

Особенности проявления стоп-зоны в спектре дифрагированного на границе стекло – опал света

А. И. Плеханов¹⁾, А. С. Кучьянов, А. А. Заболотский

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2009 г.

Исследована дифракция света, возникающая при его прохождении через стеклянную пластинку с нанесенной на нее пленкой искусственного опала. Показано, что на фоне неизменного спектра брэгговских отраженных и преломленных волн проявляется стоп-зона фотонного кристалла, которая может изменять свое положение при незначительном изменении концентрации ряда веществ, заполняющих фотонный кристалл. Продемонстрировано применение такой оптической системы в качестве оптического химического сенсора.

PACS: 42.70.–a

Фотонные кристаллы (ФК) являются неоднородными средами с периодически изменяемой диэлектрической проницаемостью. Способность таких периодических структур формировать фотонные запрещенные зоны изменила парадигму управления распространением света. Поэтому в настоящее время большое внимание привлекают особенности поведения в ФК преломленного света в разрешенных зонах и на краю запрещенных зон. За последние годы обнаружен ряд необычных свойств распространения света в ФК: преломление света в отрицательных средах [1], эффект суперпризмы и самоколлимация света [2]. Предложено использовать эти эффекты для создания сверхчувствительного светового разветвителя [3, 4] и управления оптическим потоком [5]. Помимо этого, схемы, содержащие ФК, могут быть основой сверхчувствительных оптических химических сенсоров [6, 7]. Для подобных приложений важно выявить и исследовать области с сильной угловой дисперсией в оптических системах, включающих ФК, изучить поведение света на границе ФК с другими оптическими средами.

В настоящей работе описываются результаты исследования нового эффекта – смещения фотонной запрещенной зоны (стоп-зоны) на фоне неизменного спектра дифрагированного белого света на границе стекло – тонкая пленка опала и возможностей использования этого эффекта для создания оптических химических сенсоров и управления спектральными световыми потоками.

В экспериментах в качестве ФК использовались пленки искусственного опала, состоящие из сферических наночастиц диоксида кремния. Эксперимен-

ты проводились с однослойными, многослойными пленками и гетероструктурами, состоящими из нескольких типов слоев с разными диаметрами шаров $D = 220–280$ нм. ФК-пленки выращивались методом подвижного мениска из суспензии монодисперсных сферических частиц SiO_2 [8] на стеклянных призмах, что позволило исследовать спектры для всех углов падения света на границу раздела стекла и ФК. Метод подвижного мениска, позволяет выращивать ФК с упорядоченной по всей площади структурой. Кроме того, методом кратковременного погружения призмы в суспензию наносились однослойные пленки опала, которые имели доменную структуру.

Луч белого света от галогенной лампы падал на грань стеклянной призмы, а затем на границу раздела стекло – ФК (см. схему взаимодействия на рис.1). Здесь рассматриваются брэгговские преломленные и отраженные волны, направления тангенциальных проекций волновых векторов которых противоположно соответствующей проекции волнового вектора падающей волны. При падении пучка белого света (1) из стекла с показателем преломления $n_g = 1.51$ на границу между этой средой и нанесенной на ее поверхность пленкой 3-мерного ФК наблюдались преломленная (2) и отраженная обратно (3) волны. Углы ϕ_1 и ϕ_3 измеряются в стекле, а ϕ_2 – в воздухе между нормалью к плоскости роста ФК и направлением распространения волн. Угловые зависимости спектров этих волн регистрировалась с помощью спектрографа “Avantes”, стекловолоконный приемник которого был установлен на плече гониометра. Угловое разрешение составляло $\Delta\phi \approx 1^\circ$.

