

УЧРЕЖДЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



ПРЕПРИНТ

12

В.С. ГОРЕЛИК, Ю.П. ВОЙНОВ, Л.И. ЗЛОБИНА,
М.И. САМОЙЛОВИЧ, П.П. СВЕРБИЛЬ

**ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКАЯ ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ СТОП-ЗОН В ГЛОБУЛЯРНЫХ
ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Москва 2010

Аннотация

Развита теория дисперсии электромагнитных волн в глобулярных фотонных кристаллах, заполненных диэлектриками и металлами. Теория основана на анализе одномерной модели глобулярного фотонного кристалла с учётом изменения эффективного показателя преломления, а также с учётом резонансных мод соединений вводимых в поры фотонного кристалла. Оптимизирована методика введения в поры опаловых матриц различных веществ, включая тугоплавкие соединения, на основе методов лазерной абляции и лазерной имплантации. Создана волоконно-оптическая зондовая установка для характеристики стоп-зон глобулярных фотонных кристаллов с пространственным разрешением 0,2 мм и спектральным разрешением 1 нм. Впервые обнаружены пики отражения в области второй стоп-зоны фотонного кристалла. Выполненная работа открывает новые возможности для применений глобулярных фотонных кристаллов в качестве сенсоров молекулярных структур, активных сред и устройств для модификации генетической информации ДНК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ; гранты: 08-02-00114, 09-02-00582, 10-02-00293, 10-02-90042-Бел, 10-02-90404-Укр, а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21.

Theoretical and experimental investigation of wideband visible reflection from globular photonic crystals, filled by dielectrics or metals, has been fulfilled. The theory is based on one dimensional modeling of photonic crystals taking into account refraction index and resonant modes of substance embedded. Technique of high-melting substances embedding into photonic crystals is optimized. Fiber-optic technique has been developed for photonic crystals stop-band structure characterization, providing high space (0.2 mm) and spectral (1 nm) resolution. As a result distinct bands in reflectance spectra were revealed, corresponding to photonic stop-band for [111] direction. We have observed reflection peaks at second stop-band position for the first time. This work opens new possibilities for globular photonic crystals employment as molecular sensors, active media and devices for biological applications.

This work was supported by RFBR (grants 08-02-00114, 09-02-00582, 10-02-00293, 10-02-90042-Bel, 10-02-90404-Ukr) and Presidium of RAS Fundamental Research Program No.21.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальным свойством фотонных кристаллов является [1,2] присутствие в них так называемых стоп-зон, характеризующихся аномальным отражением электромагнитного излучения в том случае, когда его частота попадает в частотную область проявления стоп-зоны. Таким образом, анализируя спектр отражения от поверхности фотонного кристалла, можно получать характеристики стоп-зон этого кристалла. Такая возможность оказывается весьма полезной в том случае, когда образец является малопрозрачным и не обеспечивает получение информативных спектров пропускания. В данной работе сообщается о методе исследования стоп-зон фотонного кристалла, основанном на регистрации спектров отражения в направлении, перпендикулярном к исследуемой поверхности фотонного кристалла.

2. К ТЕОРИИ ДИСПЕРСИОННЫХ КРИВЫХ В ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Глобулярный фотонный кристалл (ГФК) представляет собой трехмерную периодическую среду. С учётом выбора в данной работе направления волны [111] в фотонном кристалле эффективна аппроксимация трехмерной среды одномерной моделью слоистого фотонного кристалла [3,4]. В этом случае описание закона дисперсии исходного фотонного кристалла, заполненного воздухом, задается соотношением:

$$\cos k_1 a_1 \cdot \cos k_2 a_2 - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}} \sin k_1 a_1 \cdot \sin k_2 a_2 = \cos ka \quad (1)$$

Величины, входящие в (1), имеют следующий физический смысл: $\varepsilon_1 = 2,16$ – диэлектрическая проницаемость кварца; $\varepsilon_2 = 1$ – диэлектрическая проницаемость воздуха; $\eta = 0,26$ – коэффициент эффективной пористости образца; D – диаметр глобул кварца; $a = D\sqrt{3}/2$ – период структуры образца опала, $a_1 = (1 - \eta)a$, $a_2 = \eta a$; $k_i(\omega) = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon_i \mu_i}$ – волновой вектор волны в опале SiO_2 ($i=1$) и воздухе ($i=2$), где ω – циклическая частота электромагнитной волны.

