

УДК 535.37

## КОНВЕРСИОННОЕ ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА ОТ ПОВЕРХНОСТИ ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ЦЕНТРАМИ

Е.А. Вощинский<sup>1</sup>, В.С. Горелик<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Москва (e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru);

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет  
им. Н.Э. Баумана, Москва

*Выполнен теоретический анализ дисперсионных зависимостей для одномерной модели фотонного кристалла с учетом присутствия резонансов диэлектрической проницаемости. Экспериментально с использованием волоконно-оптической методики установлены закономерности конверсионного отражения света, наблюдаемого для фотонных кристаллов, содержащих люминесцирующие центры.*

**Ключевые слова:** фотонные кристаллы, опал, конверсия, люминесценция, рассеяние, спектр, светодиод, лазер, отражение.

## CONVERSIONAL LIGHT REFLECTANCE FROM THE SURFACE OF GLOBULAR PHOTONIC CRYSTALS

Ye.A. Voshchinsky<sup>1</sup>, V.S. Gorelik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow  
(e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru);

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow

*The results of studies of laws of electromagnetic-radiation reflection from the surface of the globular photonic crystals are presented. Theoretical analysis was performed for the one-dimensional model of photonic crystal taking into account the presence of dielectric permeability resonances. Experimental studies were conducted using the fiber-optical technique. The regularities of conversional light reflection observed for photonic crystals that contain luminescing centers are established. The spectrum of conversional reflection excited by the quasi-monochromatic radiation is similar to the spectrum of selective reflection caused by the stop-band presence.*

**Keywords:** photonic crystals, opal, conversion, luminescence, scattering, spectrum, light-emitting diode, laser, reflection.

**1. Введение.** Глобулярные фотонные кристаллы представляют собой [1, 2] трехмерную пространственно-упорядоченную структуру, сформированную в виде плотно упакованных глобул (шариков) с фиксированным диаметром. В частности, примерами глобулярных фотонных кристаллов являются искусственные опаловые матрицы, построенные из глобул кремнезема или полистирола и имеющие структуру гранецентрированной кубической решетки. Диаметр глобул обычно

составляет 200...600 нм и зависит от условий формирования фотонного кристалла.

Характерное свойство глобулярных фотонных кристаллов [3, 4] — это присутствие в них разрешенных и запрещенных энергетических зон в видимой области спектра. Как выяснилось в результате экспериментальных исследований [5–10], при освещении фотонного кристалла широкополосным излучением видимого диапазона наблюдается отраженное от поверхности излучение, обусловленное присутствием стоп-зоны в этой области. Если эта поверхность освещается монохроматическим или квазимонохроматическим излучением, частота которого находится выше (down-conversion) или ниже (up-conversion) частот, соответствующих положению стоп-зоны, отраженное излучение также наблюдается [10] в области стоп-зоны фотонного кристалла. Такой эффект конверсионного отражения объясняется присутствием в фотонном кристалле люминесцирующих центров и соответствующей модуляцией плотности фотонных состояний в области стоп-зон фотонного кристалла.

В настоящей работе дан анализ спектров отражения от поверхности фотонного кристалла с учетом как стоп-зон, так и резонансов диэлектрической проницаемости исходного искусственного опала и введенного в него вещества. Приведены микроскопические механизмы, объясняющие природу конверсионного отражения света от поверхности фотонного кристалла.

**2. К теории селективного и конверсионного отражения при нормальном падении света на поверхность фотонного кристалла.** При нормальном падении ( $\varphi = \psi = 0$ ) на поверхность (111) глобулярного фотонного кристалла соотношение Брэгга принимает вид

$$2an_{ef}(\omega) = m\lambda_m \quad (m = 1, 2, \dots); \quad (1)$$

$$a = \sqrt{\frac{2}{3}} D; \quad n_{ef}^2(\omega) = n_1^2(\omega)\eta + n_2^2(\omega)(1 - \eta). \quad (2)$$

Здесь  $D$  — диаметр глобул;  $n_1(\omega)$  — показатель преломления кремнезема;  $n_2(\omega)$  — показатель преломления вещества, введенного в поры глобулярного фотонного кристалла;  $\eta = 0,76$ ;  $\lambda_m$  — длина волны максимума интенсивности отраженного излучения, задающая спектральное положение центра соответствующей стоп-зоны.

