длин волн, где  $Qd \approx 1$ . Тогда частота фотонов  $\omega_1 = \frac{\pi c}{d\varepsilon^{1/2}}$ , соответствующая центру первой запрещённой энергетической зоны, получается из закона дисперсии (17) при значении  $Q_1 = \pi/d$ , соответствующем краю главной зоны Бриллюэна (Рис. 4). При этом для длины волны света в кристалле получаем выражение  $\lambda(\omega_1) = \frac{2\pi}{Q_1} = 2d$ . Это и есть условие брэгговского отражения фотонов на решётке с периодом  $d$ . Из Рис. 4 видно, что на краях других зон Бриллюэна  $Q_n = n\pi/d$ , где  $n$  - номер зоны Бриллюэна, также образуются запрещённые зоны спектра с центральными частотами  $\omega_n = n\pi c/d\varepsilon^{1/2}$ . Запрещённую зону для выделенного направления в кристалле, которое можно задать вектором обратной решётки  $\mathbf{b}$ , в оптике обычно называют стоп-зоной (stop-band). Очевидно, что стоп-зоны отсутствуют при  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ , а их ширина растёт с увеличением разности  $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$ . Наличие стоп-зон является необходимым, но не достаточным условием существования полной запрещённой зоны. Последняя возникает, когда стоп-зоны



для всех направлений в кристалле перекрываются; при этом ширина запрещённой зоны равна ширине области перекрытия всех стоп-зон.

## **5. Эксперименты по неупругому рассеянию света в фотонных кристаллах.**

В каждой глобуле фотонного кристалла возникают стоячие волны; в простейшем случае частота резонаторной моды находится по формуле  $\omega = s \frac{\pi}{L}$ , где  $L=d$  – диаметр глобулы, а  $s$  – скорость звука внутри глобулы (сферической частицы кремнезёма). Резонаторные моды в глобулярных структурах фотонного кристалла приводят к новому виду неупругого рассеяния света - нанорезонаторному рассеянию.

### **5.1. Нанорезонаторное рассеяние света в низкочастотной области.**

Возбуждение собственных акустических колебаний в наночастицах, в том числе, и образующих фотонные кристаллы, изучалось ранее несколькими группами [15, 18 - 27].

В работе [15] были получены спектры такого вида рассеяния в искусственном опале при возбуждении излучением лазера на длине волны 514,5 нм в оптической схеме обратного рассеяния на 180°. Для измерений были использованы синтетические опалы с диаметром шаров 204, 237, 284 и 340 нм. Типичный спектр нанорезонаторного рассеяния, полученный в этих экспериментах, приведён на Рис. 5.

На этом рисунке видны шесть хорошо разрешаемых пиков рассеяния на частотах резонаторных мод в диапазоне 7-27 ГГц. Было отмечено также, что положение и относительная интенсивность этих пиков не зависят от поляризации и угла падения возбуждающего излучения. Кроме того, параметры пиков рассеяния не изменяются при вращении образцов вокруг нормали к их поверхности в точке падения возбуждающего излучения. Благодаря тому, что диаметры

шаров в кристалле опала одинаковы с высокой точностью (3%), пики в спектре рассеяния хорошо разрешаются.

