

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ И ПОВЕРХНОСТИ НА СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЙ В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

Н.И. Юрасов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: nikyurasov@yandex.ru

Получено дисперсионное уравнение для возбуждений одномерного фотонного кристалла электромагнитной волной на основе метода связанных волн. Фурье-компоненты диэлектрической функции промоделированы для фотонного кристалла с учетом его поверхностной структуры и включений, имеющих отрицательную диэлектрическую проницаемость. Выведена формула, связывающая размер отверстия поверхностной поры с диаметром глобул, образующих кристаллическую структуру. Исследованы решения дисперсионного уравнения для случаев незаполненного и заполненного фотонного кристалла. В последнем случае в поры были введены металлические нановключения. Показано, что в первом случае кратные корни дисперсионного уравнения отсутствуют. Во втором — были обнаружены кратные корни, являющиеся точками поворота. Проанализировано влияние включений диаметром 1...32 нм. Размеры металлических нановключений определялись размерами пор для глобулярного фотонного кристалла с брэгговским максимумом отражения в видимой части спектра. Учтено поглощение света такими частицами.

Ключевые слова: возбуждения, круговая поляризация, фотонный кристалл, металлические нановключения, точки поворота.

INFLUENCE OF METAL NANOINCLUSIONS AND THE SURFACE ON THE EXCITATION SPECTRUM IN THE PHOTONIC CRYSTAL

N.I. Yurasov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: nikyurasov@yandex.ru

The dispersive equation for one-dimensional photonic crystal excitations by an electromagnetic wave is derived using the method of the coupled waves. Fourier components of dielectric function are simulated for the photonic crystal taking into account its surface structure and the inclusions with negative dielectric permeability. A dependence of the surface pore hole size on diameter globules forming crystal structure is derived. Solutions of the dispersive equation for the unfilled and filled photonic crystals are studied. It is shown that multiple roots of the dispersive equation are absent in the former case. In the latter case metal nanoinclusions were introduced into the pores and the multiple roots which are turn points were found. Influence of inclusions with a diameter of 1...32 nanometers was analysed. The sizes of metal nanoinclusions depend on the sizes of the pores for the globular photonic crystal with the Bragg reflection maximum in the visible. Light absorption of such particles was considered.

Keywords: excitations, circular polarization, photonic crystal, metallic nanoparticles, turn points.

В конденсированной среде, которой является фотонный кристалл (ФК), электромагнитное поле переносится различными элементарными возбуждениями. В случае нескольких видов возбуждений возможно

образование кратных корней дисперсионного уравнения при поглощении света в кристалле, которые соответствуют точкам поворота [1]. В настоящее время интенсивно изучаются физические свойства ФК [2–5]. В литературе отсутствует исследование случая кратных корней дисперсионного уравнения для ФК. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача нахождения условий для такой особенности дисперсионного уравнения.

Рассмотрим важный случай, когда волновой вектор электромагнитной волны перпендикулярен плоской границе одномерного ФК. Рассмотрим волны с круговой поляризацией. Обычно магнитная восприимчивость принимается равной нулю в видимой области спектра. Тогда из уравнений Максвелла получим волновое уравнение

$$\frac{\partial^2 E_{\pm}}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\varepsilon_{\pm} E_{\pm})}{\partial t^2} = 0, \quad (1)$$

где z — ось декартовой системы координат, перпендикулярная граничной поверхности ФК; c — скорость света; ε_{\pm} — цилиндрические компоненты диэлектрической функции. Ищем решение уравнения методом связанных волн [6] в следующей форме:

$$E_{\pm}(t, z) = e_{\pm}(\omega, k, z) e^{-i\omega t + ikz}. \quad (2)$$

Здесь $e_{\pm}(\omega, k, z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e_{\pm n}(\omega, k) e^{ingz}$; $g = 2\pi/a$; a — параметр кристаллической решетки; ω — круговая частота; k — волновой вектор. Диэлектрическую функцию ФК разложим в ряд Фурье

$$\varepsilon_{\pm}(z) = \sum_l \varepsilon_{\pm l} e^{ilgz}; \quad \varepsilon_{\pm l} = \frac{1}{a} \int_0^a \varepsilon_{\pm}(z) e^{-ilgz} dz, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \quad (3)$$