С учетом фиксированного направления распространения падающего [111] и отраженного  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  излучения относительно поверхности фотонного кристалла воспользуемся аппроксимацией трехмерной среды эффективной одномерной моделью слоистого фотонного кристалла

[3, 4]. В этом случае закон дисперсии  $\omega(k)$  электромагнитных волн в фотонном кристалле находится из соотношения

$$\cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2) = \cos(ka). \quad (3)$$

Здесь  $\varepsilon_1(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость кремнезема;  $\varepsilon_2(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость вещества, введенного в поры искусственного опала;  $k_i(\omega) = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon_i(\omega)}$ ;  $\omega$  — циклическая частота электромагнитной волны;  $c_0$  — скорость света в вакууме;  $\varepsilon_i(\omega)$  — соответствующая диэлектрическая проницаемость ( $i = 1, 2$ );  $a = \sqrt{2/3}D$  — период кристаллической решетки,  $D$  — диаметр глобул кварца;  $a_1 = \eta a$ ,  $a_2 = (1 - \eta)a$ .

На основе полученного из (3) соотношения для  $k(\omega)$  установлена зависимость показателя преломления фотонного кристалла от частоты:

$$n(\omega) = \frac{c_0 k(\omega)}{\omega} \text{ при } \frac{d\omega}{dk} > 0; \quad (4a)$$

$$n(\omega) = -\frac{c_0 k(\omega)}{\omega} \text{ при } \frac{d\omega}{dk} < 0. \quad (4b)$$

Коэффициент селективного отражения электромагнитного излучения от поверхности (111) образца при нормальном падении на эту поверхность широкополосного электромагнитного излучения рассчитывается по формуле [3]

$$R(\omega) = \left[ \frac{|n(\omega)| - 1}{|n(\omega)| + 1} \right]^2. \quad (5)$$

Дисперсия групповой скорости электромагнитных волн находится из соотношения

$$V_{gr}(\omega) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \left( \frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Эффективная масса квазичастиц (фотонов и поляритонов), соответствующих рассматриваемым электромагнитным волнам, определяется в соответствии с работой [11]:

$$m(\omega) = \hbar \left( \frac{d^2\omega}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left[ V_{gr}(\omega) \frac{dV_{gr}(\omega)}{d\omega} \right]^{-1}. \quad (7)$$

Закон дисперсии показателя преломления кремнезема имеет вид [12]

$$n_1^2(\lambda) = 1 + \frac{0,6962\lambda^2}{\lambda^2 - 0,0684^2} + \frac{0,4079\lambda^2}{\lambda^2 - 0,1162^2} + \frac{0,8975\lambda^2}{\lambda^2 - 9,896^2}. \quad (8a)$$

Здесь и далее длина волны  $\lambda$  задается в микрометрах. Величина  $n_2(\lambda)$  в случае исходного опала (для воздуха) принималась равной единице.