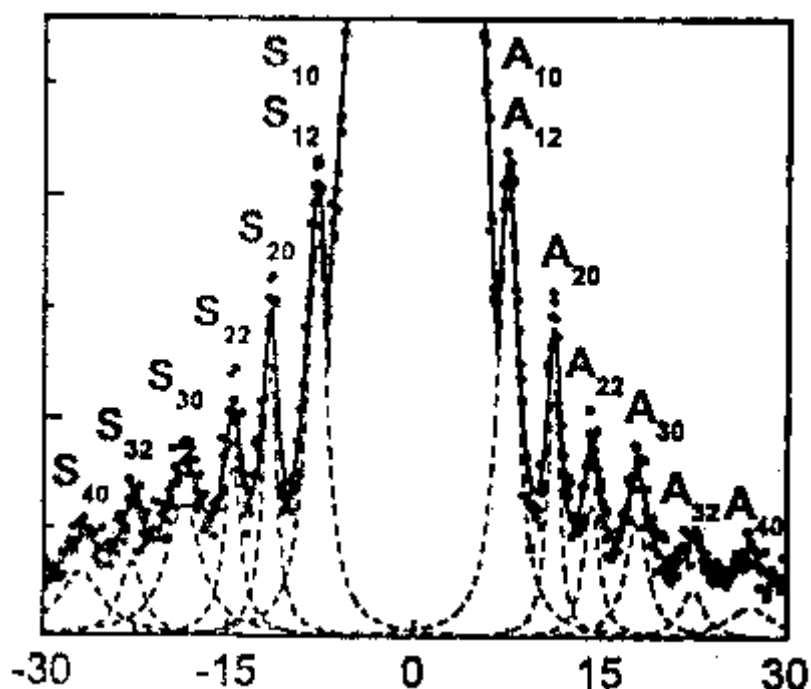


Рис. 5. Спектр нанорезонаторного рассеяния света в синтетическом опале [15]. По вертикали отложена интенсивность в условных единицах, по горизонтали - сдвиг частоты в ГГц.

Анализ результатов экспериментов проводился с использованием теории акустических мод в однородном упругом шаре со свободной поверхностью. Основные положения этой теории были сформулированы Лэмбом [28]. Им было предсказано существование двух видов мод, характеризуемых значениями (квантовыми числами)  $l$  и  $n$ .

Введем безразмерные величины, характеризующие эти моды:

$$\xi_{nl} = \frac{\pi v_{nl} D}{V_L}, \quad \eta_{nl} = \frac{\pi v_{nl} D}{V_T}, \quad (18)$$

где  $v_{nl}$  – частота акустической моды,  $D$  – диаметр шара,  $V_L$  и  $V_T$  – продольная и поперечная скорости звука в материале шара соответственно.

Уравнение для собственных значений, соответствующих акустическим модам, возбуждаемым в шаре при рассеянии света, выглядит следующим образом [29, 30]:

$$2 \left[ \eta^2 + (l-1)(l+2) \left( \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l+1) \right) \right] \frac{\xi j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + (l-1)(2l+1)\eta^2 + [\eta^2 - 2l(l-1)(l+2)] \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} = 0, \quad (19)$$

где  $\eta$  и  $\xi$  – собственные значения, а  $j_l(\eta)$  – сферическая функция Бесселя первого рода.

Полученные экспериментальные результаты были использованы для определения значений скоростей распространения звука в глобулах, образующих кристалл. Такими значениями, наиболее точно описывающими полученный спектр, оказались  $V_L=5279$  м/с и  $V_T=3344$  м/с, что хорошо согласуется с известными значениями для плавленого кварца.

Так как эксперименты проводились с использованием кристаллов, составленных из шаров разных размеров, то оказалось возможным экспериментально проверить вид зависимости частоты акустических мод от диаметра шаров. Как известно из акустики, резонансные частоты для шара обратно пропорциональны его диаметру  $D$ . Экспериментальные значения хорошо описываются формулой вида

$$v_{nl} = \frac{v_0(n,l)}{D}, \quad (20)$$

где  $v_0(n,l)$  – некоторая функция, зависящая от чисел  $n$  и  $l$ , что проиллюстрировано экспериментальным графиком на Рис. 6.

