

**Российская академия наук
Физический институт имени П. Н. Лебедева**

Ю.П. Войнов, Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик, Л.И. Злобина

**ВТОРИЧНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОПАЛА,
ЗАПОЛНЕННОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОМ НИТРИТОМ НАТРИЯ**

Аннотация

Проведено исследование спектров оптического пропускания и отражения синтетических опалов, заполненных сегнетоэлектриком нитритом натрия (NaNO_2). В качестве источников излучения использовались полупроводниковые светодиоды и галогенная лампа. Рассмотрены возможности использования глобулярных фотонных кристаллов в качестве активной среды для лазерной генерации в различных спектральных диапазонах.

1. Введение

Фотонные кристаллы представляют собой объемные структуры, в которых диэлектрическая проницаемость модулируется в одном, двух или трех направлениях с периодом, сравнимым с длиной волны света. Характерным свойством таких кристаллов является присутствие разрешенных и запрещенных фотонных зон [1-3].

Одним из важных типов фотонных кристаллов является класс глобулярных фотонных кристаллов. В этом случае трехмерные кристаллические решетки построены из шаров (глобул). Известным примером таких структур являются искусственные опалы, технология получения которых была разработана в конце двадцатого столетия. Искусственные опалы имеют структуру гранцентрированной кубической решетки, которая образована плотно упакованными шарами аморфного кварца (SiO_2) диаметром в пределах 200 – 800 нм.

В опаловых матрицах между шарами присутствуют пустоты, которые занимают до 26% общего объема. Эти пустоты могут быть заполнены различными наполнителями, что сказывается на физических свойствах фотонного кристалла.

Ранее были получены фотонные кристаллы на базе искусственных опалов, заполненных различными материалами: диэлектриками, полупроводниками и органическими люминофорами [2, 4]. Представляет интерес создание опалов, заполненных сегнетоэлектрическими материалами. В этом случае опал становится нелинейным материалом и может представлять интерес как новый элемент квантовой электроники. Перспективным с этой точки зрения является сегнетоэлектрик нитрит натрия (NaNO_2). Как было установлено ранее [5], под воздействием излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона в этом кристалле наблюдается фотолюминесценция, связанная с возбуждением экситонов Френкеля, энергия которых соответствует фиолетовой и синей областям спектра.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров вторичного излучения искусственных опалов, заполненных нитритом натрия.

2. Методика эксперимента

В работе использовались синтетические опалы, состоящие из монодисперсных шарообразных частиц диаметром 230 нм. Исследования проводились с пластинами $2 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ с ориентацией поверхности (111). Для заполнения опалов нитритом натрия поликристаллический нитрит натрия (2) и образец опала (3) помещались в кварцевую ампулу (1), которая соединялась с вакуумной установкой (4) (см. рис.1). Ампула нагревалась снизу при помощи электрического нагревательного элемента (5). В результате поликристаллический NaNO_2 плавился и заполнял поры опаловой матрицы. После остывания опал оказывался заполненным поликристаллическим нитритом натрия.

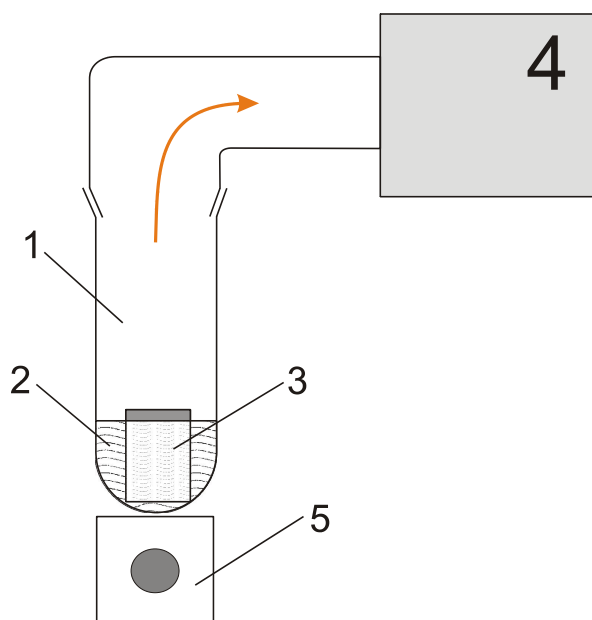


Рис. 1. Блок-схема установки для заполнения искусственного опала нитритом натрия;

1 – кварцевая ампула; 2 – порошок поликристаллического нитрита натрия; 3 – образец опала; 4- форвакуумный насос; 5 – нагревательный элемент.

Давление внутри ампулы: 10^{-2} мм.рт.ст.

В качестве источников возбуждения вторичного излучения в настоящей работе использовалось излучение полупроводниковых светодиодов с

максимумами интенсивности при $\lambda = 364, 382, 463, 521$ и 641 нм, а также галогенная лампа (длина волны от 580 до 920 нм).

Анализ спектров свечения проводился на экспериментальных установках, блок-схемы которых изображены на рис. 2-а (по схеме «на отражение») и рис. 2-б (по схеме «на просвет»).

Возбуждающее излучение светодиода (1) в схеме «на отражение» с помощью светового жгута (2) направлялось на зонд (6), подведенный к исследуемому (3) образцам (рис. 2а). В схеме «на просвет» возбуждающее излучение поступало через световод (2) к поверхности исследуемого образца (рис. 2-б).

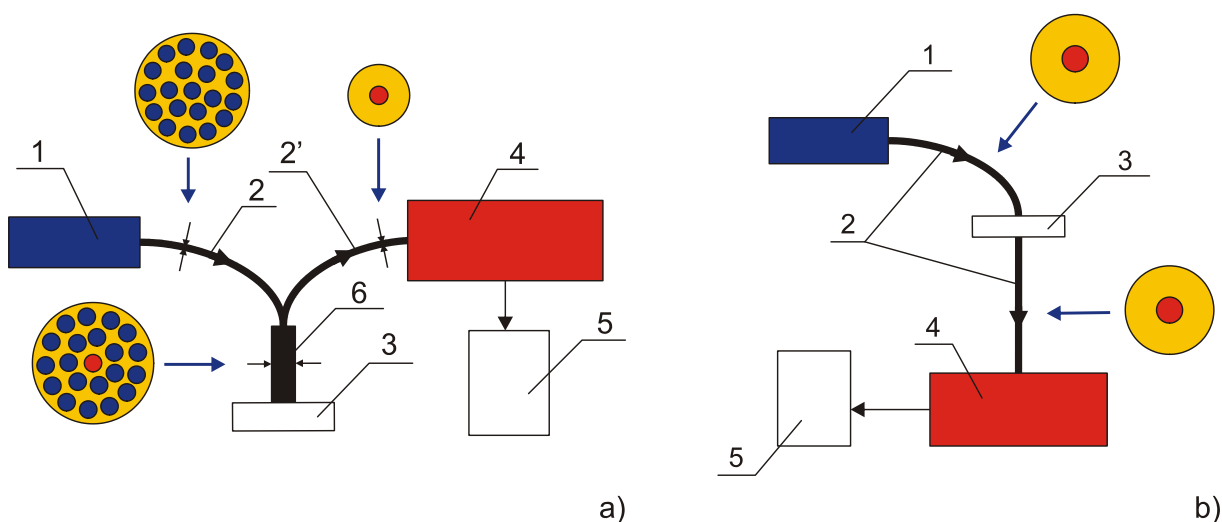


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки а) «на отражение», б) «на просвет»;

1 – светодиоды; 2 – кварцевые одножильные световоды; 2' – многожильный световод; 3 – исследуемый образец; 4 – мини спектрометр FSD8; 5 – компьютер; 6 – оптический зонд с 21 световодом.