На Рис. 1 приведена расчётная зависимость закона дисперсии электромагнитных волн в рассматриваемом приближении для фотонного кристалла, заполненного воздухом, в соответствии с соотношением (1) при нормальном падении излучения на поверхность (111) ГФК с диаметром глобул $D = 226$ нм.

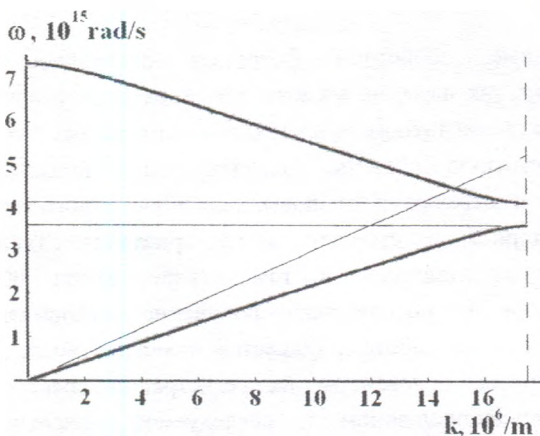


Рис. 1. Дисперсионные кривые для первых двух ветвей электромагнитных волн исходного ГФК, заполненного воздухом.

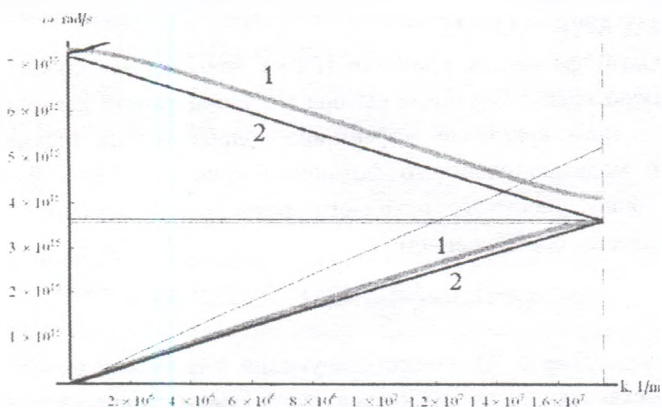


Рис. 2. Сравнение дисперсионные кривых для первых двух ветвей исходного ГФК (кривая 1) и ГФК, заполненного жидкостью (кривая 2), показатель преломления которой близок к показателю преломления кремнезёма.

На Рис. 2 приведены дисперсионные кривые для двух ветвей электромагнитных волн ГФК, заполненного жидкостью с показателем преломления, близким к показателю преломления кремнезёма. В этом случае спектральная ширина стоп-зоны приближается к нулю.

Рис. 3 и 4 иллюстрируют закон дисперсии электромагнитных волн для ГФК, заполненного диэлектриком или металлом соответственно.

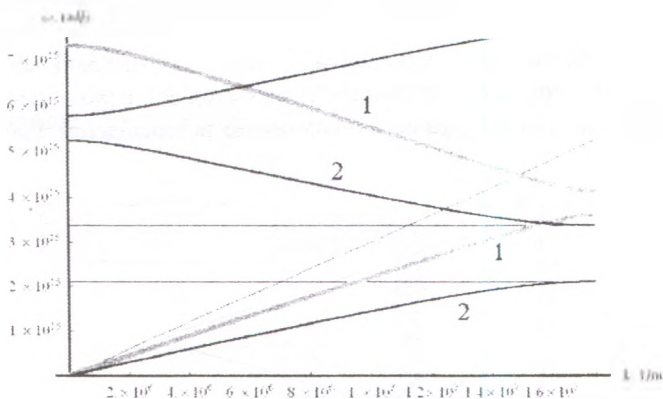


Рис. 3. Сравнение дисперсионные кривых для первых двух ветвей исходного ГФК (кривая 1) и ГФК, заполненного диэлектриком (кривая 2) с показателем преломления, большим соответствующего значения для кремнезёма.