Из ряда (3) использовали слагаемые с номерами l , равными $0, \pm 1$. После подстановки решения (2) в уравнение (1) была получена бесконечная система линейных уравнений для определения фурье-амплитуд $e_{\pm n}(\omega, k)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$. Ограничимся приближением, для которого выполнено условие $n = 0, \pm 1$. Введем следующие обозначения: $k_0 = \omega/c$; $g_0 = g/k_0$; $K = k/k_0$. В результате из (1) и (2) получим дисперсионное уравнение

$$D(\omega, k) = K^6 - a_2 K^4 + a_4 K^2 - a_6 = 0, \quad (4)$$

$a_2 = 3\varepsilon_0 + 2g_0^2$; $a_4 = 3\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_{-1}\varepsilon_1 + g_0^4$; $a_6 = \varepsilon_0^3 - 2\varepsilon_{-1}\varepsilon_0\varepsilon_1 - 2(\varepsilon_0^2 - \varepsilon_{-1}\varepsilon_1)g_0^2 + \varepsilon_0 g_0^4$. Для наличия кратных корней должны быть выполнены условия

$$\frac{\partial D}{\partial k} = 0; \quad \frac{\partial D}{\partial \omega} \neq 0,$$

которым соответствует ноль групповой скорости. Это означает, что внутри кристалла образуется стоячая волна у поверхности, на которую падает волна из окружающей среды. Следовательно, имеем уравнение, дополнительное к дисперсионному уравнению:

$$K^4 - b_2 K^2 + b_4 = 0, \quad (5)$$

где $b_2 = 2\varepsilon_0 + \frac{4}{3}g_0^2$; $b_4 = \varepsilon_0^2 - \frac{2\varepsilon_{-1}\varepsilon_1}{3} + \frac{g_0^4}{3}$. Условие совместности системы уравнений (4), (5) определяет уравнение условий возникновения кратного корня, которое удобно представить в форме

$$F = F_1 + iF_2 = A^2 - b_2 AB + b_4 B^2 = 0, \quad (6)$$

где $A = a_6 - b_4(b_2 - a_2)$; $B = a_4 - b_4 - b_2(b_2 - a_2)$. Равенство (6) — это неявное уравнение для определения условий возникновения кратных корней. При поглощении света в ФК коэффициенты в уравнениях (4) и (5) являются комплексными числами. При этом из уравнения (6) можно определить энергию фотона, которой соответствует максимум в спектре отражения ФК.

Коэффициент ε_0 был рассчитан по условию

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{a} \int_0^a \varepsilon_{\pm}(z) dz = \varepsilon_D(1 - \eta_1 - \eta_2) + \eta_2 + \varepsilon_F \eta_1, \quad (7)$$

где ε_D — диэлектрическая функция для элементов решетки ФК (диэлектрических глобул); η_1 — объемная доля включений, расположенных в порах; η_2 — объемная доля оставшихся пор; ε_F — диэлектрическая функция включений. Диэлектрическая проницаемость аморфного кремнезема в видимой области спектра равна 2,16, его показатель преломления для этого интервала — 1,47 [7]. Чтобы вычислить коэффициенты $\varepsilon_{-1}, \varepsilon_1$, используем два условия: 1) равенство этих коэффициентов; 2) условие, связанное с изменением диэлектрической проницаемости в слое между внешней средой и первой кристаллической плоскостью. Для получения второго условия рассмотрим модель переходного слоя. В приближении эффективной среды для переходного слоя запишем формулу

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_D(1 - \langle \eta \rangle) + \langle \eta \rangle, \quad (8)$$

где $\langle \eta \rangle$ — объемная доля в занятой порами области слоя. Используем в качестве объема слой, заключенный между плоскостями $z = 0$ и $z = D/2$, D — диаметр шара из аморфного кремнезема (атома глобулярного ФК с гранецентрированной кубической решеткой). Вычитая из объема слоя, принятого за единицу, относительный объем, занятый