Вторичное излучение направлялось другим световодом (рис. 2-б) к входной щели миниспектрометра FSD8 4. С миниспектрометра цифровые данные со спектром вторичного излучения через USB-порт передавались на компьютер (5). Оптические и спектральные характеристики используемого полихроматора обеспечивали высокую чувствительность при регистрации спектров. Экспозиция при регистрации варьировалась от 100 мкс до 32 с. В

данных исследованиях использовались оптические зонды, состоящие из 21 световода.

3. Результаты экспериментальных исследований

3.1. Оптические спектры NaNO_2

На рис. 3 (а, б) представлены спектры вторичного излучения поликристаллического NaNO_2 в схеме "на просвет" (см. рис. 2b) при возбуждении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365$ и 382 нм соответственно. Из рис. 3 (а, б) видно, что в спектре вторичного излучения присутствует полоса в диапазоне длин волн $380 - 420$ нм с максимумом при $\lambda_2 = 410$ или 414 нм соответственно. Отметим, что полуширина полосы вторичного излучения NaNO_2 сравнима с полушириной линии первичного излучения.

На рис. 4 (а, б) представлены спектры вторичного излучения NaNO_2 в схеме «на отражение» (см. рис. 2a) при облучении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365$ и 382 нм, соответственно. При этом наблюдалась двухкомпонентная полоса излучения в диапазоне длин волн $380 - 420$ нм с максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 397$ и 405 нм (разница в энергии 500 см^{-1}). При возбуждении излучением с $\lambda = 365$ нм доминирующей являлась составляющая с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 405$ нм, а при возбуждении излучением с $\lambda = 365$ нм – составляющая с $\lambda_{\text{max}} = 397$ нм. Отметим также, что при облучении излучением светодиода с длиной волны 365 нм в спектре отраженного вторичного излучения присутствовала линия с длиной волны первичного излучения (см. рис. 4 а).

Аналогичные исследования были проведены также при облучении тонкого слоя нитрита натрия излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 450, 521$ и 641 нм. При этом формы результирующих спектров вторичного излучения совпадали со спектрами первичного излучения, как в схеме «на отражение» (см. рис. 2a), так и в схеме «на просвет» (см. рис. 2b).

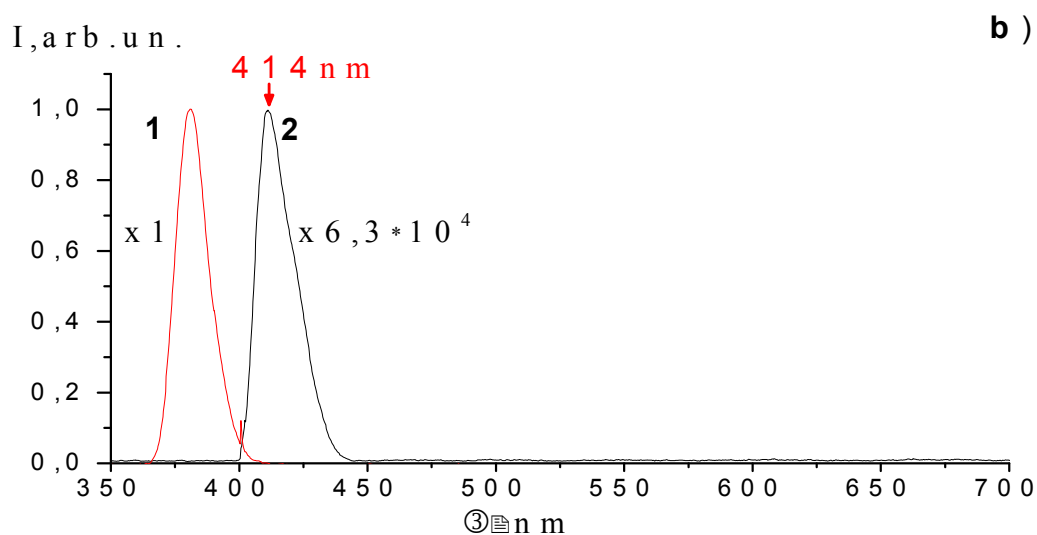
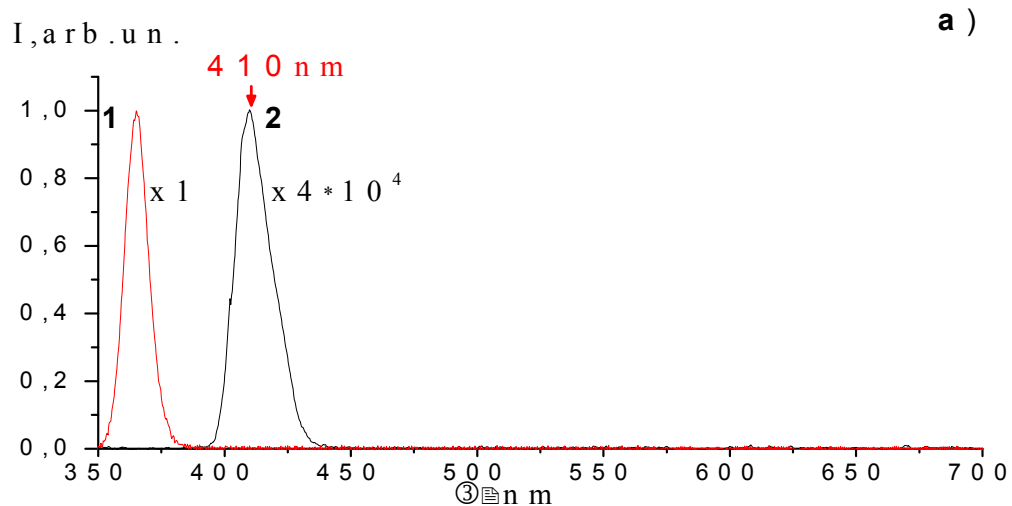


Рис. 3. Спектры вторичного излучения тонкого слоя поликристаллического нитрита натрия в схеме "на просвет" (см. рис. 2b) при возбуждении излучением светодиода с различными длинами волн:
 а – 365 и б – 382 нм;
 1 – спектр излучения светодиода, 2 – спектр вторичного излучения нитрита натрия.