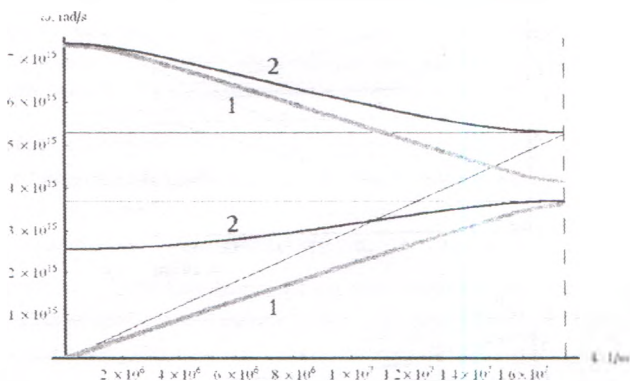


Рис. 4. Сравнение дисперсионные кривых для первых двух ветвей исходного ГФК (кривая 1) и ГФК, заполненного металлом (кривая 2).

Таким образом, теория предсказывает, что при введении диэлектриков в поры ГФК, с показателем преломления внедрённого вещества, превышающим соответствующее значение для кремнезёма, происходит изменение спектральной ширины стоп-зоны и сдвиг её положения в спектре в сторону больших длин волн (см. Рис. 1-3). При введении металла в поры фотонного кристалла наблюдается сдвиг положения стоп зоны в высокочастотную область спектра (см. Рис. 4).

Если в поры фотонного кристалла, вводится вещество, характеризующееся наличием резонансов в области спектра, близкой к положению стоп-зоны, то происходят существенные изменения вида дисперсионных кривых электромагнитных волн с формированием новых стоп-зон в различных участках спектра в зависимости от спектрального положения резонанса (см. Рис. 5).

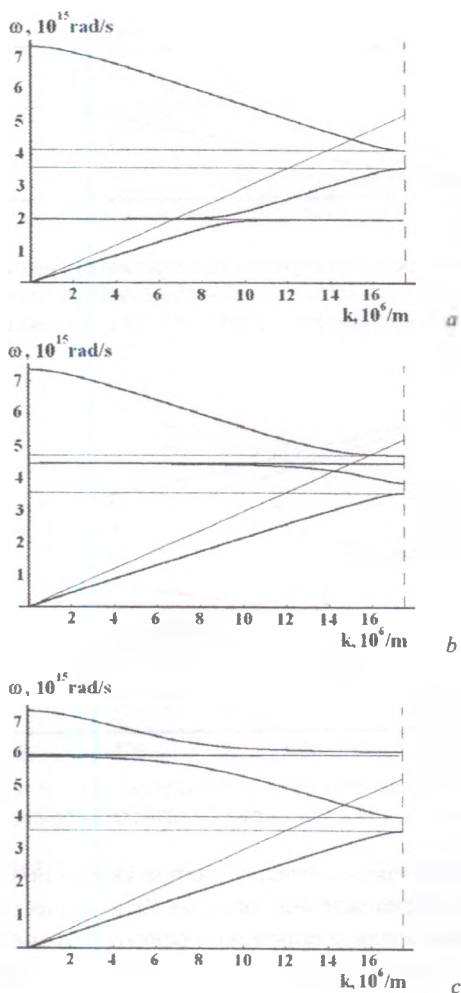


Рис. 5. Дисперсионные кривые для первых двух ветвей ГФК при наличии резонанса в различных областях спектра; а-низкочастотный резонанс, б- резонанс в области исходной стоп зоны, с- высокочастотный резонанс.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Введение различных соединений в поры опалов проводилось различными методами: в результате пропитки ГФК жидкостью, смачивающей кварц, насыщенные растворами солей с последующим отжигом, а также методом лазерной абляции (Рис. 6) и лазерной имплантации (Рис. 7).

