

# Оптика глобулярных фотонных кристаллов

В.С.Горелик

*Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований оптических свойств глобулярных фотонных кристаллов – новых физических объектов, характеризующихся кристаллической структурой с периодом решётки, существенно превышающим атомные размеры. В качестве глобулярных фотонных кристаллов использовались матрицы искусственных опалов, состоящие из плотноупакованных глобул кремнезёма диаметром около 200 нм. Приведены оптические спектры отражения таких объектов, характеризующие параметры фотонных зон, присутствующих в данных кристаллах в видимой области спектра. Исследованы идеализированные модели зонной энергетической структуры фотонных кристаллов, позволяющие в аналитическом виде установить дисперсионные зависимости для групповой скорости и эффективной массы фотонов в глобулярном фотонном кристалле. Представлены характеристики вторичного излучения, возникающего в глобулярных фотонных кристаллах под действием монохроматического и широкополосного излучения. Приведены результаты исследований однофотонно-возбуждаемого замедленного рассеяния света, возникающего в глобулярных фотонных кристаллах под действием непрерывного УФ излучения и излучения импульсно-периодического лазера на парах меди. Рассмотрены возможности использования глобулярных фотонных кристаллов в качестве активной среды для лазерной генерации в различных спектральных диапазонах. Предложено использовать глобулярные фотонные кристаллы в качестве чувствительных сенсоров в оптоэлектронных устройствах для проведения молекулярного анализа органических и неорганических веществ с помощью современных методов лазерной спектроскопии. Изложены результаты экспериментальных исследований спонтанного и вынужденного глобулярного рассеяния света. Установлены условия наблюдения резонансного и двухфотонно-возбуждаемого замедленного рассеяния света. Сообщается о возможности накопления и локализации энергии лазерного излучения внутри глобулярного фотонного кристалла.*

**Ключевые слова:** глобула, рассеяние света, фотонный кристалл, опал, запрещённая зона, спектр отражения.

Содержание

1. Введение . . . . .	409
2. Структура глобулярных фотонных кристаллов . . . . .	410
3. К теории фотонных зон в периодических структурах . . . . .	411
4. Эксперименты по отражению света от поверхности глобулярных фотонных кристаллов. . . . .	414
5. Групповая скорость электромагнитных волн и эффективная масса фотонов в глобулярном фотонном кристалле. . . . .	416
6. Дисперсия показателя преломления в глобулярном фотонном кристалле . . . . .	417
7. Связанные состояния фотонов в глобулярных фотонных кристаллах . . . . .	417
8. Однофотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света, возникающее в глобулярных фотонных кристаллах под действием непрерывного УФ излучения. . . . .	419
9. Однофотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света в глобулярных фотонных кристаллах, возникающее под действием импульсно-периодического лазерного излучения видимого диапазона . . . . .	422
10. Спонтанное комбинационное рассеяние света в исходных и заполненных диэлектриками опаловых матрицах. . . . .	424
11. Спонтанное глобулярное рассеяние света в опалах при непрерывном лазерном возбуждении излучением в видимой области спектра. . . . .	425
12. Вынужденное глобулярное рассеяние света при импульсном возбуждении . . . . .	426
13. Опаловые матрицы как активные среды . . . . .	428
14. Резонансное и двухфотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света в глобулярных фотонных кристаллах . . . . .	429
15. Заключение . . . . .	432
16. Литература . . . . .	432

В.С. Горелик. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступил в редакцию 15 ноября 2006 г.

## 1. Введение

В оптике уже давно используются упорядоченные структуры, период которых  $a_0$  сравним с длиной волны

электромагнитного излучения. Примерами таких структур являются дифракционные решётки, интерференционные фильтры и многослойные диэлектрические зеркала. Как известно из физики твёрдого тела, при наличии периодичности в структуре материальной среды в спектре возникают так называемые энергетические зоны. Оптические свойства полупроводникового кристалла тесно связаны с шириной запрещённой зоны  $E_g$ , величина которой равна энергетическому расстоянию между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. В кристаллическом твёрдом теле период решётки  $a_0 \sim 10^{-8}$  см сравним с длиной волны де Бройля для электрона; при этом спектр разрешённых и запрещённых зон обусловлен значениями возможных энергетических состояний электронов и дырок.