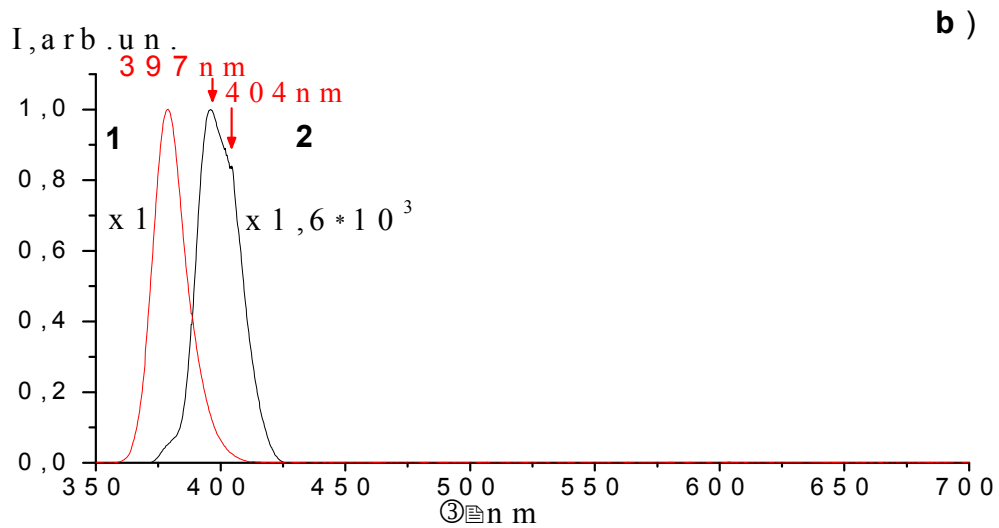
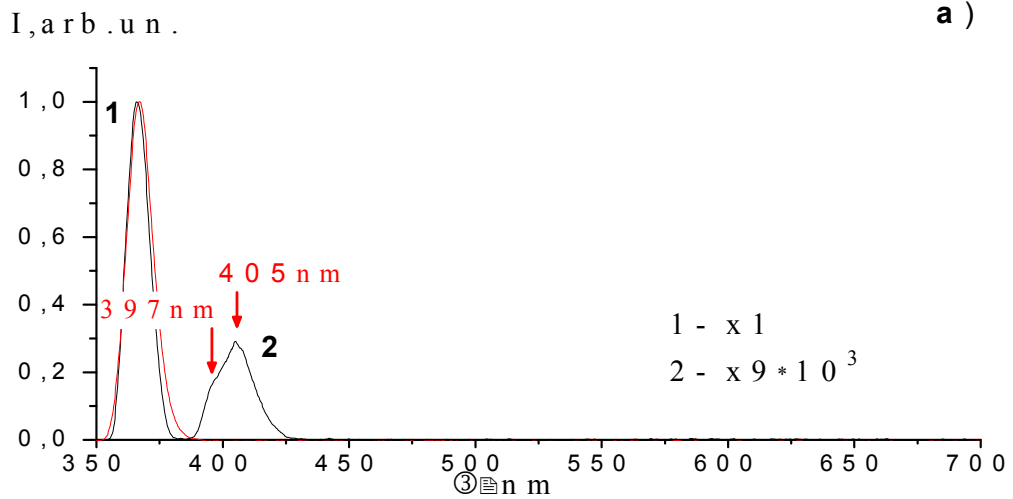


Рис. 4. Спектры вторичного излучения тонкого слоя поликристаллического нитрита натрия в схеме "на отражение" (см. рис. 2а) при возбуждении излучением светодиода с различными длинами волн:
 а – 365 и б – 382 нм;
 1- спектр излучения светодиода, 2 – спектр вторичного излучения нитрита натрия.

3.2. Оптические спектры исходного искусственного опала

На рис.5 изображен спектр отражения искусственного опала, поры которого заполнены воздухом, при облучении излучением галогенной лампы (измерения по схеме «на отражение», см. рис. 2 а). Согласно рис. 5 в диапазоне длин волн от 515 до 555 нм волн отражается порядка 50% излучения (сплошные стрелки). В коротковолновой и длинноволновой относительно указанного диапазона областях спектра также наблюдаются провалы с минимумами при 485 и 594 нм (пунктирные стрелки). В точке минимума коэффициент отражения падает до 20 и 40% соответственно. Середина стоп-зоны отмечена двойной стрелкой – 533 нм.

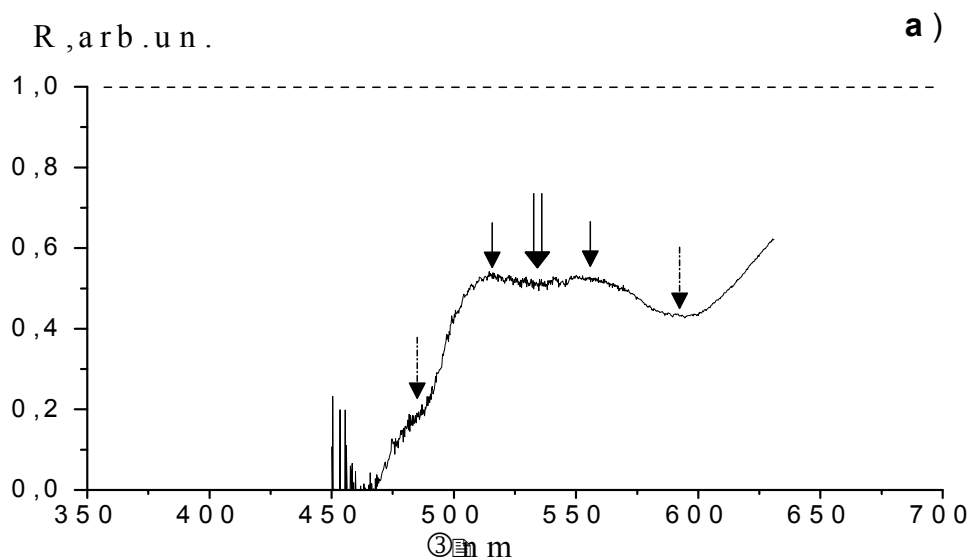
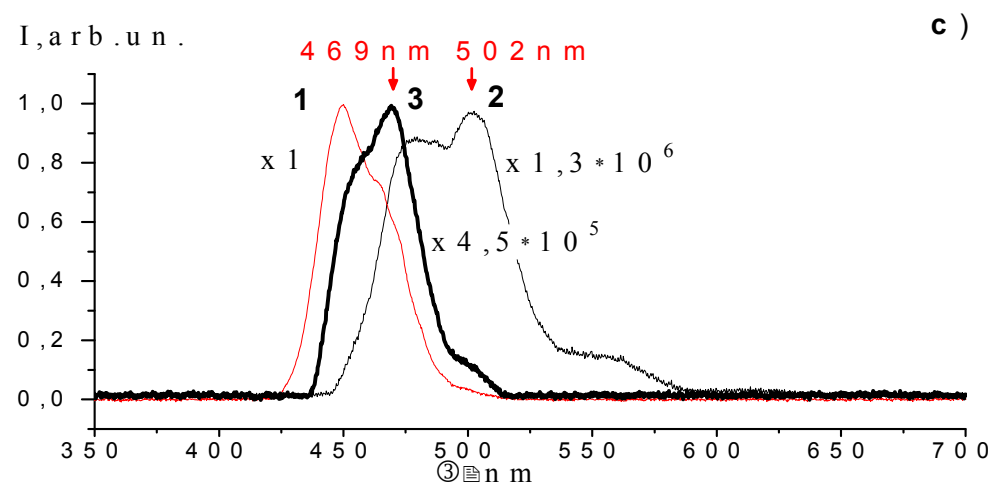
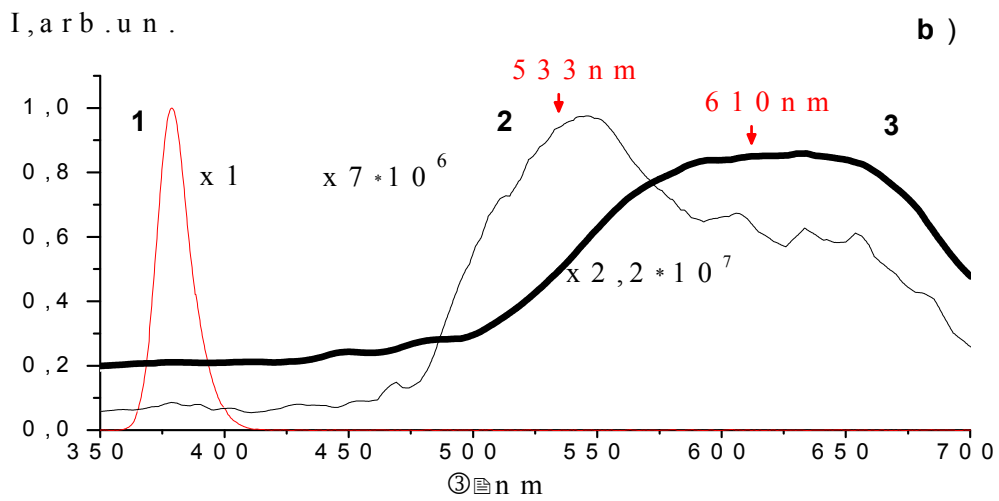
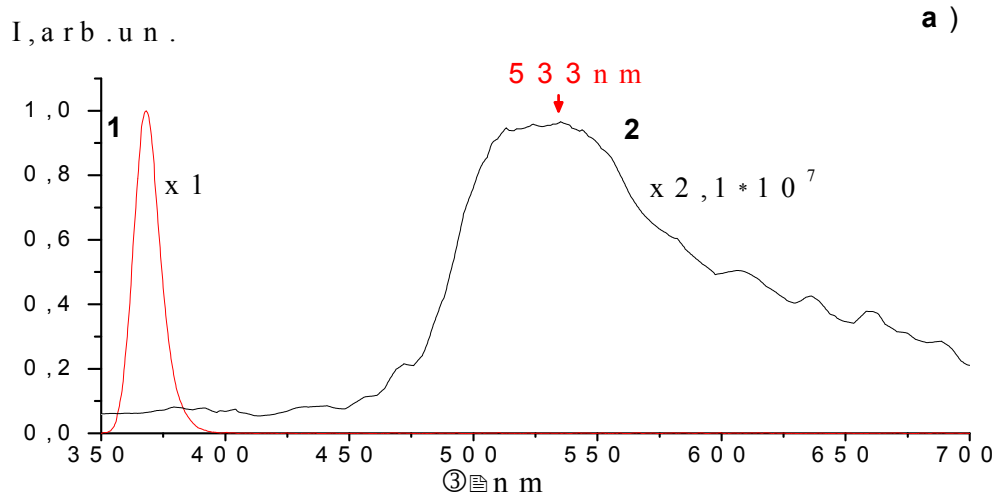