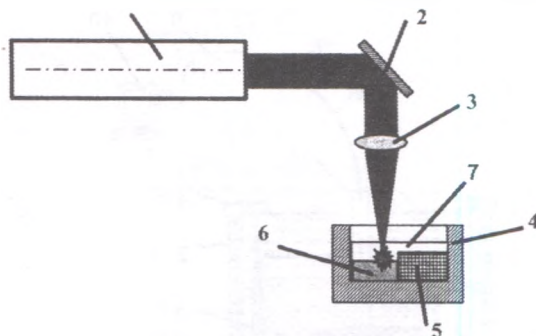


Рис. 6. Схема введения тугоплавких соединений в фотонный кристалл методом лазерной абляции; 1 – фемтосекундный лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – конденсор; 4 – кювета; 5 – фотонный кристалл; 6 – кристалл кремния; 7 – жидкость. Фемтосекундный лазер имел следующие параметры: $\lambda=744$ нм; $\tau=100$ фс, плотность энергии $W=0,1$ Дж/см²; плотность мощности $P=10^{12}$ Вт/см².

Для анализа спектров отражения широкополосного электромагнитного излучения от поверхности ГФК, в поры которых вводились различные вещества, использовалась экспериментальная установка (см. Рис.7), характеристики которой представлены ранее в работах [5-10].

При этом излучение от галогенной или дейтериевой лампы (14) подводилось с помощью волоконно-оптического зонда к поверхности ГФК(3). Диаметр световода, перпендикулярного к поверхности ГФК составлял 100 мкм. С помощью другого световода, подведённого к этому же зонду, отражённое в обратном направлении излучение направлялось к миниспектрометру типа FSD-8, обеспечивающему возможность оперативной регистрации спектра отражения в диапазоне 200-1000 нм. Таким образом, пространственное разрешение при регистрации спектров стоп-зон составляло 0,2 мм. Спектральное разрешение при регистрации спектров отражения составляло 1 нм. Использование лазерного источника света (импульсно-периодического лазера на алюмоиттриевом гранате с удвоением или учетверением частоты генерации) позволяло осуществлять дополнительную лазерную имплантацию диэлектриков или металлов в поры фотонного кристалла с одновременным контролем состояния спектра стоп-зон,

зависящего от типа и количества вещества, вводимого в поры фотонного кристалла. Использование дополнительного зонда (16) позволяло также анализировать соответствующие спектры пропускания с помощью второго миниспектрометра (9). Обработка зарегистрированных спектров отражения и пропускания осуществлялась компьютером (10).