Дисперсия света исследована для различных синтезированных ФК при разных углах падения ϕ_1 белого света на границу стекло – ФК. Эффект сильной уг-

¹⁾ e-mail: plekhanov@iae.nsk.su

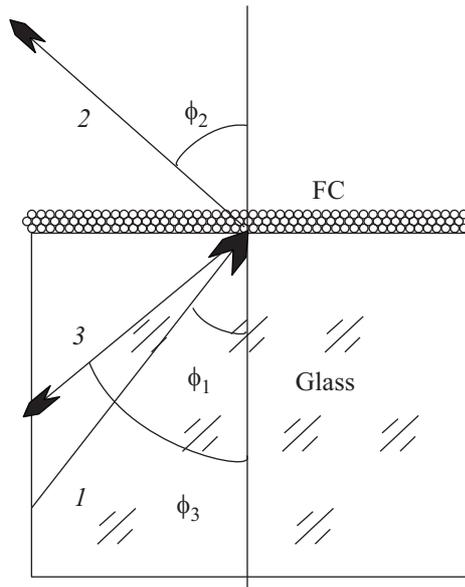


Рис.1. Схема взаимодействия света с ФК пленкой опала на стеклянной подложке. Пояснения в тексте

ловой дисперсии $\phi_{2,3}(\lambda)$ в преломленном и отраженном обратно в стекло свете наблюдается для углов падения белого света ϕ_1 , больших $\approx 41.5^\circ$, то есть при условии полного внутреннего отражения на границе ФК – воздух. Поэтому наблюдение подобной дисперсии невозможно при падении света на ФК из воздуха. На рис.2 приведена зависимость углов ϕ_2, ϕ_3 для

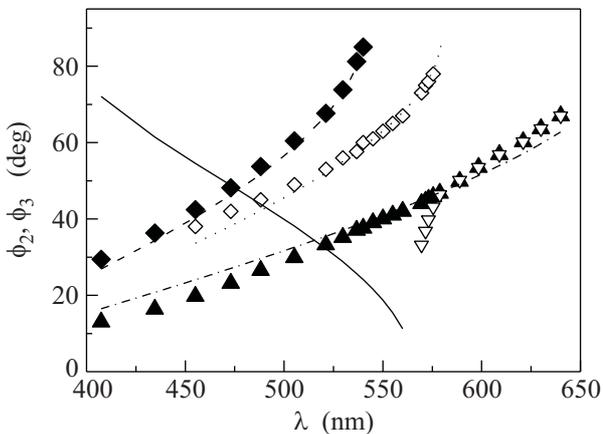


Рис.2. Зависимость углов преломления ϕ_2 и отражения ϕ_3 брэгговских волн на границе стекло-ФК от длины волны λ при угле падения белого света $\phi_1 = 51^\circ$. ∇ – отражение в случае монослоя опала, \blacktriangle – отражение в случае ФК, \diamond – преломление в случае монослоя опала, \blacklozenge – преломление в случае ФК. Штриховая линия – аппроксимация по формуле (1) с $n_{\text{eff}} = 1.36$, пунктирная линия – аппроксимация по формуле (1) с $n_{\text{eff}} = 1.11$, штрих-пунктирная линия – аппроксимация по формуле (1) с $n_{\text{eff}} = 1.51$. Сплошная линия – положение стоп-зоны ФК, вычисленное по формуле (2)

брэгговских преломленной и отраженной от границы стекло-ФК волн от длины волны λ при $\phi_1 = 51^\circ$. Для монослоя опала в области значений длин волн $\lambda = 580\text{--}590\text{ нм}$ наблюдается наибольшая угловая дисперсия, то есть производная $\partial\phi_{2,3}(\lambda)/\partial\lambda$ максимальна. Она, по-видимому, обусловлена сильным изменением кривизны изоэнергетической поверхности [2], нормаль к которой определяет направление вектора групповой скорости световой волны при данной длине волны. Исследование образцов ФК, содержащих от двух до сотен слоев опала, показало ряд качественных отличий. Уже при нескольких слоях опала для преломленной и отраженной волн наблюдалась монотонная зависимость $\phi_{2,3}(\lambda)$ в широком диапазоне длин волн и при углах отражения вплоть до $\phi_3 \approx 12^\circ$. По мере увеличения слоев шаров опала интенсивность преломленного и отраженного света повышается в направлениях, подчиняющихся брэгговскому условию. Кроме того, с ростом количества слоев в спектре волны, прошедшей через ФК, возникает провал, а в отраженной волне – пик на длине волны, совпадающей с положением стоп-зоны ФК. В случае использования ФК-гетероструктур, состоящих из двух типов слоев с разными диаметрами шаров, в спектре волн возникали две спектральные особенности, отвечающие стоп-зонам различных слоев ФК.