Рис. 5. Спектр отражения исходного искусственного опала при облучении излучением галогенной лампы.

На рис. 6 (а-е) представлены спектры вторичного излучения опала в схеме "на просвет" (см. рис. 2b) при возбуждении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 365, 382, 450, 521$ и 641 нм (см. тонкие линии - 2).

В спектре вторичного излучения опала при облучении линией с $\lambda = 365$ нм (рис. 6а) наблюдается полоса в диапазоне длин волн 480-700 нм с максимумом при $\lambda_2 = 535$ нм, при облучении линией с $\lambda = 382$ нм (рис. 6б) – полоса излучения в диапазоне 480-720 нм с максимумом при $\lambda_2 = 545$ нм. При облучении опала линией с $\lambda = 450$ нм (рис. 6с) вторичное излучение представляло собой полосу излучения в диапазоне 450-550 нм с максимумом при $\lambda_2 = 502$ нм.



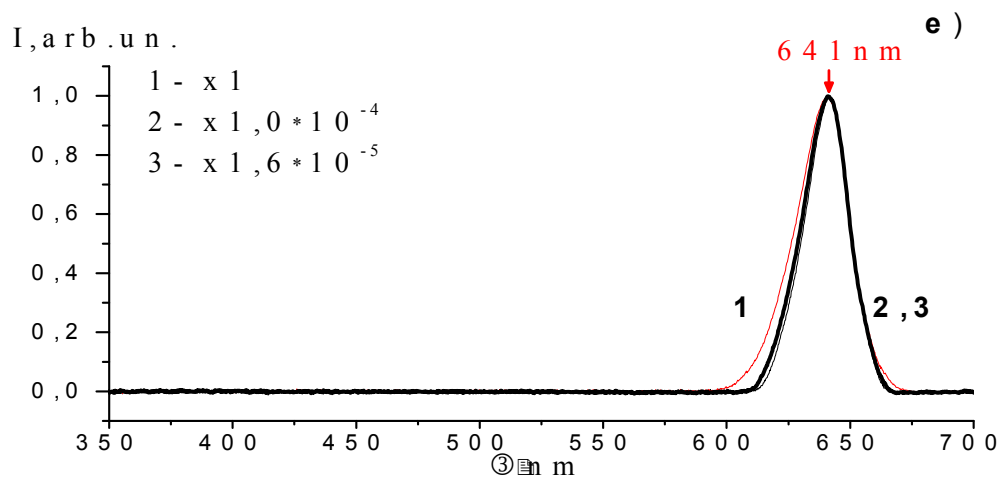
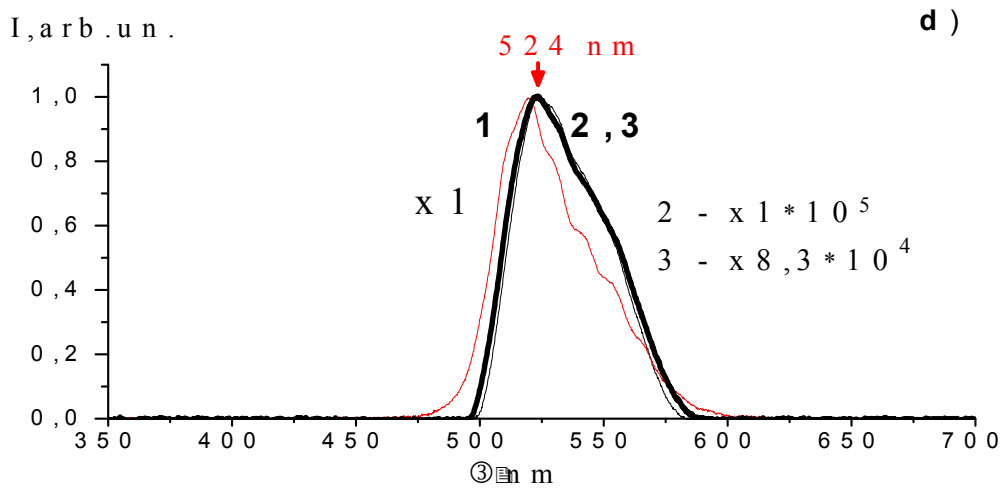


Рис. 6. Спектры вторичного излучения исходного искусственного опала и искусственного опала, заполненного NaNO_2 , в схеме "на просвет" (см. рис. 2b) при возбуждении излучением светодиода с различными длинами волн: а – 365, б – 382, с – 450, d – 521 и е – 641 нм;

1- спектр излучения светодиода, 2 – спектр вторичного излучения исходного опала, 3 – спектр вторичного излучения опала, заполненного нитритом натрия (жирная линия).

В случае возбуждения вторичного излучения искусственного опала излучением светодиодов с длинами волн 521 и 641 нм (рис. 6d и 6e) спектры вторичного излучения почти совпадают со спектрами первичного излучения. При этом коротковолновый хвост становится более коротким.