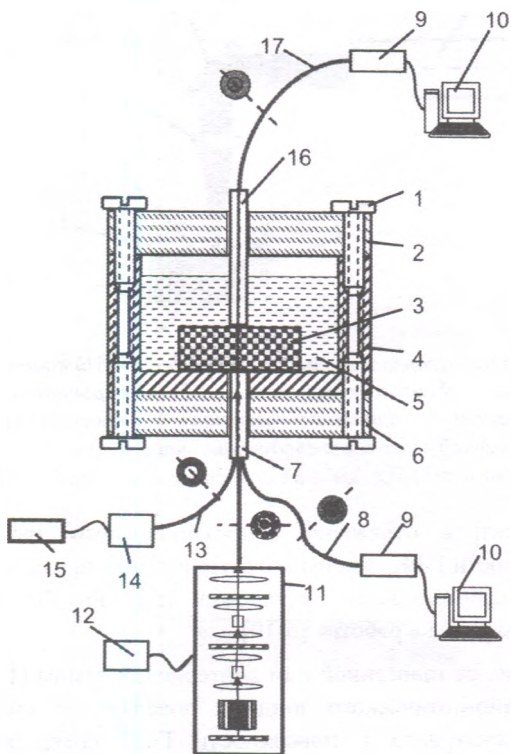


Рис. 7. Схема волоконно-оптической установки; 1 – винты; 2 – верхняя тефлоновая крышка; 3 – фотонный кристалл; 4 – кювета; 5 – жидкость; 6 – нижняя тефлоновая крышка; 7 – световодный зонд; 8 – световод; 9 – спектрометр; 10 – компьютер; 11 – лазер на алюмоиттриевом гранате; 12 – блок питания светодиодов; 13 – световод; 14 – галогенная лампа; 15 – блок питания лампы; 16 – зонд "на пропускание"; 17 – световод.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.8 приведены спектры отражения ГФК с различными диаметрами глобул, содержащих воздух (кривые 1 на рис. 8а-с) и опалов, заполненных водой

(кривые 2 на Рис. 8а-с). Как видно из Рис. 8, при увеличении диаметра глобул, а также при введении воды в поры ГФК наблюдается сдвиг положения пика отражения, соответствующего стоп-зоне, в длинноволновую область.

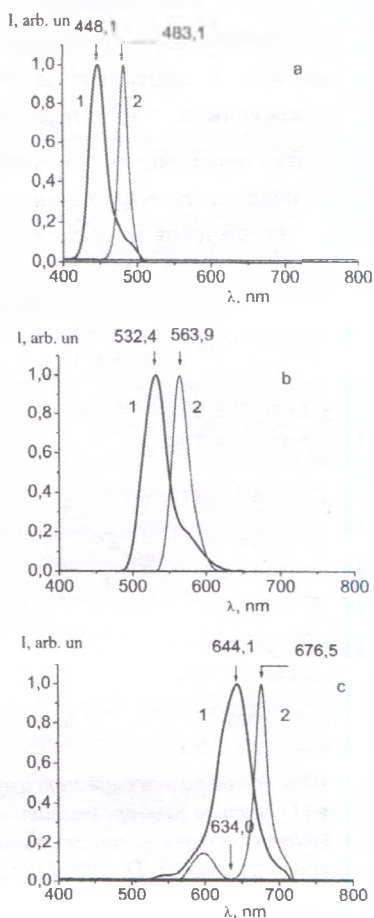


Рис. 8. Спектры отражения от поверхности (111) ГФК с различными диаметрами глобул, содержащих воздух (кривые 1) и заполненных водой (кривые 2); $D=200$ (а), 240 (b) и 290 нм (с).

Такой экспериментальный результат находится в согласии с соотношениями (2,3), справедливыми для рассматриваемой модели фотонного кристалла.

$$\lambda_{\max} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}D\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (2)$$

$$n_{\text{эфф}} = \sqrt{n_1^2 \beta + n_2^2 (1 - \beta)} \quad (3)$$

Здесь θ - угол падения излучения на поверхность (111) фотонного кристалла, D – диаметр глобул ГФК, n_1 , n_2 – показатели преломления кремнезёма и внедрённого вещества соответственно, β - коэффициент заполнения объема фотонного кристалла кремнеземом. В нашем случае $\theta=0$, $\beta=0,74$, $n_1=1,47$; для воздуха ($n_2 = 1$) $n_{\text{эфф}} = 1,363$, а для воды ($n_2 = 1,33$) $n_{\text{эфф}} = 1,435$.

Как видно из Рис. 8, пропитка опала водой приводит к сужению стоп-зоны. Такой результат согласуется с поведением выражения (3) для ширины стоп-зоны при приближении показателя преломления n_2 к n_1 , в соответствии с формулой (4) для ширины стоп-зоны:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}} \frac{4 |n_2 - n_1|}{\pi (n_2 + n_1)}. \quad (4)$$

Зависимость максимума отражения от диаметра глобул фотонного кристалла для первой стоп-зоны иллюстрируется Рис. 9.