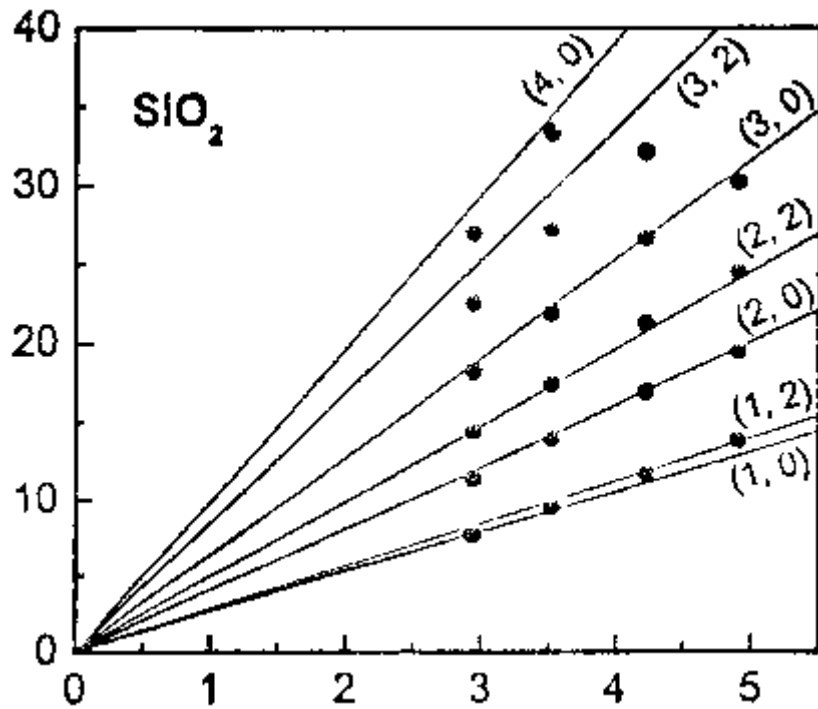


Рис. 6. Зависимость частот пиков нанорезонаторного рассеяния от диаметра глобулы [15] для разных акустических мод (в скобках указаны пары соответствующих квантовых чисел  $n, l$ ). По вертикали отложены частоты в ГГц, по горизонтали – обратный диаметр глобулы в  $10^6 \text{ м}^{-1}$ .

Правила отбора, полученные Дювалем [31], разрешают наблюдать в экспериментах по рассеянию света лишь сферические моды, для которых  $l=0$  или 2. Кроме того, моды с  $l=0$  должны порождать только поляризованное рассеянное излучение, а моды с  $l=2$  – как поляризованное, так и неполяризованное. Таким образом, моды  $(n, 0)$  не должны были наблюдаться при некоторых поляризациях. Следует отметить, что экспериментально обнаруженная независимость спектров от поляризации противоречит теоретическим предсказаниям Дюваля.

## 5.2. Нанорезонаторное рассеяние в плавленом кварце.

Известно, что в плавленом кварце присутствует квазикристаллическая структура, образованная кластерами с характерными размерами в несколько нанометров. Форма таких

кластеров близка к сферической. Таким образом, плавленный кварц в некотором смысле может рассматриваться, как наноглобулярный фотонный кристалл с характерным периодом решётки несколько нанометров.

Характерные размеры глобул, из которых формируется плавленный кварц, позволяют наблюдать на них нанорезонаторное рассеяние света на резонансных модах нанокластеров. Для проверки такой возможности был поставлен эксперимент, в котором на плоскопараллельную пластину плавленного кварца направлялось излучение аргонового лазера и наблюдался спектр рассеяния в 90-градусной конфигурации для различных поляризаций излучения. Полученные в результате эксперимента спектры комбинационного рассеяния показаны на Рис. 7. Положение пика комбинационного рассеяния, возникающего из-за наличия у плавленного кварца глобулярной структуры, на рисунке отмечено стрелкой.

Исходя из экспериментального значения частоты бозонного пика ( $\nu_B = 60 \text{ см}^{-1}$ ) в плавленном кварце (показано стрелкой на Рис. 7) и скорости звука для продольных волн в нём, можно оценить размер нанокластеров в плавленном кварце по формуле  $D = \frac{V_L}{2c\nu_B}$ .

Получаемый таким образом размер нанокластера составляет около 2 нм.

Дальнейшее усложнение структуры исследуемого вещества возникает при рассмотрении фотонного кристалла, построенного из глобул  $\text{SiO}_2$ , то есть на основе искусственного или естественного опала. При этом на глобулярную структуру фотонного кристалла накладывается структура аморфного кварца, состоящего из наноглобул. Таким образом, глобулы фотонного кристалла, имеющие размер в сотни нанометров, оказываются сложенными из

наноглобул, образующихся в аморфном кварце, и имеющих размеры в единицы нанометров.