Обнаружено, что спектры отраженных и преломленных брэгговских волн обладают азимутальной анизотропией 3-го порядка и наблюдаются только для трех направлений падающих лучей $[2\bar{1}1]$, $[11\bar{2}]$, $[1\bar{2}1]$, лежащих в плоскости (111) (обозначения относятся к ГЦК решетке). Из сравнения результатов рассеяния света ФК, полученных различными методами, обозначенными выше, следует, что во всех случаях спектры рассеяния схожи, однако в случае ФК с доменной структурой, которая образуется в методе погружения, анизотропии не наблюдалось. Это говорит о том, что пространственная анизотропия эффекта связана с гексагональной структурой ФК в плоскости (111) и обуславливает неизменную угловую дисперсию белого света.

На границе стекло – ФК рассеяние света описывается уравнением брэгговской дифракции, следующим из условия равенства тангенциальной компоненты волнового вектора падающей волны сумме тангенциальных компонент волнового вектора преломленной волны и соответствующего вектора кристаллической решетки. Для первой примитивной ячейки ФК это уравнение принимает вид и описывает угловую дисперсию:

$$\phi_3(\lambda) = \arcsin\left(\frac{\lambda/a - n_g \sin \phi_1}{n_{\text{eff}}}\right), \quad (1)$$

где ϕ_1 и ϕ_3 – углы падения и отражения световой волны, λ – длина волны света в вакууме, n_g и n_{eff} – коэффициенты преломления однородной и периодической сред, соответственно, a – период решетки в направлении падения света. Угловая дисперсия $\phi_2(\lambda)$ для преломленного света описывается формулой (1) с учетом замены $\phi_3 \rightarrow \phi_2$ и закона Снеллиуса при переходе света из ФК в воздух.

Кривые, рассчитанные по формуле (1), достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные данные. В случае монослоя опала теоретические результаты, полученные при $n_{\text{eff}} = n_g = 1.51$ (поскольку падающая и отраженная волны распространяются в стекле), показаны штриховой линией на рис.2 для отраженной брэгговской волны, а пунктирная линия – для брэгговского преломления волны при $n_{\text{eff}} = 1.11$ (здесь n_{eff} взято для пограничного слоя [8]). Для многослойной пленки опала с числом слоев от двух и выше спектральная зависимость $\phi_2(\lambda)$ описывается той же формулой (1), но для коэффициента преломления ФК $n_{\text{eff}} = 1.36$ (рис.2, штриховая линия). В расчетах учтено преломление отраженного света на границе стекло – ФК, а также данные электронной микроскопии, из которых определен размер наночастиц $D = 254$ нм.

Наиболее важным качеством рассматриваемой оптической схемы является проявление свойств ФК и дифракции на границе стекло – ФК. Эксперименты показали, что введение в ФК иммерсионной жидкости CCl_4 с показателем преломления, близким к показателю преломления кварца, не смещает спектр брэгговских волн, то есть угловая зависимость спектра галогенной лампы оказалась практически не чувствительной к изменению показателя преломления ФК. Поэтому этот спектр используется как опорный, на фоне которого измеряется спектральное положение стоп-зоны ФК.