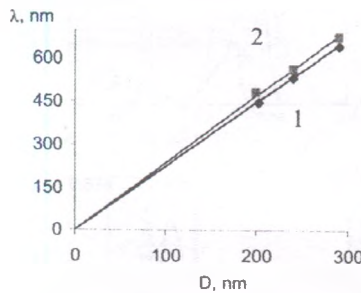


Рис. 9. Зависимость длины волны положения максимума интенсивности отраженного от поверхности (111) опала электромагнитного излучения для первой стоп-зоны от диаметра глобул кристаллов, содержащих воздух (кривая 1) и заполненных водой (кривая 2); $D=200, 240$ и 290 нм.

Рис.10 иллюстрирует вид спектра отражения от поверхности ГФК как в области первой, так и второй стоп-зоны. При этом в соответствии с соотношением (2) положение максимума в спектре отражения для исследуемых исходных кристаллов должно находиться в видимом диапазоне, а положение максимума отражения, обусловленного второй стоп-зоной – в области удвоенной частоты. Как видно из Рис. 10 в ближнем ультрафиолетовом диапазоне действительно наблюдается дополнительный пик отражения.

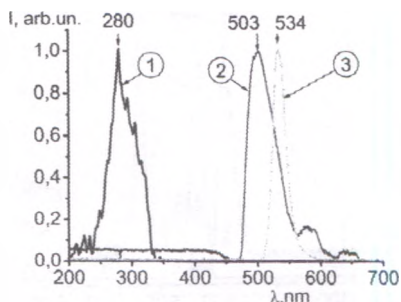


Рис. 10. Спектры отражения опалов, заполненных воздухом (кривая 2) и водой (кривые 1 и 3). Кривые 2 и 3 построены с использованием галогенной лампы, характеризующейся широкополосным спектром в видимом диапазоне. Кривая 1 получена при использовании в качестве источника излучения дейтериевой лампы, обеспечивающей широкополосное ультрафиолетовое излучение.

Наблюдаемая в спектре Рис. 10 кривая (1) характеризует параметры второй стоп-зоны. Важно отметить, что спектральное положение этой стоп-зоны сдвинуто в сторону больших длин волн по отношению к точной второй гармонике. Такой результат свидетельствует об увеличении значения показателя преломления кремнезёма при переходе в ультрафиолетовую область спектра.

Рис. 11 и 12 показывают вид спектров отражения от поверхности (111) ГФК в том случае, когда в их поры введены тугоплавкие металлы (никель и золото соответственно) методом лазерной абляции (см. Рис. 6). Как видно из Рис. 11 и 12, введение металла в опал приводит к сдвигу положения стоп-зоны в коротковолновую область спектра. Такой результат обусловлен отрицательным значением вещественной части показателя преломления металлов.

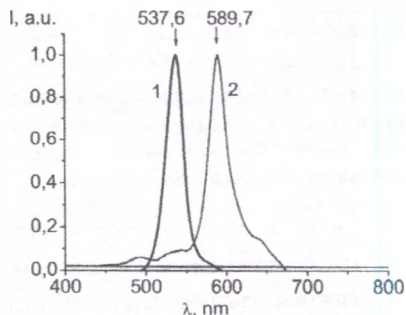


Рис. 11. Сравнение спектров отражения исходного опала (кривая 2) с соответствующим спектром для опала заполненного никелем (кривая 1).

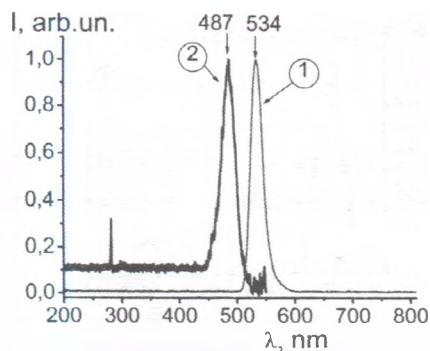


Рис. 12. Сравнение спектров отражения исходного опала, заполненного водой (кривая 1) с соответствующим спектром для опала заполненного золотом и водой (кривая 2).