плотно упакованной решеткой из полусфер, получаем формулу

$$\langle \eta_0 \rangle = 1 - \frac{\pi}{3\sqrt{3}}, \quad (9)$$

Числовая оценка по формуле (9) составляет 0,395. Особое условие, использовавшееся при выводе формулы для коэффициентов $\varepsilon_{-1}, \varepsilon_1$, состояло в вычислении диэлектрической функции на первой кристаллической плоскости по формуле

$$\varepsilon \left(z = \frac{D}{2} \right) = \varepsilon_D(1 - \eta_{10} - \eta_{20}) + \eta_{20} + \varepsilon_F \eta_{10} = \varepsilon_{-1} + \varepsilon_0 + \varepsilon_1, \quad (10)$$

где η_{10}, η_{20} — значения величин η_1, η_2 на первой кристаллической плоскости, $\langle \eta_0 \rangle = \eta_{10} + \eta_{20}$. Таким образом, коэффициенты $\varepsilon_{-1}, \varepsilon_1$ определены из условия их равенства и с учетом формул (7)–(10). Формула (10) получена для случая, когда в оставшихся порах оказалось две среды, одна из которых воздух или вакуум. Если эта среда имеет диэлектрическую проницаемость ε_2 , не равную единице, то в формулах (7) и (10) вместо слагаемых η_2 и η_{20} должны быть слагаемые $\varepsilon_2 \eta_2$ и $\varepsilon_2 \eta_{20}$.

С использованием коэффициентов уравнений (4)–(6) было выполнено числовое моделирование в среде Maple [8]. При значениях параметров задачи $\eta_{20} = 0,395, \eta_2 = 0,26, \varepsilon_F = 0, \eta_1 = 0, \varepsilon_D = 2,16$ было получено $F \neq 0, F_1 > 0, F_2 = 0$, т.е. равенство (6) не выполнено и кратные корни отсутствуют. Следовательно, в случае незаполненного глобулярного ФК нет точек поворота.

При плотной упаковке шаров аморфного кремнезема на поверхности происходит выход пор. Рассмотрим плоскопараллельный слой толщиной D , заполненный сферами такого диаметра при плотной упаковке. Между каждой тройкой соприкасающихся шаров есть сквозная пора. Проведем плоскость через центры этих шаров. Между сечениями шаров получим сечение поры в виде криволинейного треугольника, стороны которого являются дугами радиусом $D/2$. Центр этого треугольника представляет собой центр равностороннего треугольника, вершины которого совпадают с центрами выбранных шаров. Высота этого треугольника $D\sqrt{3}/2$. В равностороннем треугольнике высоты делятся центром в отношении 1:2, поэтому расстояние от вершины равностороннего треугольника до его центра составляет $D\sqrt{3}/3$. Вычитая из этого значения радиус сферы, находим половину максимального диаметра сферической частицы, которая может пройти через пору между тремя шарами. Максимальный диаметр сферической частицы

$$d_{\max} = (2/\sqrt{3} - 1)D, \quad (11)$$

т.е. при диаметре глобулы 200 нм максимальный диаметр проникающей частицы равен 31 нм, а при диаметре глобулы 300 нм — 47 нм.

Диэлектрическая функция металлических нановключений может зависеть от частоты, времени свободного пробега электронов и размера частицы. В видимой области спектра также необходимо учитывать частоты межзонных переходов. Поэтому для численного моделирования были взяты экспериментальные значения диэлектрической функции металлических нановключений из работы [9], в которой изучены диэлектрическая функция нановключений золота. Вещественная и мнимая части этой функции были аппроксимированы по следующим формулам:

$$\varepsilon_{1F} = \varepsilon_{10} + (\varepsilon_{1R} - \varepsilon_{10})(1 - \exp\left(-\frac{E - E_0}{E_R - E}\right));$$