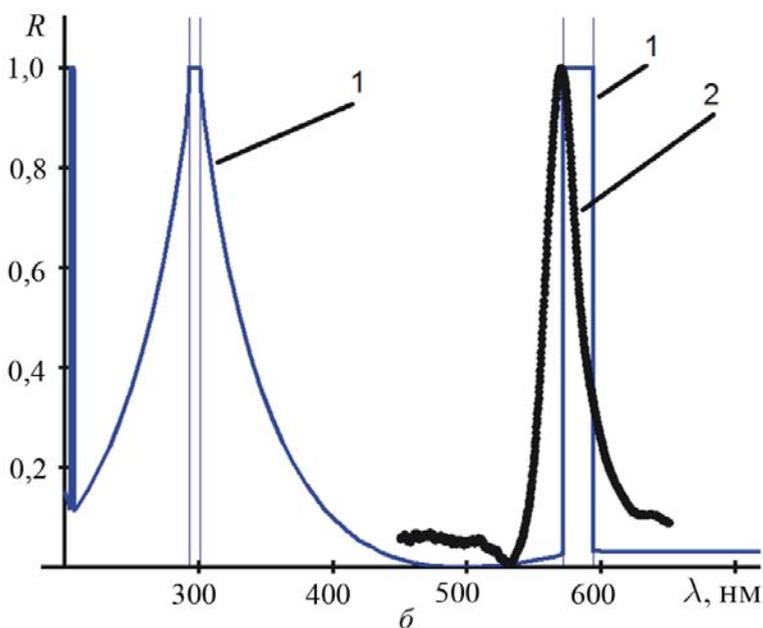
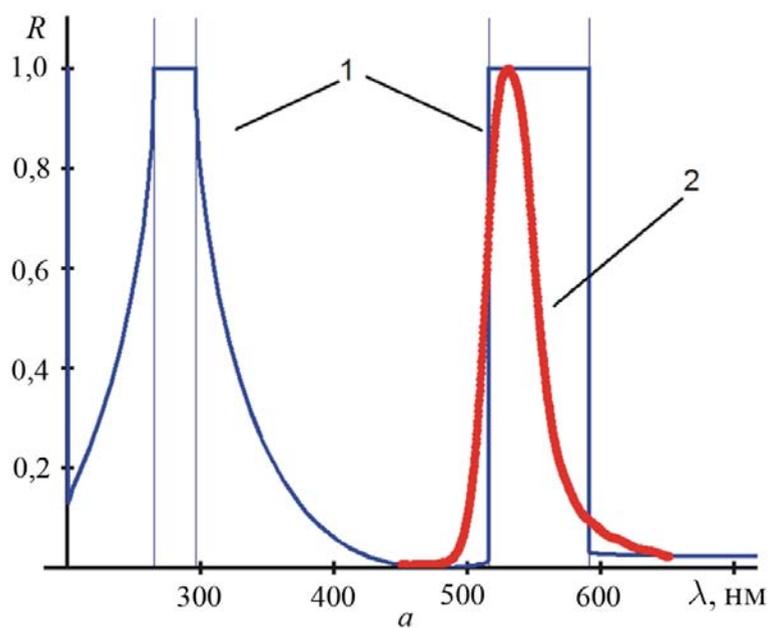
Для кристалла с порами, заполненными водой, величина  $n_2(\lambda)$  определяется соотношением [13]

$$n_2^2(\lambda) = 1 + \frac{5,667 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 5,084 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,732 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,818 \cdot 10^{-2}} + \frac{2,096 \cdot 10^{-2} \lambda^2}{\lambda^2 - 2,625 \cdot 10^{-2}} + \frac{1,125 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,074 \cdot 10^1}. \quad (86)$$

С учетом резонансов, присутствующих в зависимостях (8а) и (8б), селективное отражение широкополосного электромагнитного излучения должно наблюдаться не только в области стоп-зон фотонного кристалла в видимой области спектра, но и в области резонансов в ультрафиолетовом или инфракрасном диапазоне.

Рассчитанные по формуле (5) спектры отражения для первой и второй стоп-зон в видимом диапазоне и их сравнение с экспериментальными данными при нормальном падении широкополосного излучения галогеновой лампы на поверхность (111) приведены на рис. 1. Экспериментальные данные получены в области первой стоп-зоны для исходного фотонного кристалла (рис. 1, а) с диаметром глобул  $D = 250$  нм и для кристалла, заполненного водой (рис. 1, б). Как видно, наблюдается близость спектральных положений рассчитанных и экспериментальных кривых, но их форма существенно различается. Такое несоответствие можно объяснить необходимостью учета затухания электромагнитных волн в реальном фотонном кристалле и соответствующего усложнения зависимостей (8а) и (8б).