При измерениях по схеме «на отражение» (см. рис. 2а) форма и положение спектра выходного излучения мало отличались от формы и спектра входного первичного излучения.

3.3. Оптические спектры искусственного опала, заполненного поликристаллическим NaNO_2

На рис. 6 приведены спектры вторичного излучения опала, заполненного NaNO_2 , в схеме "на просвет" (см. рис. 2b) при возбуждении излучением светодиодов с длинами волн $\lambda = 382, 450, 521$ и 641 нм (см. полужирные линии - 3). При облучении излучением с $\lambda = 365$ нм выходное излучение не превышает уровня шума. При облучении образца излучением с $\lambda = 382$ нм (рис. 6b) наблюдается широкая полоса с низкой интенсивностью в диапазоне $500 - 700$ нм. При возбуждении линией с $\lambda = 450$ нм (рис. 6c) наблюдается полоса излучения, близкая по положению к линии первичного излучения, в диапазоне длин волн от 430 до 500 нм с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм.

В случае возбуждения вторичного излучения искусственного опала излучением светодиодов с длинами волн 521 и 641 нм (рис. 6d и 6e) спектры вторичного излучения почти совпадают со спектрами первичного излучения. При этом коротковолновый хвост становится более коротким и крутым, как и в случае аналогичных спектров для исходного опала.

На рис. 7 (а – е) изображены спектры вторичного излучения исходного опала, заполненного нитритом натрия, в схеме «на отражение» при различных возбуждающих ($365, 382, 450, 521$ и 641 нм).

На спектре вторичного излучения опала при возбуждении излучением с $\lambda = 365$ нм (рис. 7a) наблюдается широкая полоса в диапазоне длин волн $380 - 450$ нм с максимумом при 397 нм. Первичное излучение в полученном спектре отсутствует. При возбуждении линией с $\lambda = 382$ нм (рис. 7b) наблюдается полоса излучения, близкая по положению к линиям первичного излучения, которая располагается в области длин волн от 380 до 430 нм, также с максимумом при $\lambda_2 = 397$ нм.

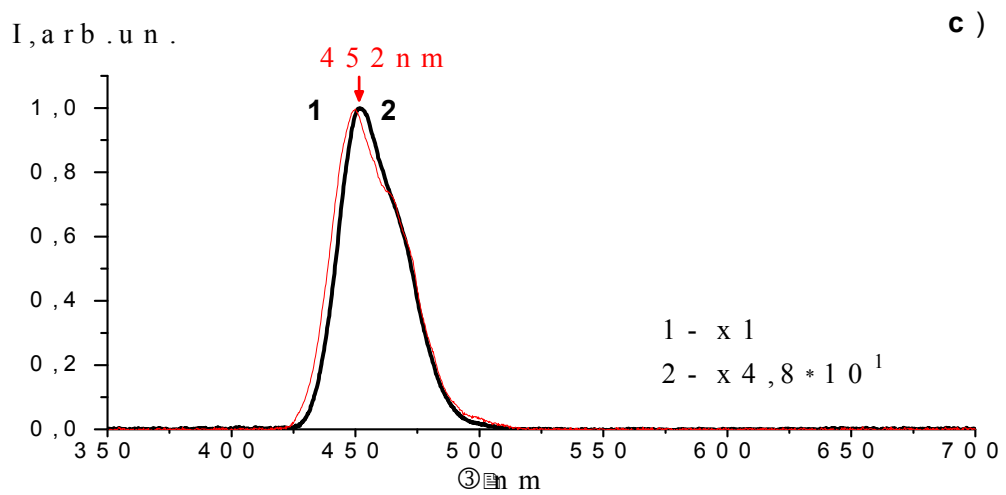
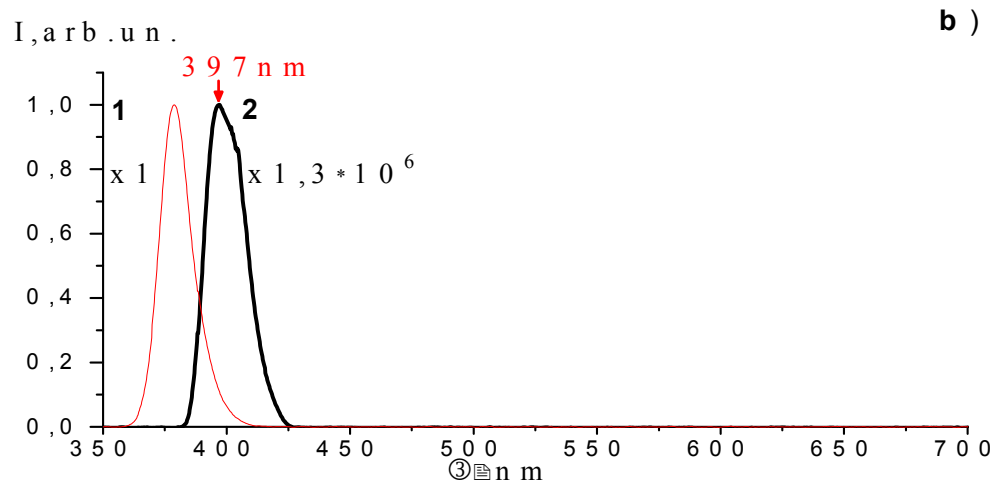
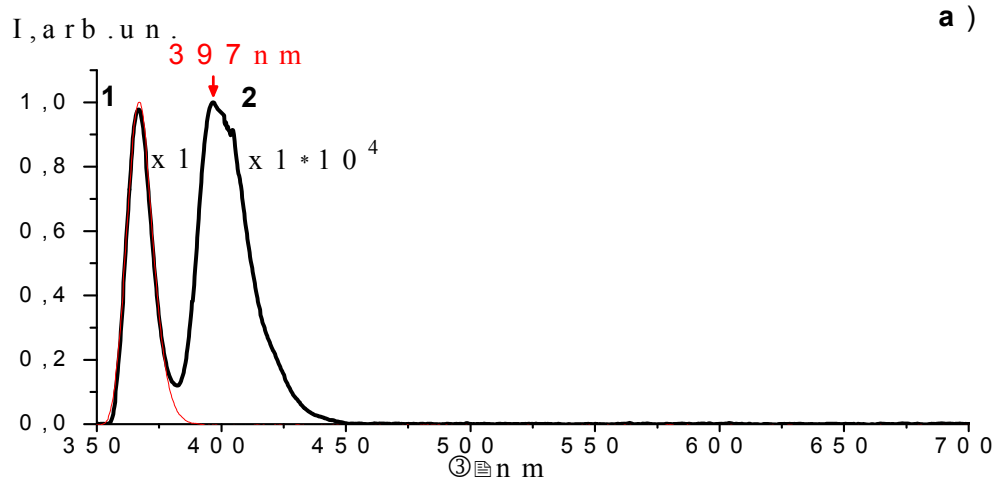
При возбуждении вторичного излучения опала излучением светодиодов с длинами волн $450, 521$ и 641 нм (рис. 7c, 7d и 7e соответственно) спектры

вторичного излучения практически совпадают со спектрами первичного излучения.

Относительные интенсивности вторичного излучения в точках максимумов при различных возбуждающих для исходного нитрита натрия, исходного искусственного опала и опала, заполненного нитритом натрия, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Относительные интенсивности максимумов в спектрах вторичного излучения нитрита натрия, исходного искусственного опала и искусственного опала, заполненного нитритом натрия, при измерениях в схемах «на просвет» (см. рис. 2 б) и «на отражение» (см. рис. 2 а). За единицу принята интенсивность возбуждающего излучения.