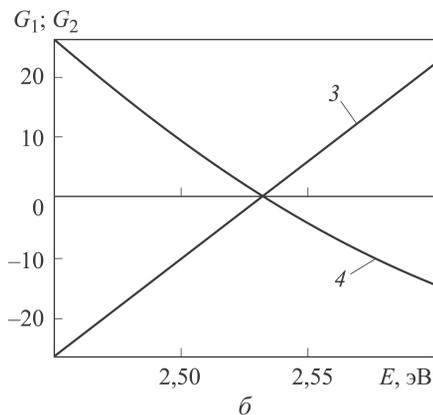
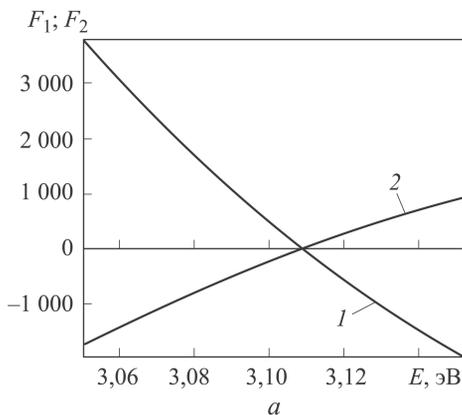
$$\varepsilon_{2F} = \varepsilon_{20} + (\varepsilon_{2R} - \varepsilon_{20}) \operatorname{th}\left(\frac{E - E_0}{E_R - E}\right),$$

где $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{13} + (\varepsilon_{14} - \varepsilon_{13}) \exp(-d_1/d_0)$; $\varepsilon_{1R} = \varepsilon_{15} + (\varepsilon_{16} - \varepsilon_{15}) \exp(-d_1/d_0)$; $\varepsilon_{20} = \varepsilon_{17} + (\varepsilon_{18} - \varepsilon_{17}) \exp(-d_1/d_0)$; $\varepsilon_{2R} = \varepsilon_{19} + (\varepsilon_{20} - \varepsilon_{19}) \exp(-d_1/d_0)$; $\varepsilon_{13} = -10,5$; $\varepsilon_{14} = -15,0$; $\varepsilon_{15} = -0,50$; $\varepsilon_{16} = -4,0$; $\varepsilon_{17} = 1,3$; $\varepsilon_{18} = 10,0$; $\varepsilon_{19} = 5,5$; $\varepsilon_{20} = 6,5$; d_1 — диаметр частицы золота; d_0 — параметр, $d_0 = 4,7$ нм; E_0 — параметр, $E_0 = 2,0$ эВ; E_R — энергия межзонного перехода, $E_R = 3,5$ эВ. В случае заполнения ФК нановключениями золота с параметрами диэлектрической функции, взятыми из работы [9], было реализовано условие существования кратных корней. В соответствии с формулой (11) диаметр частицы золота варьировался в пределах 1...32 нм. Типичный результат расчета (часть *a* рисунка) получен при следующих значениях: диаметр частицы $d_1 = 7,7$ нм; объемная концентрация металла 24,5%; $D = 200$ нм; объемная доля воздуха 1,5%. Длина волны электромагнитного излучения равна 400 нм.

Дисперсионное уравнение (4) допускает существование более сложного случая, когда имеет место корень с кратностью три. Этот случай определяет условие

$$G = G_1 + iG_2 = a_2a_4 - 9a_6 = 0. \quad (12)$$

При анализе возможности получения указанного случая на основе равенства (12) было обнаружено, что он отсутствует для незаполненного глобулярного ФК. Трехкратный корень дисперсионного уравнения может существовать в глобулярном ФК, если в его поры поместить нановключения золота (часть *b* рисунка). Пример реализации этой возможности получен при следующих значениях: диаметр частицы $d_1 = 5,8$ нм; объемная концентрация металла 20,5%; $D = 300$ нм; объемная доля воздуха 5,5%; длина волны электромагнитного излучения 490 нм.



Зависимость компонент функции $F = F_1 + iF_2$ от энергии фотонов в области ее нулевого значения для искусственного опала с нановключениями золота в области простой точки поворота (а) и зависимость компонент функции $G = G_1 + iG_2$ от энергии фотонов в области ее нулевого значения для этого же опала в области сложной точки поворота (б):

1 – F_1 ; 2 – F_2 ; 3 – G_1 ; 4 – G_2

Следовательно, при заполнении пор глобулярного ФК частицами золота в спектре ФК возможны два вида точек поворота.

Выводы. 1. Найдено уравнение для определения пересечений двух дисперсионных кривых в фотонных кристаллах.

2. В ходе числового моделирования для опаловой матрицы без включений (глобулярный ФК) доказано отсутствие пересечения дисперсионных кривых.