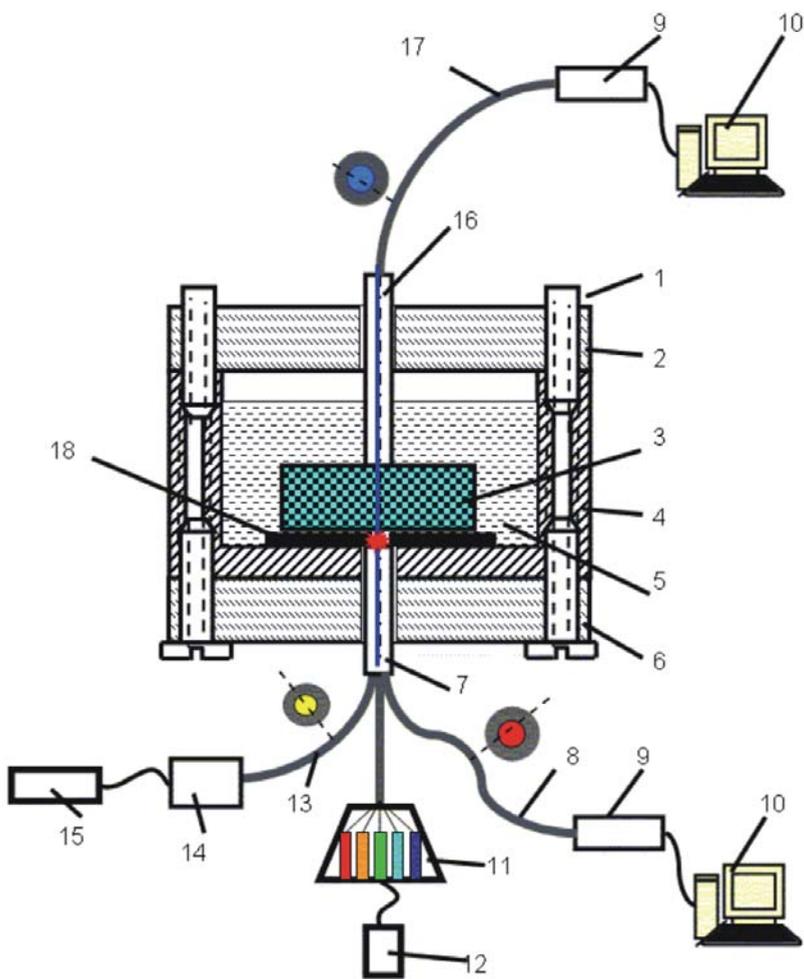
При наличии в искусственном опале люминесцирующих центров под действием возбуждающего излучения в объеме глобулярного фотонного кристалла возникает вторичное излучение — стоксова или антистоксова фотолюминесценция. Один из микроскопических механизмов возникновения фотолюминесценции в фотонных кристаллах состоит в возбуждении под действием возбуждающего излучения экситона люминесцирующего центра с последующим распадом этого экситона на два фотона, один из которых соответствует положению стоп-зоны. Таким образом, под действием квазимонохроматического возбуждающего излучения должно наблюдаться конверсионное отражение возбуждающего излучения с изменением его частоты. Спектр конверсионного отражения находится в области стоп-зоны и близок к спектру отражения, наблюдаемого при накачке широкополосным излучением. Из-за аномального уменьшения плотности фотонных состояний в области стоп-зоны проникание люминесценции в этой области



**Рис. 1.** Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) зависимости коэффициентов отражения исходного глобулярного фотонного кристалла (а) и образца, заполненного водой (б)

вглубь кристалла запрещено, что приводит к минимуму в спектре люминесценции, наблюдаемом по схеме “на просвет”. При использовании коротковолнового возбуждающего излучения стоп-зона находится в стоксовой области фотолюминесценции, что соответствует эффекту down-conversion. При использовании длинноволнового возбуждающего излучения стоп-зона находится в антистоксовой области фотолюминесценции. Наблюдение эффекта up-conversion возможно только при использовании антистоксовых люминофоров, а также при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения за счет процессов двухфотонно-возбуждаемой фотолюминесценции [3].