λ , nm	I_{\max} , arb. un.	
	схема «на просвет»	схема «на отражение»
<i>Нитрит натрия (NaNO₂)</i>		
365	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
382	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
<i>Искусственный опал</i>		
365	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
382	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
450	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
521	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
641	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
<i>Искусственный опал, заполненный нитритом натрия</i>		
365	–	$9,0 \cdot 10^{-5}$
382	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
450	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
521	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
641	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$



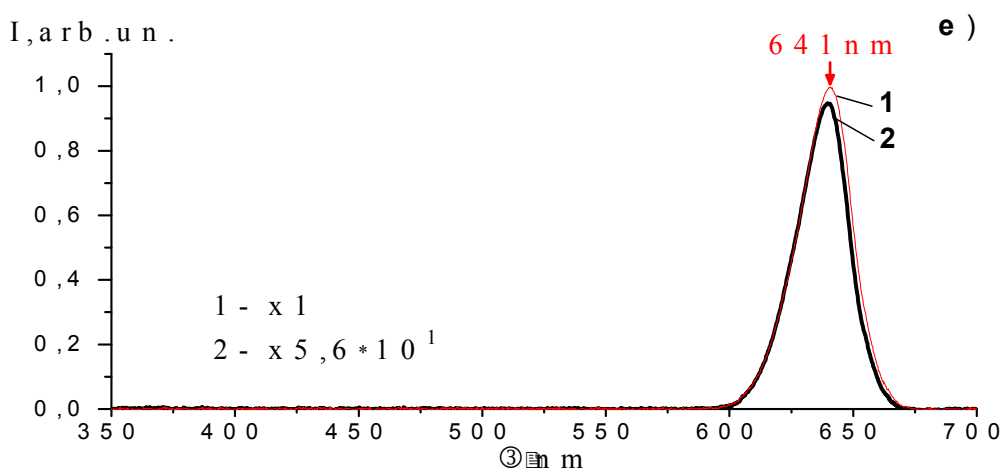
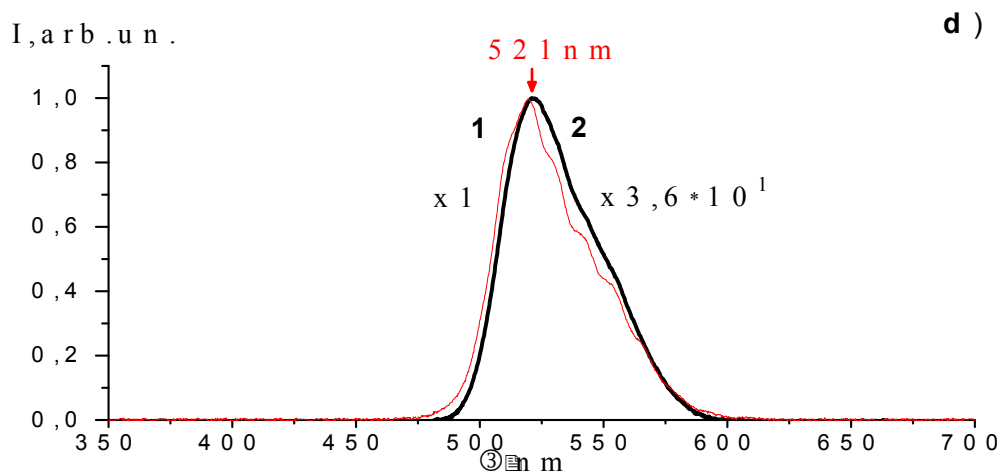


Рис. 7. Спектры вторичного излучения искусственного опала, заполненного NaNO_2 , в схеме "на отражение" при возбуждении излучением светодиодов с различными длинами волн:
 а – 365, б – 382, с – 450, д – 521 и е – 641 нм;
 1- спектр излучения светодиода, 2 – спектр вторичного излучения опала, заполненного нитритом натрия (жирная линия).

4. Обсуждение результатов

4.1. Структура и спектр экситонного излучения нитрита натрия.

Нитрит натрия в твердом состоянии представляет собой среднее между кристаллом типа Ван дер Вальса и ионным кристаллом. При комнатной температуре NaNO_2 имеет объемцентрированную орторомбическую кристаллическую структуру. В элементарную ячейку входят две формульные единицы, состоящие из 4х атомов [5]. Элементарная ячейка изображена на рис. 8а, где сферами обозначены молекулы NaNO_2 (рис. 8б). Молекулярные ионы NO_2^- расположены вдоль короткой оси a и разделены между собой ионами Na^+ . Молекулы NO_2^- обладают постоянным дипольным моментом (0,21D [5]). Дипольные моменты ориентированы вдоль оси b . В связи с этим нитрит натрия проявляет сегнетоэлектрические свойства. При высоких температурах происходят фазовые переходы: NaNO_2 сначала становится антисегнетоэлектриком ($T_C = 436,6$ К), а затем параэлектриком ($T_N = 437,5$ К). Поскольку в примитивной элементарной ячейке находятся 4 атома, нитрит натрия обладает 12-тью фоновыми ветвями, из которых 3 моды с наиболее высокой энергией относятся к внутримолекулярным колебаниям иона NO_2^- .

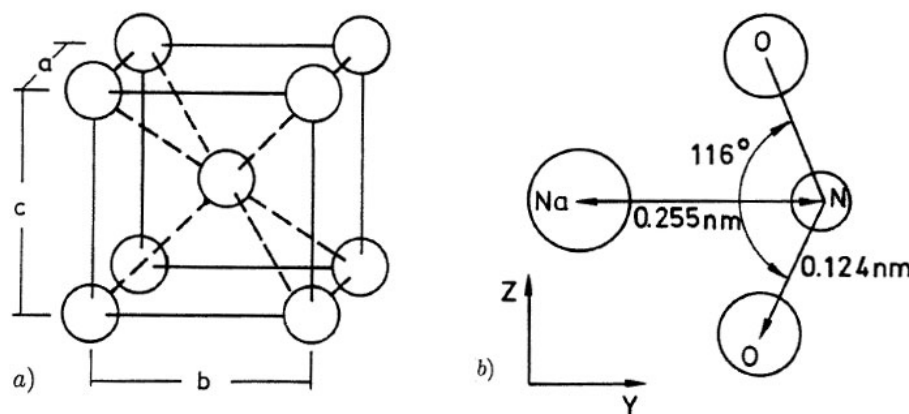


Рис. 8. (а) Схема элементарной ячейки кристалла NaNO_2 . Каждая сфера представляет молекулу NaNO_2 , показанную на (б). (б) Размеры молекулы NaNO_2 [5]. Оси x , y и z молекулы параллельны осям a , b и c кристалла, соответственно.

В отсутствии внешнего воздействия нитрит натрия находится в основном состоянии 1A_1 . Первые два возбужденных электронных состояния соответствуют экситонам Френкеля 3B_1 и 1B_1 молекулы NO_2^- . Поглощение кристалла в близкой УФ области обусловлено рождением фононов либо переходом $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$. После

возбуждения нитрит натрия следует быстрая вибронная релаксация (времена порядка пс). Молекула может перейти обратно на основной уровень либо на триплетный уровень 3B_1 в результате безызлучательного процесса межсистемного перехода (ISC – intersystem crossing) [5]. Такие переходы возможны благодаря незначительным возмущениям, таким как спин-орбитальное взаимодействие, которые смещают некоторые характерные области синглетного уровня в область триплетного состояния и наоборот.