На рис.3 сплошной линией изображен спектр брэгговской преломленной волны. Здесь стоп-зона ФК наблюдается в виде провала. Ее положение определяется совместным решением уравнения (1) и уравнения, описывающего поведение стоп-зоны при падении излучения на пленку ФК со стороны воздуха под углом $\phi = -\phi_2$:

$$\lambda = \sqrt{\frac{8}{3}} D n_{\text{eff}} \cos(\phi). \quad (2)$$

Обнаружено хорошее согласие наших экспериментальных данных положения стоп-зоны ФК с вычисленным по формуле (2). На рис.2 сплошная линия отвечает положению стоп-зоны $\lambda(\phi)$ ФК с эффективным показателем преломления $n_{\text{eff}} = 1.36$, составленного из шаров SiO_2 с $D = 254$ нм. Точка пересечения

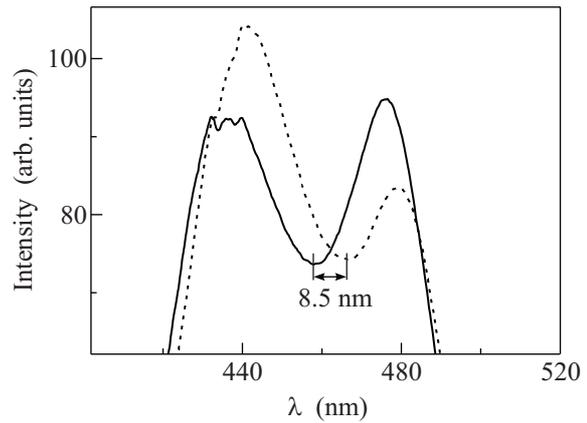


Рис.3. Изменение положения стоп-зоны в спектре преломленной брэгговской волны при воздействии паров аммиака с концентрацией 0.2 мг/м^3 . Сплошная линия – до воздействия, пунктирная – после воздействия

этой линии с экспериментально полученной зависимостью $\phi_2(\lambda)$ для преломленной в ФК волны отвечает углу ϕ_2 , при котором отчетливо проявляется провал в спектре преломленной волны (см. рис.3).

Нами установлено, что положение стоп-зоны в неизменном спектре отраженной и преломленной брэгговских волн при падении света из стекла на границу с ФК высоко чувствительно к малому изменению концентрации паров воды, аммиака, этилового или изопропилового спиртов. Обнаруженный эффект обратим и может быть использован для создания оптических химических сенсоров.

Хорошо известно, что на поверхности наночастиц кремнезема присутствуют силоксановые (Si-O-Si) и силанольные (Si-OH) группы [9]. Предельная их плотность может достигать 5 OH-групп/нм^2 . Наличие в полярных гидроксильных группах подвижного атома водорода обуславливает эффективное взаимодействие с молекулами газовой и жидкой фаз двумя способами. Первое взаимодействие – это электростатическое притяжение, возникающее между гидроксильными группами на поверхности кремнезема и дипольными молекулами окружающей среды. Одновременно с этим, между гидроксильными группами и окружающими молекулами может происходить образование водородных связей в том случае, если у этих молекул будет присутствовать неподеленная электронная пара. По этой причине вода и аммиак, как наиболее полярные молекулы из перечисленных, будут проявлять наиболее сильное электростатическое взаимодействие, а также образовывать наиболее прочные водородные связи с поверхностью кремнезема с высокой вероятностью образования монослоев или кластерных островковых пленок на поверхности наночас-

тиц. Этиловый и изопропиловый спирты из-за присутствия атома кислорода и подвижного атома водорода также образуют водородные связи, однако по причине меньшей полярности водородная связь будет менее прочной по сравнению с водой или аммиаком. Неполлярные молекулы четыреххлористого углерода, не имеющие атомов, склонных к образованию водородных связей, взаимодействовать с поверхностью кремнезема практически не будут.

Действительно, экспериментально обнаружено, что наибольший спектральный сдвиг стоп-зоны ФК ≈ 8 нм происходит при воздействии паров воды или аммиака. На рис.3 приведены спектры преломленных волн для ФК, находящегося в воздухе без паров аммиака (сплошная линия) и в воздухе с парами аммиака (пунктирная линия) при концентрации $\text{NH}_3 \approx 0.2 \text{ мг/м}^3$. Данные получены для угла падения света $\phi_1 = 51^\circ$. Оценки показывают, что монослой молекул аммиака, равномерно покрывающий поверхность шаров опала, приводит к изменению $n_{\text{эф}}$ в парах аммиака $\Delta n_{\text{эф}} \approx 0.004$, что отвечает спектральному сдвигу центра стоп-зоны на ≈ 1 нм. Однако следует учитывать, что шары кремнезема могут состоять из глобул [10] и иметь на порядок большую удельную поверхность, что не учитывалось в оценке.