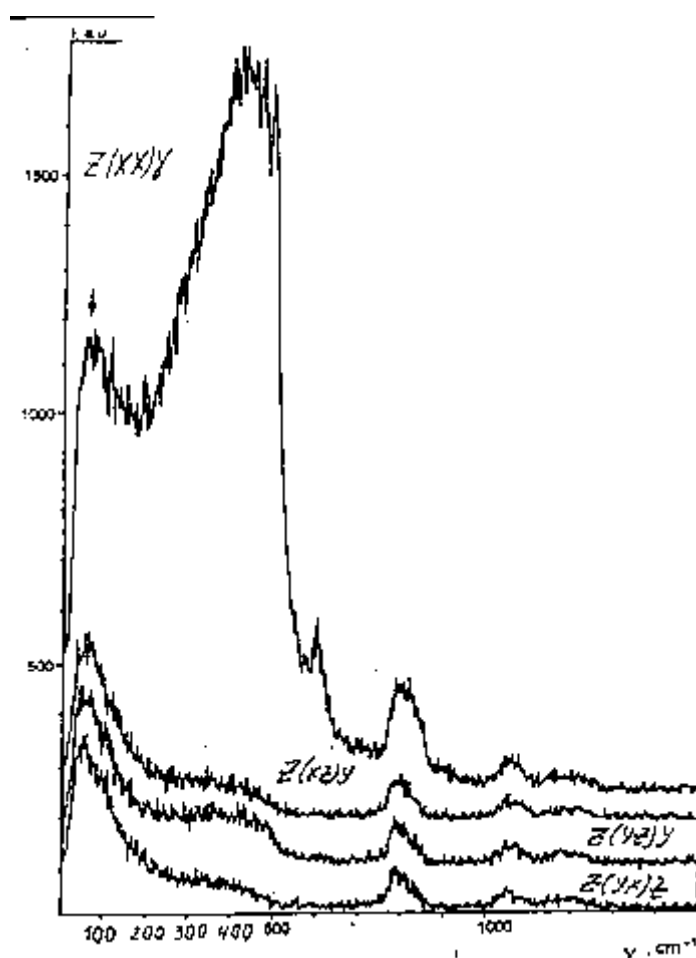


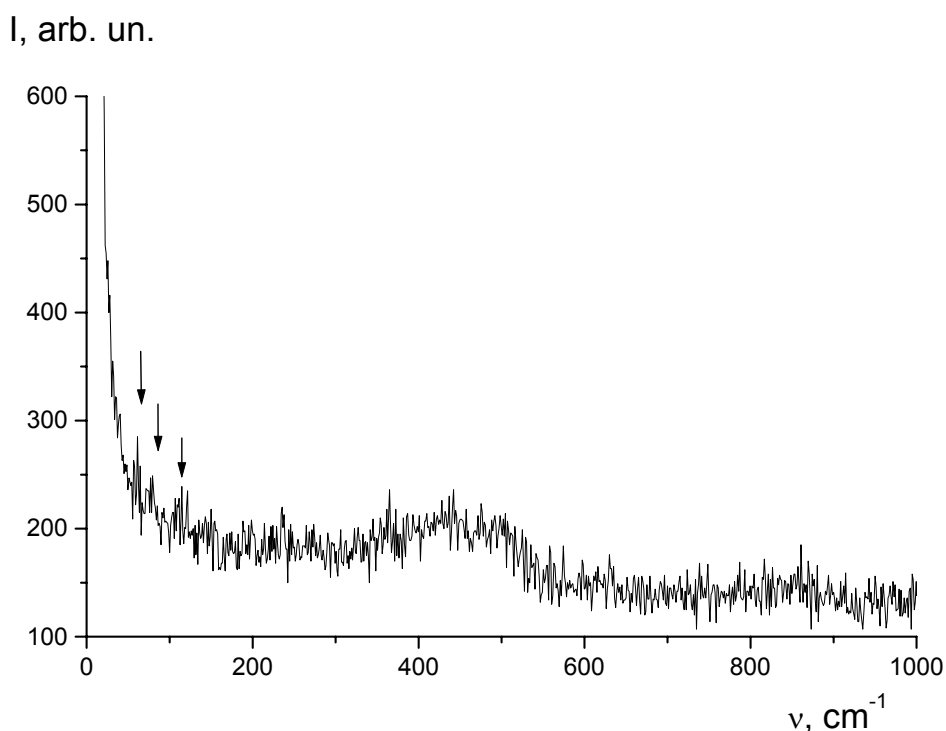
Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния в плавленом кварце. По горизонтали – частота рассеянного излучения в  $\text{см}^{-1}$ , по вертикали – его интенсивность в условных единицах. Около графиков отмечены ориентации поляризатора и анализатора.

Следовательно, в спектрах неупругого рассеяния света в фотонном кристалле должны наблюдаться пики, обусловленные не только наноглобулами опала, но и нанокластерами аморфного кварца.

Нами были проведены эксперименты по анализу спектров неупругого света в искусственных опалах. В этих экспериментах на

поверхность опала кристалла направлялось излучение лазера и наблюдался спектр отражённого излучения.