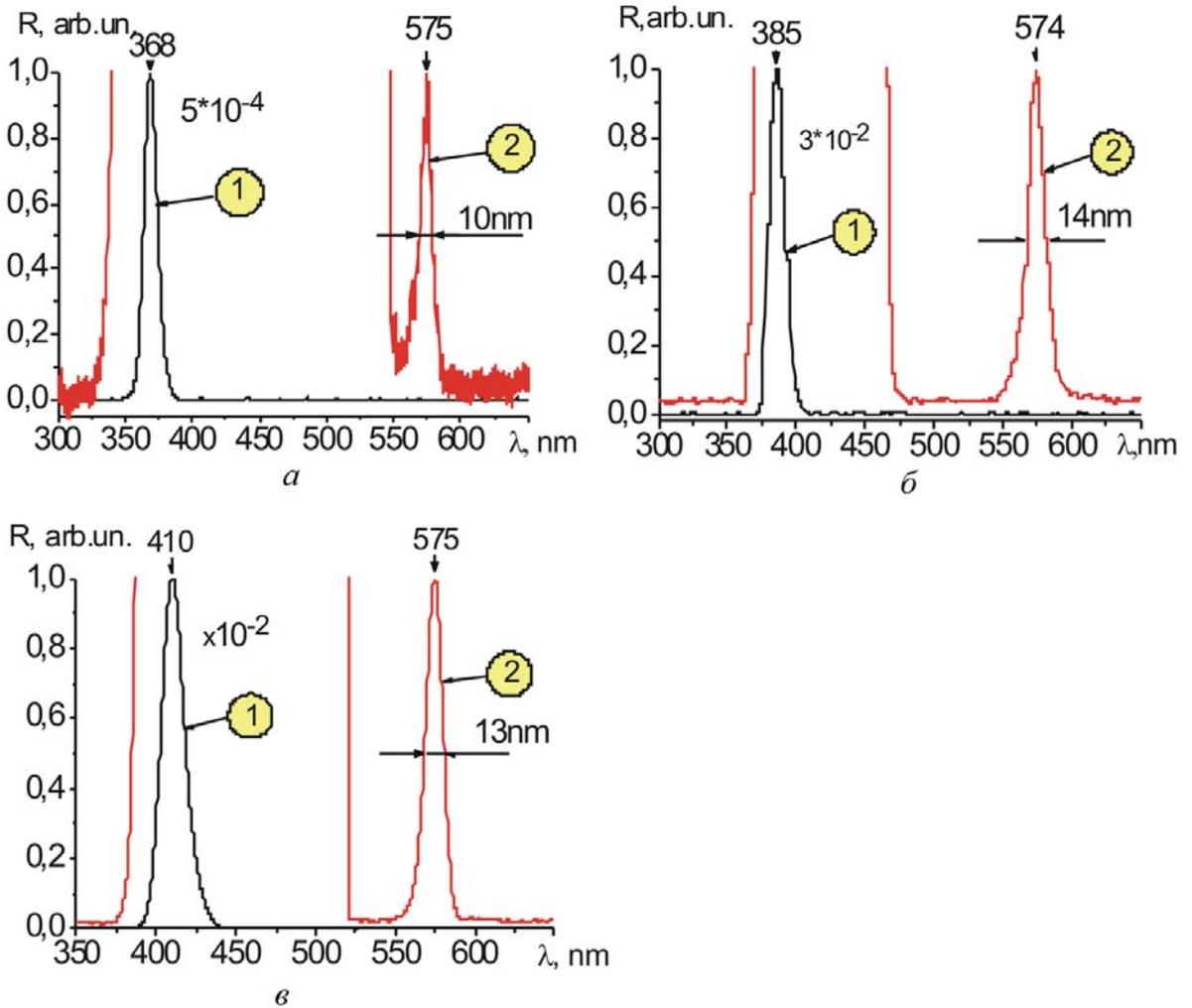
**3. Условия для наблюдения конверсионного отражения света.** Известно, что в аморфном кварце всегда присутствуют хромофорные