Как было отмечено в п. 3.1. при облучении нитрита натрия излучением ближнего УФ диапазона наблюдается вторичное излучение, положение и форма которого слабо зависит от длины волны возбуждающего излучения, то есть наблюдается фотолюминесценция. Максимум интенсивности полосы фотолюминесценции приходится на длину волны 396 - 410 нм. Указанная линия флуоресценции соответствует переходу $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$ [5]. Как указано в [5], наряду с флуоресценцией в нитрите натрия обнаруживается также фосфоресценция, соответствующая длительному распаду триплетного состояния 3B_1 . Линия фосфоресценции находится в зеленой области видимого света [5]. В настоящей работе данные переходы не рассматриваются.

На рис. 9 приведены схемы процессов возбуждения и испускания при флуоресценции. При нерезонансном возбуждении (см. рис. 9 а) образуются фононы (стрелка 1), в последствие передающие энергию молекулам NO_2^- . В результате может образоваться набор из двух или более различных k состояний в экситонной зоне (стрелки 2'). При резонансном возбуждении 1B_1 состояния (см. рис. 9 б) образуется только один экситон с $k = 0$ и соответствующей энергией (стрелка 1).

Далее следует быстрый переход на основной уровень (см. рис. 9 а и б, стрелки 2). При этом на дисперсионной зависимости сказывается влияние внутримолекулярных колебаний. Эти внутримолекулярные колебания являются нелокализованными кристаллическими фононами, так называемыми вибронами или колебательными экситонами. Поэтому энергия перехода сильно зависит от того при каком значении k происходит переход. Вклад в спектр флуоресценции в случае нерезонансного возбуждения дают экситоны по всей зоне Бриллюэна. В то же время при резонансном возбуждении проявляются экситонные линии вблизи $k = 0$ (см. рис. 11 б).

Согласно [5] при $T = 4\text{K}$ полуширина спектра флуоресценции при резонансном возбуждении составляет $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$, а при нерезонансном порядка $3 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$. В настоящей работе при комнатной температуре полуширина спектров флуоресценции нитрита натрия (двух компонент 397 и 405 нм) составляла $1.3 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3 и 4). Это может быть обусловлено как значительным уширением вибронного уровня 1A_1 , так и тем фактом, что возбуждение экситонного уровня происходит посредством возбуждения фононов (наблюдается нерезонансное возбуждение).

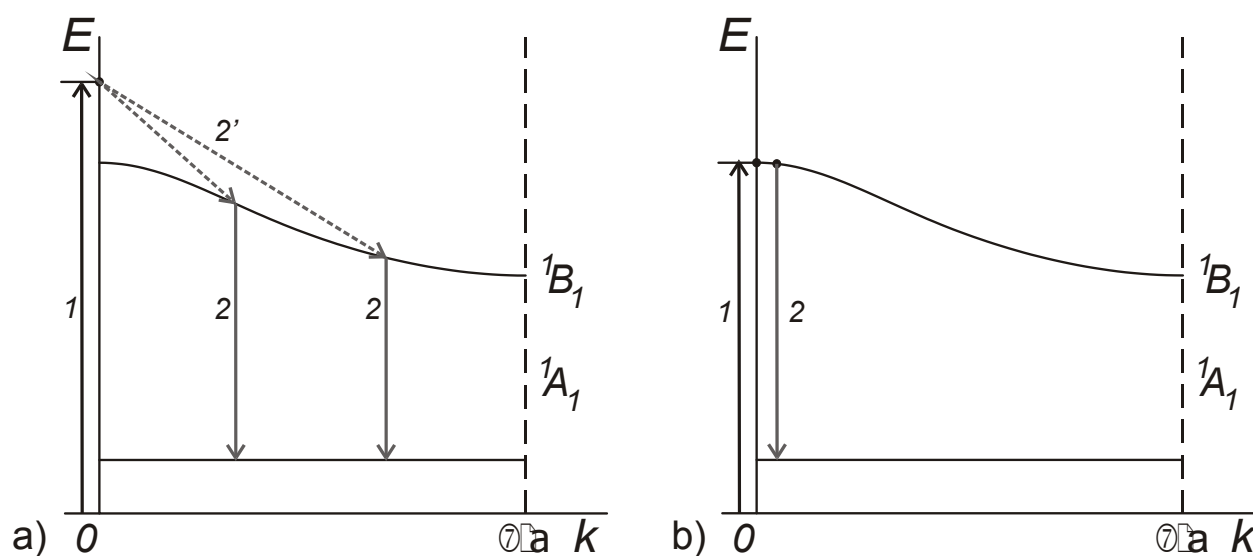


Рис. 9. Схемы процессов нерезонансного (а) и резонансного (б) возбуждения (стрелки 1) и испускания (стрелки 2) в нитрите натрия. Показаны экситонная и вибронная зонные структуры в первой зоне Бриллюэна.

4.2. Анализ спектров вторичного излучения исходного искусственного опала. Как упоминалось выше, характерной особенностью фотонных кристаллов является наличие фотонных стоп-зон. Под фотонной стоп-зоной понимают диапазон длин волн электромагнитного излучения, при которых излучение не проходит сквозь кристалл, а полностью отражается. Длины волн близки по величине к характерным размерам кристалла. Положение и ширина стоп-зоны зависит от размеров глобул, контраста показателя преломления и направления распространения электромагнитного излучения. В реальных кристаллах, в том в числе искусственных опалах, коэффициент отражения в

середине стоп-зоны может быть отличным от единицы, также как коэффициент пропускания от нуля [7, 8].

Из данных, описанных в п. 3.2 можно сделать вывод, что стоп-зона исследуемого исходного искусственного опала находится в диапазоне от 485 до 594 нм. Середине стоп-зоны соответствует длина волны 533 нм. Коэффициент отражения внутри стоп-зоны меняется от 0,2 до 0,5.

Максимум отражения в спектре отражения фотонного кристалла соответствует максимуму брэгговского отражения, определяемого по формуле:

$$\lambda = 2a\sqrt{\bar{n}^2 \sin^2 \theta} \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения, θ – угол падения, a – расстояние между соседними параллельными кристаллографическими плоскостями, от которых происходит отражение (при отражении от семейства плоскостей [1 1 1] $a = \sqrt{2/3}d$, где d – диаметр глобул опала), а \bar{n} – эффективный показатель пропускания: $\bar{n} = \beta n_1 + (1-\beta)n_2$. В случае опала: $\beta = 0,74$ – коэффициент заполнения для SiO_2 , $n_1 = 1,47$ – показатель преломления аморфного кварца, n_2 – показатель преломления среды в порах кристалла (в исходном опале - $n_2 = 1$).

При нормальном падении условие максимума приобретает вид:

$$\lambda = 2\bar{n}a \quad (2)$$

Подставив в эту формулу значения $d = 240$ нм и $\bar{n} = 1,35$, получаем положение середины стоп-зоны: 533 нм. Рассчитанное значение полностью согласуется с результатами полученными из спектра отражения.