3. Для опаловой матрицы с нановключениями частиц золота найдено пересечение дисперсионных кривых в видимой области, т.е. точка поворота в спектре.

4. Обнаружена область существования более сложного пересечения, которому соответствует тройное пересечение дисперсионных кривых, и показано ее отсутствие, если в ФК нет включений.

5. Теория пересечения дисперсионных кривых распространена на ФК, т.е. пористую среду с периодической модуляцией диэлектрической функции, для которой обнаружено два вида точек поворота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1974. 752 с.
2. Kuai S.L., Bader G., Ashrit P.V. Tunable electrochromic photonic crystals // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 221110/1–221110/3.
3. Gorelik V.S., Yurasov N.I., Voinov Yu.P., Samoilovich M.I., Gryaznov V.V. The Reflectance Spectra of Photonic Crystals with Embedded Ferrite Inclusions // Solid State Phenomena. 2009. Vol. 152–153. P. 518–521.
4. Войнов Ю.П., Горелик В.С., Злобина Л.И., Филатов В.В. Спектры отражения опалов с порами, заполненными золотом или серебром // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1211–1216.

5. Fang M., Volotinen T.T., Kulkamin S.S., Belova L., Rao K.W. Effect of embedding Fe₃O₄ nanoparticles in silica spheres on the optical transmission properties of three-dimensional magnetic photonic crystals // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 103501/1–103501/6.
6. Кузелев М.В., Рухадзе А.А. Методы теории волн в средах с дисперсией. М.: Физматлит, 2007. 270 с.
7. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Б.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
8. Прохоров Г.В., Леденев М.А., Колбеев В.В. Пакет символьных вычислений Maple V. М.: Компания “Петит”, 1997. 200 с.
9. Kreibig U. Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles // *J. Phys. (France) IV. Colloq. C2.* 1977. Vol. 38. Suppl. No. 7. P. 97–103.

REFERENCES

- [1] Agranovich V.M., Ginzburg V.L. Kristallooptika s uchetom prostranstvennoy dispersii i teoriiya eksitonov [Crystal optics with allowance for spatial dispersion and exciton theory]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 752 p.
- [2] Kuai S.L., Bader G., Ashrit P.V. Tunable electrochromic photonic crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, pp. 221110/1–221110/3.
- [3] Gorelik V.S., Yurasov N.I., Voinov Yu.P., Samoilovich M.I., Gryaznov V.V. The Reflectance Spectra of Photonic Crystals with Embedded Ferrite Inclusions. *Solid State Phenomena*, 2009, vol. 152–153, pp. 518–521.
- [4] Voynov Yu.P., Gorelik V.S., Zlobina L.I., Filatov V.V. Reflection spectra of opals with pores filled with gold or silver. *Neorg. Mater.* [Inorg. Mater.], 2009, vol. 45, no. 10, pp. 1211–1216 (in Russ.).
- [5] Fang M., Volotinen T.T., Kulkamin S.S., Belova L., Rao K.W. Effect of embedding Fe₃O₄ nanoparticles in silica spheres on the optical transmission properties of three-dimensional magnetic photonic crystals. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 103501/1–103501/6.
- [6] Kuzelev M.V., Rukhadze A.A. Metody teorii voln v sredakh s dispersiey [Methods of the wave theory for media with dispersion]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 270 p.
- [7] Grigor'ev I.S., Meylikhov B.Z. Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical Quantities: A Handbook]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p.
- [8] Prokhorov G.V., Ledenev M.A., Kolbееv V.V. Paket simvol'nykh vychisleniy Maple V [Package of symbolic computation Maple V]. Moscow, Kompaniya “Petit” Publ., 1997. 200 p.
- [9] Kreibig U. Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles. *J. Phys. (France) IV. Colloq. C2*, 1977, vol. 38, suppl. no. 7, pp. 97–103.

Статья поступила в редакцию 23.12.2013

Николай Ильич Юрасов — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 70 научных работ в области физики конденсированного состояния (магнитных и кинетических явлений, интерференционных эффектов, квантовой гравитации и устойчивости тяжелых ядер).
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

N.I. Yurasov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 70 publications in the field of condensed physics.
Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.