**Рис. 2.** Схема установки для наблюдения конверсионного отражения при использовании в качестве источников возбуждающего излучения светодиодов: 1 – винты; 2 – верхняя тефлоновая крышка; 3 – фотонный кристалл; 4 – кювета; 5 – жидкость; 6 – нижняя тефлоновая крышка; 7 – световолоконный зонд; 8 – световод; 9 – спектрометр; 10 – компьютер; 11 – блок светодиодов; 12 – блок питания светодиодов; 13 – световод; 14 – галогеновая лампа; 15 – блок питания лампы; 16 – зонд “на пропускание”; 17 – световод; 18 – диафрагма ближнего поля

группы, обусловленные дефектами, приводящими к возникновению фотолюминесценции при ультрафиолетовом возбуждении. В частности, известно, что использование второй оптической гармоники лазера на парах меди (длина волны 255,3 и 289,1 нм) привело к наблюдению фотолюминесценции плавленного кварца в области 300 нм, а также в фиолетовой и синей областях спектра. Особенно сильно такая фотолюминесценция проявляется при низких температурах.

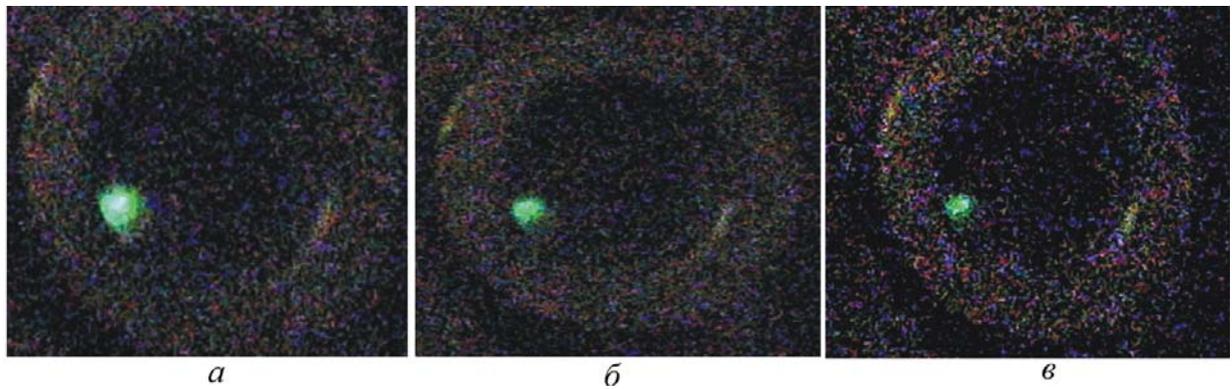
Рассмотрим результаты наблюдения вторичного излучения в искусственных опалах, полученных при использовании светодиодов ультрафиолетового и синего диапазонов. Схема волоконно-оптической установки, приведенной на рис. 2, включает в себя трехжильный волоконно-оптический зонд 7, соединенный со светодиодами 11, галогеновой лампой 14 и миниспектрографом 9 типа FSD8. Исследуемый образец помещается в кювету 4, которую можно заполнять жидкостью. Спектры отражения от поверхности (111) фотонного кристалла,



**Рис. 3.** Спектры конверсионного отражения (2), полученные при квазимонохроматическом коротковолновом возбуждении светодиодами (1) с длинами волн 368 (а), 385 (б) и 410 нм (в)

облучаемого квазимонохроматическим излучением светодиодов, регистрировались в цифровом виде с помощью миниспектрографа и обрабатывались с помощью программы Origin (рис. 3). Здесь же приведены контуры возбуждающих линий при существенно меньших значениях экспозиции. Как выяснилось из эксперимента, форма спектра конверсионного отражения хорошо согласуется с видом спектра селективного отражения, полученного с помощью галогеновой лампы (см. рис. 1, б).