Наблюдавшийся в этом эксперименте спектр показан на Рис. 8. Стрелками показаны пики, которые могут быть объяснены нанорезонаторным рассеянием света в нанокластерах искусственного опала.



*Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния в фотонном кристалле из глобул  $\text{SiO}_2$ . По горизонтали – частота рассеянного излучения в  $\text{см}^{-1}$ , по вертикали – его интенсивность в условных единицах.*

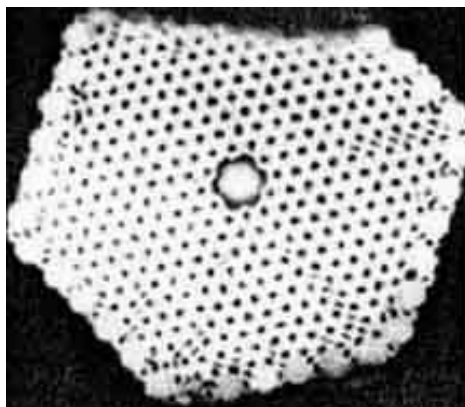
## **6. Возможные применения фотонных кристаллов в спектроскопии комбинационного рассеяния света.**

Фотонные кристаллы представляют собой новый объект оптики, который может быть использован для решения задач микроминиатюризации оптических элементов, включая лазеры, и открывает качественно новые возможности управления световыми потоками благодаря наличию запрещённой зоны в плотности электромагнитных состояний. Такие возможности уже были

экспериментально продемонстрированы в микроволновой области. Кроме того, теория предсказывает существование фотонных кристаллов, характеризующимся присутствием запрещённых зон в инфракрасном и видимом диапазонах спектра.

Как показывают расчёты и эксперимент [33], линейный дефект в фотонном кристалле создаёт волновод, который, в отличие от волоконного или планарного, может изгибаться практически под любым углом со 100%-ным пропусканием.

В последнее время привлекают большое внимание микроструктурированные дырчатые волоконные световоды. Такие световоды представляют собой двумерные фотонные кристаллы, в центральной области которых имеется цилиндрический канал – (Рис. 9).



*Рис. 9. Поперечное сечение фотонно-кристаллического световода с воздушным ядром [34].*

Центральный канал дырчатой микроструктуры может быть заполнен диэлектриком (жидкостью или газом). В этом случае происходит удержание излучения в центральном канале за счёт того, что оболочка оптического волокна образует фотонно-кристаллическую структуру с запрещённой зоной. При этом распространяющееся по центральному каналу волокна излучение с частотой, соответствующей запрещённой зоне оболочки, не может



покинуть этот канал. Фотонно-кристаллические волокна менее чувствительны к изгибам и кручению. Заполнив ядро оболочки веществом (жидкостью), мы можем получить кювету для спектроскопии комбинационного рассеяния света, в которой вероятность взаимодействия возбуждающего излучения с веществом должна быть очень велика за счёт большой длины взаимодействия света с веществом и высокой плотности излучения в центральном канале.

## **7. Выводы.**

Таким образом, в данной работе проанализированы особенности спектров комбинационного рассеяния света в глобулярных фотонных кристаллах – опалах. Показано, что в таких кристаллах обнаруживается нанорезонаторное рассеяние света. В спектре такого рассеяния проявляются комбинационные спутники, частота которых зависит от размеров наночастиц, составляющих фотонные кристаллы.

Кроме того, показано, что при заполнении опалов диэлектрическими средами может возрасти интенсивность комбинационного рассеяния света вследствие замедления света в опале, а также в результате процессов многократного рассеяния возбуждающего излучения.

Применение микроструктурных дырчатых оптических волокон в спектроскопии комбинационного рассеяния открывает возможность для повышения интенсивности рассеянного излучения при размещении анализируемой диэлектрической среды в центральном канале волокна.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 04-02-16237 и № 02-02-16221.