Рис. 13 иллюстрирует характер изменения спектра отражения при введении в ГФК вещества (стильбена), характеризующегося резонансным экситонным поглощением в ближнем ультрафиолетовом диапазоне (330-340 нм), близким к положению второй стоп-зоны.

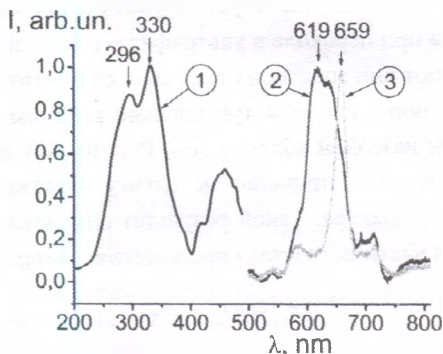


Рис. 13. Спектры отражения от ГФК, заполненного стильбеном. Кривая 2 соответствует первой стоп-зоне ГФК, заполненного стильбеном и воздухом. Кривая (3) соответствует первой стоп-зоне ГФК, заполненного стильбеном и водой. Кривая (1) соответствует резонансным стоп-зонам ГФК, заполненного стильбеном и водой.

Как видно из этого рисунка, в области второй стоп-зоны наблюдается радикальное изменение спектра по сравнению с исходным опалом (см. кривую (1) на Рис. 10). На рис.13 в ближнем ультрафиолетовом диапазоне присутствует несколько полос, соответствующих резонансным стоп-зонам, обусловленным экситонными состояниями стильбена.

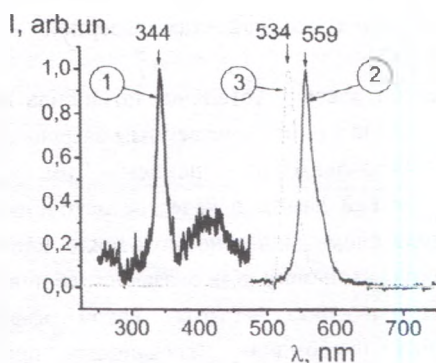


Рис. 14. Спектры отражения от ГФК, заполненного водным раствором ДНК. Кривая 2 соответствует первой стоп-зоне ГФК, заполненного воздухом. Кривая (3) соответствует первой стоп-зоне ГФК, заполненного водным раствором ДНК. Кривая (1) соответствует резонансным состояниям в стоп-зоне ГФК, заполненного водным раствором ДНК.

Аналогичная ситуация осуществляется при заполнении пор ГФК водным раствором ДНК телёнка с концентрацией 1 мг/мл (см. Рис. 14). При этом обнаруживается резкий пик отражения (344 нм) и полоса в фиолетовой области спектра. Наблюдаемые эффекты усложнения спектра стоп-зон при введении в опал веществ, характеризующихся присутствием полос поглощения в области стоп-зон исходного ГФК находятся в согласии с предсказаниями теории (см. Рис. 5).

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, нами выполнено теоретическое и экспериментальное исследование спектров стоп-зон в ГФК, заполненных различными веществами. На основе анализа одномерной модели ГФК, соответствующей заданному направлению [111] в фотонном кристалле, показано, что при введении в поры фотонного кристалла диэлектриков с показателем преломления, превышающим показатель преломления кремнезёма, ожидается сдвиг стоп-зон в длинноволновую область спектра. При введении в поры ГФК металлов теория предсказывает сдвиг спектрального положения стоп-зоны в коротковолновый диапазон. Введение в опал вещества, характеризующегося резонансным поглощением в области стоп-зон согласно теории должно приводить к дополнительным резким пикам отражения в длинноволновой или коротковолновой областях спектра. Развита экспериментальная методика введения в поры опалов различных веществ, включая тугоплавкие соединения и

металлы. Методика основана на эффектах лазерной абляции и лазерной имплантации.