Вторая часть эксперимента проводилась для наблюдения конверсионного отражения света от поверхности (111) искусственного опала при низких температурах с использованием квазимонохроматического возбуждающего излучения азотного лазера с длиной волны генерации 337,1 нм и частотой следования 50 Гц коротких импульсов длительностью 10 нс. Излучение азотного лазера через собирающую линзу с фокусным расстоянием 10 см направлялось на образец, помещенный в вакуумный криостат. Поверхность (111) образца расположена под углом  $45^\circ$  относительно направления луча возбуждающего излучения. Вто-



**Рис. 4. Фотоснимки конверсионного отражения света от поверхности фотонного кристалла при возбуждении азотным лазером при температуре образца  $T = 80$  К, полученные при значениях задержки после выключения источника возбуждения 0,5 (а), 1,0 (б) и 1,5 с (в)**

ричное излучение наблюдалось под углом  $90^\circ$  относительно направления луча возбуждающего излучения и собиралось линзой с фокусным расстоянием 4 см на торце световода, закрепленного в специальном держателе. Излучение посредством волоконно-оптического кварцевого световода подводилось к входной щели миниспектрометра FSD8. Криостат заполнялся жидким азотом или гелием. Внутри криостата установлен нагреватель, позволяющий непрерывно изменять температуру, измеряемую термопарой, от комнатной до 4 К. Образцы для исследования представляли собой плоскопараллельные пластины искусственных опаловых матриц размером  $5 \times 5 \times 1$  мм с поверхностью роста (111) и диаметром глобул, равным 230 нм.

Вторичное (зеленое) излучение, наблюдаемое в области стоп-зоны (down-conversion), регистрировалось фотокамерой во время действия источника возбуждающего излучения, а также после его выключения (рис. 4). Конверсионное излучение наблюдается в течение длительного времени после действия лазерного импульса. Такой результат обусловлен аномально низкой групповой скоростью светового излучения в области стоп-зоны фотонного кристалла. Результаты измерений длительности конверсионного отражения при понижении температуры образца до 4 К приведены в таблице.

**Зависимость длительности конверсионного отражения  $\tau$ , возбуждаемого в опаловой матрице ультрафиолетовым излучением лазера на азоте, от температуры образца  $T$**

$T$ , К	4	77	85	90	95	100	105	110	120	125	130	135
$\tau$ , с	15	8	7	7	6	6	5	5	4	3	1	0,1

Отметим, что аналогичный эффект длительного послесвечения при отражении импульсного лазерного излучения наблюдался ранее в работе [14] при возбуждении вторичного излучения в искусственном опале, помещаемом в жидкий азот, гигантским импульсом рубинового

лазера. Такой эффект также можно классифицировать как конверсионное отражение от поверхности опала, спектр которого находится в области стоп-зоны. Так как длина волны генерации лазера на рубине (694,3 нм) существенно больше длины волны, соответствующей стоп-зоне (зеленая область спектра), то в этом случае имеет место эффект *up-conversion*, обусловленный процессом двухфотонно-возбуждаемой люминесценции.

**Заключение.** Из приведенных экспериментальных и теоретических данных следует, что при падении широкополосного электромагнитного излучения на поверхность глобулярного фотонного кристалла происходит отражение излучения в области собственных стоп-зон фотонного кристалла, а также в области резонансов диэлектрических функций исходной матрицы (кремнезема) и вещества, введенного в поры опала. Это явление классифицировано нами как селективное отражение электромагнитного излучения. Изменение вида спектра селективного отражения в зависимости от типа наполнителя может быть использовано для конструирования селективных управляемых зеркал, создания рефрактивных сенсоров молекулярных структур, вводимых в поры искусственных опалов, а также при регистрации спектров комбинационного рассеяния света в заданной области спектра, соответствующей эталонному образцу.

При падении на поверхность фотонного кристалла монохроматического или квазимонохроматического излучения, длина волны которого меньше или больше соответствующей длины волны стоп-зоны, может происходить явление конверсионного отражения света в режимах “*up*”- или “*down*”-конверсии.