Наличие в веществе периодической структуры с периодом, близким к длине электромагнитной волны, приводит к формированию соответствующих разрешённых и запрещённых фотонных зон. Возможность формирования этих зон была впервые установлена в работе В.П.Быкова [1]. В дальнейшем особенности фотонных зон анализировались в работах Э.Яблоновича [2] и С.Джона [3]. Термин «фотонный кристалл» был введён в работе [2] и относится к периодическим структурам, в которых формируются фотонные зоны. Фактически упомянутые выше оптические структуры (дифракционные решётки, интерференционные фильтры, многослойные диэлектрические зеркала) также относятся к фотонным кристаллам.

В 1991 г. авторами работы [4] впервые путем сверления миллиметровых отверстий в материале с высоким показателем преломления был изготовлен трёхмерный фотонный кристалл. В этом искусственном кристалле, названном яблонитом, присутствовала фотонная запрещённая зона в миллиметровой области спектра.

На основе фотонных кристаллов были созданы новые оптические устройства: высокодобротные резонаторы, спектральные фильтры, селективные зеркала, нелинейные оптические элементы [5] и т. д. Особый интерес представляют трёхмерные фотонные кристаллы, построенные из глобул одинакового диаметра [6]. Такие структуры называют глобулярными фотонными кристаллами. Типичный пример глобулярного фотонного кристалла – искусственный опал, основным «строительным элементом» которого являются глобулы аморфного кварца, образующие гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку. В настоящем обзоре рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований [7–22] оптических и нелинейно-оптических свойств глобулярных фотонных кристаллов, выполненных в последнее время с участием автора данной статьи.

## 2. Структура глобулярных фотонных кристаллов

Как уже отмечалось, глобулярный фотонный кристалл построен из глобул одинакового диаметра  $d$ , упакованных в виде кристаллической решётки (рис.1). В природе известны материалы, близкие по структуре к глобулярным фотонным кристаллам. В частности это относится к так называемым сферическим вирусам, структура которых представляет собой кубическую кристаллическую решётку с периодом до 200 нм.

Другим примером глобулярного фотонного кристалла, встречающегося в природе, является известный мине-

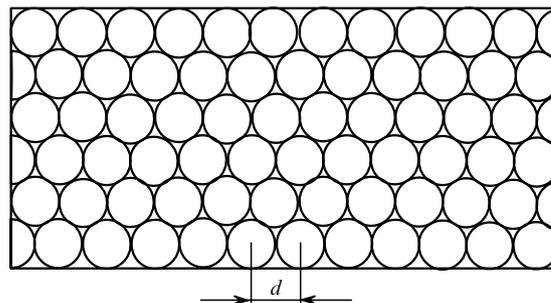


Рис.1. Схематический вид структуры глобулярного фотонного кристалла, построенного из сферических частиц (глобул), плотно упакованных в виде кубической кристаллической решётки ( $d$  – диаметр глобул).

рал – опал. Структура природного опала представляет собой ГЦК решётку, образованную близкими по диаметру глобулами кремнезёма, размеры которых обычно составляют 200–600 нм. Их регулярная упаковка образует трёхмерную сверхрешётку, а вся система в целом – трёхмерный фотонный кристалл. Такие упаковки содержат структурные пустоты (тетраэдрического и октаэдрического типов) размером 60–200 нм, которые в природных опалах заполнены водой и другими компонентами.

В 90-е годы XX столетия были разработаны методы получения синтетических опалов [23–26]. В синтетических опалах диаметры глобул кремнезёма могут варьироваться в диапазоне 100–1000 нм. Объёмные образцы, достаточно прочные и устойчивые к температурным воздействиям, получила в ЗАО «Алмазтехнокристалл» (г.Александров) Л.А.Самойлович. В дальнейшем эти работы были продолжены в ЗАО «Опалон» и ОАО ЦНИТИ (Москва). Образцы искусственных опаловых матриц для наших исследований были любезно предоставлены М.И.Самойловичем (ОАО ЦНИТИ) и С.Н.Ивичевой (Институт неорганической химии РАН, Москва). Общий вид синтетических опалов, исследовавшихся в наших работах, представлен на рис.2. Фотография наноструктуры искусственного опала, полученная с помощью электронного микроскопа, приведена на рис.3.

На долю пустот в искусственных опалах может приходиться до 26 % полного объёма (при точечном контакте между глобулами аморфного  $\text{SiO}_2$ ). Размеры пустот (пор) составляют несколько сотен нанометров, а размеры каналов, связывающих поры, – десятки нанометров.



Рис.2. Фотография искусственных опалов, освещаемых белым светом под разными углами.