Меньший спектральный сдвиг 1–2 нм наблюдался для паров этилового и изопропилового спиртов и отсутствовал для паров четыреххлористого углерода, что соответствует убывающей последовательности значений дипольных моментов указанных молекул [11]. Выявленная селективность может быть усилена управляемым химическим модифицированием поверхности наночастиц кремнезема как носителя. Например, количество адсорбированной воды определяется типом функциональной группы и уменьшается в ряду $\text{SO}_3\text{H} > \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} > \text{NH}_2 > \text{OH}$ [12]. Путем закрепления сложных, но более специфичных органических молекул на поверхности [13] можно существенно расширить функциональность сенсора на основе описанного эффекта, когда взаимодействие селективных функциональных групп на поверхности элемента с определяемым аналитом вызывает его адсорбцию и приводит к изменению ряда физических параметров модифицированных ФК. Реализация исследованного эффекта в оптических схемах, например, с использованием волоконно-оптических технологий, элементов МНПВО или во внутрирезонаторных устройствах позволит увеличить чувствительность определения аналита на несколько порядков величины.

Таким образом, обнаруженный эффект спектрального смещения стоп-зоны ФК на фоне хроматической рефракции хорошо описывается брэгговским преломлением и отражением волн на границе стекло – ФК и может быть полезным при создании компактных высокочувствительных оптических химических или биологических сенсоров. В то же время, обнаруженный эффект движения стоп-зоны ФК на фоне неподвижного углового спектра при небольшом изменении коэффициента преломления среды, заполняющей полости между шарами ФК, может применяться в схемах оптических датчиков, а также для управления спектром преломленного или отраженного света в оптическом демультимплексоре под воздействием внешнего поля.

Авторы выражают благодарность Д.В. Калинину за предоставление суспензий наночастиц кремнезема и В.П. Чубакову за помощь в работе. Работа выполнена по междисциплинарному интеграционному проекту СО РАН N17 и при поддержке Программы фундаментальных исследований N8 Отделения физических наук РАН.

1. S. Foteinopoulou, E. Economou, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107402 (2003).
2. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita et al., *Phys. Rev. B* **58**, R10096 (1998); *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1212 (1999).
3. T. Baba and M. Nakamura, *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 909 (2002).
4. L. Wu, M. Mazilu, and T. Krauss, *J. Lightwave Technol.* **21**, 561 (2003).
5. L. Chen, C. Kuo, and Z. Ye, *Phys. Rev. E* **69**, 066612 (2004).
6. П. В. Лебедев-Степанов, П. Е. Хохлов, Д. С. Ионов и др., *Российские нанотехнологии* **4**, 66 (2009).
7. A. V. Yakimansky, A. Yu. Menshikova, N. N. Shevchenko et al., *Polym. Adv. Technol.* **20**, 581 (2009).
8. А. И. Плеханов, Д. В. Калинин, В. В. Сердобинцева, *Российские нанотехнологии* **1**, 245 (2006).
9. *Химия привитых поверхностных соединений*, под ред. Г. В. Лисичкина, М.: Физматлит, 2008.
10. A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, M. Inoue et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 63906 (2007).
11. И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии*, Киев: Изд АН УССР, 1962.
12. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi et al., *Sens Actuators* **16**, 359 (1989).
13. N. A. Orlova, I. Ya. Kargapolova, V. V. Shelkovnikov, and A. I. Plekhanov, *International Conference "Organic Nanophotonics" (ICON-RUSSIA, 2009)*, Book of Abstract. June 21–28 2009, St. Petersburg, Russia, p. 193.