В соответствии с обсужденным ранее микроскопическим механизмом процесс конверсионного отражения света в определенной степени аналогичен процессу комбинационного рассеяния. В связи с этим можно утверждать, что возможна реализация как спонтанного конверсионного отражения, так и соответствующего вынужденного процесса, когда интенсивность вторичного излучения соизмерима с интенсивностью накачки. Важным свойством конверсионного отражения света является его существование в течение длительного времени ( $\sim 10$  с) при низких температурах образца после выключения импульса возбуждающего излучения. Задержка фотонов внутри запрещенной зоны при импульсной лазерной накачке и низких температурах, когда сильно увеличивается время релаксации, в соответствии с формулой (1) может привести к процессу бозе-эйнштейновской конденсации фотонов, т.е. к формированию когерентного состояния электромагнитного поля с частотой, соответствующей спектральному положению

стоп-зоны. Это и может служить объяснением наблюдаемых эффектов длительного послесвечения фотонного кристалла. Эффективность конверсионного излучения можно повысить при введении в поры фотонного кристалла эффективного люминофора, например красителя типа “Родамин-6Ж”, спектр люминесценции которого коррелирует с положением стоп-зоны фотонного кристалла. Особый интерес представляют так называемые резонансные фотонные кристаллы, характеризующиеся узкими линиями люминесценции в различных областях спектра. В случае попадания резонансного перехода непосредственно в стоп-зону эффективность конверсионного излучения должна резко увеличиться. Такой эффект можно ожидать для фотонных кристаллов, заполненных атомами щелочных металлов (рубидия или цезия), атомами ртути или редкоземельными элементами, уровни которых расположены вблизи стоп-зоны.

Эффект конверсионного отражения света может быть использован для создания конверсионных зеркал и их применения для селекции мод в лазерных резонаторах, а также для повышения эффективности солнечных элементов при нанесении фотонно-кристаллической пленки с люминофором на поверхность солнечной батареи.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт 16.513.11.3116) и проектов РФФИ № 10-02-00293, 11-02-00164, 11-02-12092, 12-02-00491, 12-02-90422.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y a b l o n o v i t c h E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – P. 2059–2062.
2. J o h n S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – P. 2486–2489.
3. Г о р е л и к В. С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 5. – С. 409–432.
4. G o r e l i k V. S. Coherent and bound photonic states in globular photonic crystals // Journal of Russian Laser Research. – 2006. // – V. 27(5). – P. 437–449.
5. Ф о т о л ю м и н е с ц е н ц и я нанокомпози́тов на основе опаловых матриц кремнезоль с РЗЭ / А.Н. Артамонов, В.И. Бурков, А.Г. Витухновский, В.С. Горелик и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2005. – № 10. – С. 20–38.
6. Г о р е л и к В. С., Е с а к о в А. А., Ф а д ю ш и н А. Б. Свечение глобулярных фотонных кристаллов при ультрафиолетовом возбуждении // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2006. – № 10. – С. 12–19.
7. В л я н и е отжига на спектры отражения глобулярных фотонных кристаллов на основе искусственного опала / В.С. Горелик, Ю.П. Войнов, Г.А. Емельченко и др. // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45 (6). – С. 704–709.
8. V o i n o v Y u. P., G o r e l i k V. S., Z l o b i n a L. I., F i l a t o v V. V. Reflectivity spectra of gold- and silver-infiltrated opals // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45. – No. 10. – P. 1133–1138.

9. Горелик В. С., Есаков А. А., Засавицкий И. И. Длительное свечение опаловых матриц, возбуждаемое импульсным ультрафиолетовым излучением, при низких температурах // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 716–721.
10. Gorelik V. S. Linear and nonlinear optical phenomena in nanostructured photonic crystals, filled by dielectrics or metals // European Physical Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 49. – P. 33007.
11. Gorelik V. S. Effective mass of photons and the existence of heavy photons in photonic crystals // Physica Scripta. – 2009. – V. 135. 014039 (3 pp).
12. Malitsyn I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive index of Fused Silica // Journal of the Optical Society of America. // – 1965. – V. 55 (10). – P. 1205–1209.
13. Damon M. and Masumura A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region // Appl. Opt. – 2007. – V. 46. – P. 3811–3820.
14. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Tareeva M. V., Tcherniega N. V. Spectral characteristics of the radiation of artificial opal crystals in the presence of the photonic flame effect // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). – 2006. – V. 84 (9). – P. 485–488.

Статья поступила в редакцию 21.10.2011