## Литература

1. Yablonovitch E., Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.*, **58**, p. 2059 (1987).
2. V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores - quantum confinement and photonic band gap effects // *Nuovo Cimento*, D **17**, 1349 (1995).
3. S. John. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
4. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* **67**, p. 2295 (1991).
5. Confined Electrons and Photons. New Physics and Applications. E. Burstein, C. Weisbuch, Eds. Plenum Press, N.Y., 1995.
6. J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature* **386**, 143 (1997).
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970. – 856 с.
8. Fogel I.S., Bendickson J.M., Tocci M.D., Bloemer M.J., Scalora M., Bowden C.M., Dowling J.P. Spontaneous emission and nonlinear effects in photonic bandgap materials // *Pure Appl. Opt.* **7**, 393 (1998).
9. Tonucci R.J., Justos B.L., Campillo A.J., Ford C.E. Fabricating nanochannel glass // *Science* **258**, 782 (1992)
10. В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. // *ФТП* **29**, 5-6, 826 (1995).
11. В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлёв, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. // *Кристаллография* **38**, 3, 111 (1993).
12. Y.N. Xia, B. Gates, Y.D. Din, Y. Lu. *Adv. Mat.*, **12**, 10, 693 (2000).
13. Londergan J.T., Carini J.P., Murdock D.P. *Binding and Scattering in Two-Dimensional Systems: Application to Quantum Wires, Waveguides and Photonic Crystals*, Springer-Verlag, New York, 1999.
14. K. Bush, S. John. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).

15. M.H. Kuok, H.S. Lim, S.C. Ng, N.N. Liu, and Z.K. Wang. Brillouin Study of the Quantization of Acoustic Modes in Nanospheres // *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 255502 (2003).
16. А. Ярив, П. Юх. Оптические волны в кристаллах. Москва: Мир, 1987, 616 с.
17. В.С. Горелик, Л.И. Злобина, Т.В. Мурзина, П.П. Свербиль, Ф.Ю. Сычѳв. // *Краткие сообщения по физике ФИАН*, №6, 3 (2004).
18. А. Tanaka, S. Onari, and T. Arai. Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix // *Phys. Rev. B* **47**, 1237 (1993).
19. M. Fujii, Y. Kanzaea, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Raman scattering from acoustic phonons confined in Si nanocrystals // *Phys. Rev. B* **54**, R8373 (1996).
20. E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering // *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
21. M. Ikezava, T. Okuno, Y. Masumoto, and A.A. Lipovskii. Complementary detection of confined acoustic phonons in quantum dots by coherent phonon measurement and Raman scattering // *Phys. Rev. B* **64**, 201315 (2001).
22. P. Verna, W.Cordts, G. Irmer, and J. Monecke. Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses // *Phys. Rev. B* **60**, 5778 (1999).
23. L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.A. Kudriavtsev, and A.I. Ekimov. Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, **197**, 238 (1996).
24. E.P. Denisov, S.V. Karpov, E.V. Kolobkova, B.V. Novikov, A.I. Suslikov, D.L. Fedorov, and M.A. Yastrebova. Specific features in low-frequency vibrations of nanocrystals in fluorophosphate glassy matrices // *Phys. Solid. State* **41**, 1194 (1999).
25. A. Roy, and A.K. Sood. Growth of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanoparticles in glass matrix by isochronal thermal annealing: Confined acoustic phonons and optical absorption studies // *Solid State Commun.* **97**, 97 (1995).

26. A. Deiguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, and J.R. Morante. The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles // J. Appl. Phys. **90**, 1550 (2000).
27. P. Nandakumar, C. Vijayan, M Rajalakshmi, A.K. Arora, and Y.V.G.S. Murti, Physica (Amsterdam) **11E**, 377 (2001).
28. H. Lamb, Proc. London Math. Soc. **13**, 189 (1882).
29. A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa. Lattice vibrations and specific heat of a small particle // J. Phys. **C15**, 4975 (1982).
30. N. Nishiguchi and T. Sakuma. Vibrational spectrum and specific heat of fine particles // Solid State Commun. **38**, 1073 (1981).
31. E. Duval. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules // Phys. Rev. B **46**, 5795 (1992).
32. В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. Фотонные кристаллы с перестраиваемой запрещенной зоной на основе заполненных и инвертированных композитов опал–кремний // ФТП, **35**, 710 (2001).
33. Fukaya N., Ohsaki D., Baba T. Two-dimensional photonic crystal waveguides with 60° bends in a thin slab structure // Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 2619 (2000).
34. Wadsworth W.J., Knight J.C., Ortigosa-Blanch A., Arriaga J., Silvestre E., Russell P.S.J. Soliton effects in photonic crystal fibres at 850 nm // Electron. Lett. **36**, 53 (2000).