Ранее было обнаружено свечение искусственных опалов без специально вводимых примесей [4, 6]. В настоящей работе были получены спектры свечения исследуемых исходных образцов при различных возбуждающих (длины волн 365, 382, 450, 521 и 641 нм, см. рис. 6 – тонкие черные линии). Полученные данные находятся в качественном согласии с данными, описанными в [4 и 6]. В общем случае при возбуждении излучением с длиной волны, находящейся в коротковолновой области относительно стоп-зоны опала, наблюдается широкая полоса (см. рис. 6 а и б).

Положение максимума интенсивности излучения соответствует середине стоп-зоны. Интенсивность излучения в среде пропорциональна плотности фотонных состояний. В свою очередь плотность фотонных состояний обратно

пропорциональна групповой скорости волны V :

$$D(k) = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{V} \quad (3)$$

На границах стоп-зоны групповая скорость становится минимальной, а плотность фотонных состояний и вместе с ней интенсивность излучения максимальной. Находящиеся в глобулах опала примеси дают свечение, интенсивность которого модулируется плотностью фотонных состояний.

Отметим, что хвост, наблюдаемый в длинноволновой области спектра, скорее всего связан с аналогичным излучением, возникающим в областях, в которых имеются незначительные отклонения от ориентации [111].

При приближении энергии возбуждающего излучения к краям стоп-зоны наблюдаются узкие полосы с максимумами интенсивности при длинах волн, соответствующих краям стоп-зоны.

В настоящей работе также были получены спектры исходного искусственного опала по схеме «на отражение». Отметим, что при измерениях «на отражение» свечение опалов не наблюдалось.

4.3. Анализ спектров вторичного излучения искусственного опала, заполненный нитритом натрия. Согласно более ранним исследованиям искусственных опалов, заполненных люминесцирующими веществами и композитами [2, 4, 10, 11], при введении люминофора в поры опала в измерительных схемах «на просвет» наблюдается частичное или полное подавление спонтанного излучения внутри стоп-зоны фотонного кристалла. В некотором диапазоне длин волн наблюдается также свечение, соответствующее излучению самого опала. Как и в случае исходного опала, данное свечение является результатом усиления спонтанного излучения небольшого количества примеси в SiO_2 в областях границ запрещенной зоны опала. При этом интенсивность свечения при определенной длине волны зависит от плотности фотонных состояний при данной энергии фотонов.

В измерениях по схеме «на отражение» при возбуждении образцов опалов, заполненных нитритом натрия, излучением ближнего ультра-фиолетового диапазона наблюдалось полоса вторичного излучения, совпадающего по форме и положению с полосой флуоресценции исходного нитрита натрия (см. рис. 7). Интенсивности соответствующих линий по отношению к возбуждающей в точке

максимума составляли $9,0 \cdot 10^{-5}$ и $7,9 \cdot 10^{-7}$ отн. ед. Соответствующие интенсивности в спектрах фотолюминесценции исходного нитрита натрия составляли $3,1 \cdot 10^{-6}$ и $6,3 \cdot 10^{-4}$ отн. ед. Таким образом, интенсивность свечения опала, заполненного NaNO_2 , зафиксированная при возбуждении излучением с $\lambda = 365$ нм, оказалась на порядок меньшей соответствующей интенсивности свечения исходного нитрита натрия, а зафиксированная при возбуждении излучением с $\lambda = 382$ нм на три порядка меньшей. При этом следует иметь в виду, что количество люминофора в образце опал- NaNO_2 значительно меньше исследованного количества образца NaNO_2 .

Такое усиление можно объяснить следующим образом. Известно, что коэффициент усиления света в среде

$$g = (N_2 - N_1) \sigma \quad (1)$$

где N_1 , N_2 – концентрация молекул в основном и возбужденном состояниях соответственно, σ – площадь сечения взаимодействия [9]. Эффективная площадь сечения пропорциональна отношению групповой скорости света в среде к скорости света в вакууме c/v_{gp} . Вблизи края фотонной запрещенной зоны v_{gp} значительно меньше c , так как $v_{gp} = d\omega/dk$, поэтому $\sigma_{эф} = \sigma \cdot c/v_{gp} \gg \sigma$. Отметим, что значение N_2 должно сильно зависеть от эффективности накачки, т.е. от частоты возбуждающего излучения. При приближении к краю стоп-зоны квантовый выход спонтанного излучения стремится к единице, и все молекулы примеси или красителя переходят на верхний рабочий уровень.

5. Заключение

Таким образом, введение неорганического люминофора нитрита натрия в поры искусственного опала сопровождается рядом изменений спектров свечения исходных материалов. При этом обнаружено отличие спектров вторичного излучения в измерительных схемах «на просвет» и «на отражение» (см. рис.2 б и а соответственно). В спектрах вторичного излучения в схеме «на просвет» при возбуждающем излучении с $\lambda = 365$ и 382 нм присутствует полоса свечения опаловой матрицы, в то время как флуоресценция нитрита натрия оказывается полностью подавленной. Происходит смещение полосы свечения самого опала в

длинноволновую область в связи с увеличением контраста показателя преломления.

При измерении по схеме «на отражение» наблюдается только полоса флуоресценции нитрита натрия. Интенсивность свечения образца опал- NaNO_2 больше интенсивности свечения исходного NaNO_2 . Увеличение вероятности спонтанного излучения объясняется увеличением эффективной площади сечения процесса возбуждения молекул (NO_2).

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №07-02-12027-офи, №07-02-00106-а.

Литература

- [1] 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).
- [2] Г.М. Гаджиев, В.Г. Голубев, В.Г. Голубев, М.В. Заморянская, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, J. Merz, A. Mintairov, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, В.В. Травников, Н.В. Шаренкова. Фотонные кристаллы на основе композитов опал-GaP и опал-GaPN: получение и оптические свойства// ФТП, **37**, 1449 (2003)
- [3] В.С. Горелик. Оптика глобулярных фотонных кристаллов. – Препринт ФИАН, 2006, N32, 67 с.
- [4] Н. Ф. Габитова, В. С. Горелик, Вторичное излучение глобулярных фотонных кристаллов на основе композита опал-РОРОР. – Краткие сообщения по физике, 2007, вып. 8, с. 22.
- [5] J. Köhler and D. Schmid. J.Phys.: Condents. Matter **8** (1996) 115–141p.
- [6] Горелик В.С., Есаков А.А., Фадюшин А.Б. Свечение глобулярных фотонных кристаллов при ультрафиолетовом возбуждении. – Препринт ФИАН, 2006, N14, 13 с.

- [7] K. Sakoda. Optical properties of photonic crystals. – Springer: 2001. – 223 p.
- [8] Ю.Я. Голубь, В.С. Горелик, Л.И. Злобина, В.Н. Моисеенко, П.П. Свербиль. Отражение и пропускание световых волн глобулярными фотонными кристаллами// Тезисы докладов III Всероссийской конференции “Необратимые процессы в природе и технике”, 24-26 января 2005 г., Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, с. 274-275.
- [9] Jonathan P. Dowling, Michael Scalora, Mark J. Bloemer, and Charles M. Bowden., «The photonic band edge laser: A new approach to gain enhancement», Weapons Sciences Directorate, US Army missile command report., 1993.
- [10] Г. А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М. Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э. Н. Самарова, Е. Е. Якимов, С. Varthou, И. И. Зверькова. Нанокomпозиты опал-ZnO: структура и эмиссионные свойства // ФТП, **39**, 1375 (2005).
- [11] С. Г. Романов, А.В. Фокин. Изменение спонтанного излучения в стоп-зоне опала с увеличенным контрастом показателя преломления // ФТТ, **45**, 419 (2003).