Созданная волоконно-оптическая установка позволила находить параметры стоп-зон фотонного кристалла с пространственным разрешением на поверхности ГФК, равным 0,2 мм и спектральным разрешением – 1 нм.

Использование дейтериевой лампы в качестве источника широкополосного излучения в ультрафиолетовом диапазоне позволило впервые обнаружить в спектрах отражения вторую стоп-зону. Как оказалось, её положение в спектре не соответствует точному удвоению частоты. Такой эффект был объяснён возрастанием показателя преломления кремнезёма при приближении к ультрафиолетовому диапазону.

Выполненные исследования по характеристике фотонных кристаллов методом отражательной спектроскопии стоп-зон позволяют установить области аномального возрастания плотности фотонных состояний в ГФК. Знание таких областей позволит оптимизировать процессы лазерной генерации в опалах, заполненных активными средами и позволит понизить пороги для реализации различных нелинейных процессов, включая вынужденное комбинационное рассеяние света [11], вынужденное глобулярное рассеяние света [12,13], генерацию оптических гармоник, параметрическую генерацию [7] и длительное послесвечение [14,15]

Разработанная методика отражательной спектроскопии в области первой и второй стоп-зоны ГФК открывает возможность для использования ГФК, заполненных различными диэлектриками и благородными металлами, в качестве новых типов сенсоров, позволяющих по виду спектра отражения установить тип анализируемого молекулярного соединения.

Введение в поры ГФК молекул ДНК открывает возможность для распознавания и целенаправленного изменения структуры ДНК и соответствующей генетической информации под действием внешних факторов: лазерного излучения, низкочастотных электромагнитных полей и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Yablonovich. Phys.Rev.Lett. Vol.58 (1987), p.2059.
2. S. John.Phys.Rev.Let.Vol.58 (1987),p.2486.
3. В.С. Горелик, Л.И. Злобина, О.А. Троицкий, Р.И. Чаниева. Неорганические материалы, т, 44 (2008), № 1 , с.64.
4. A.P. Goncharov and V.S. Gorelik. Inorganic Materials. V.43(2007), p.386.

5. V.S. Gorelik. *J. of Russ. Laser Research*, V.27 (2006) p. 437.
6. В.С. Горелик. *Квантовая электроника*, 37, 409-432, 2007
7. V. S. Gorelik. *Laser Physics*, 2008, V. 18, No. 12, p. 1479.
8. В.С. Горелик, Н.И. Юрасов, Ю.П. Войнов, М.И. Самойлович, П.П. Свербиль. *Материалы XIV Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники»*, Москва, ОАО «ЦНИТИ Техномаш», 2008, 11-13 сентября, с. 161-163, 2008.
9. В.С. Горелик, Н.И. Юрасов, В.В. Грязнов, Ю.П. Войнов, П.П. Свербиль, М.И. Самойлович. *Неорганические материалы*, т. 45 (2009), №9, с. 1020.
10. V. S. Gorelik, N.I. Yurasov, Y.P. Voinov, M.I. Samoilovich, V.V. Gryasnov. *Solid State Phenomena*, V.152-153 (2009), p.518.
11. Vladimir S. Gorelik, Anna D. Kudryavtseva, and Nikolay V. Tchernega. *Journal of Russian Laser Research*, V. 29, No. 6, pp. 551-557, 2008.
12. Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Tcherniega N.V., Vodchits A.I. *Journal of Russian Laser Research*. 2007. V. 28. № 6. С. 567-575.
13. V.S. Gorelik. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 49, 33007 (2010).
14. В.С. Горелик, А.А. Есаков, И.И. Засавицкий. *Неорганические материалы*, 2010, т. 46, № 6, с. 716–721.
15. В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, М.В. Тареева, Н.В. Чернега. *Письма в ЖЭТФ*, т. 84, вып. 9, сс. 575-578, 2006.