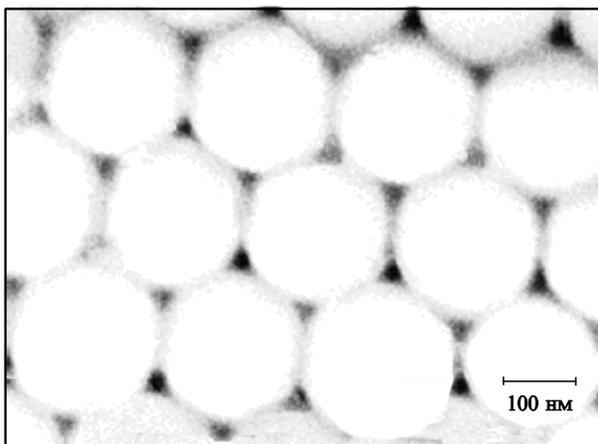


Рис.3. Электронная фотография искусственных опалов.

Присутствие пор в опаловых матрицах позволяет заполнить их жидкостями, смачивающими кварц (рис.4).

В работах [25, 26] были исследованы оптические свойства опалов, в пустоты которых внедрены вещества с высокими показателями преломления  $n$ . В этом случае оптический контраст между матрицей и наполнителем (отношение показателей преломления наполнителя и аморфного  $\text{SiO}_2$ ) существенно увеличивается. Как было показано в этих работах, при вариации степени заполнения пор можно в широких пределах изменять среднее значение диэлектрической проницаемости композита, что позволяет при неизменном размере глобул  $\text{SiO}_2$  перестраивать фотонную запрещенную зону практически во всём видимом (опал – GaN) и ближнем ИК (опал – Si) диапазонах. В качестве наполнителей в глобулярных фотонных кристаллах могут быть использованы полупроводниковые материалы с высокими показателями преломления: Si ( $n \approx 3.5$ ), GaN ( $n \approx 2.3$ ) и др. Развитая технология вне-

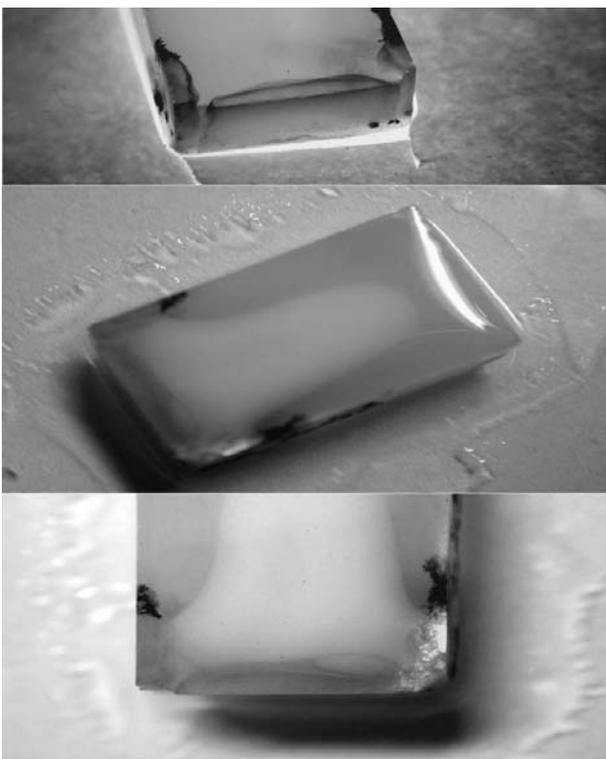


Рис.4. Вид искусственных опалов, заполненных жидкостью.

дрения этих материалов в пористые структуры позволяет в широких пределах варьировать степень заполнения пор опала полупроводником. Таким образом, в опаловидной структуре может быть создана трёхмерная сверхрешётка из частиц материала заполнения (размер кластеров может варьироваться от 10 до 400 нм). При заполнении пор кристалла различными материалами возможно образование фрактальных структур, в которых поры заполняются частично. Ещё большее увеличение оптического контраста может быть достигнуто при инвертировании структуры композитного материала. Под инвертированием структуры понимается вытравливание  $\text{SiO}_2$  из исходного композита опал – наполнитель. В результате образуется трёхмерная решётка, которая занимает до 26 % объёма и находится в регулярной матрице из полых глобул, занимающих не менее 74 % объёма.

### 3. К теории фотонных зон в периодических структурах

Согласно общей теории, развитой для периодических структур [27], при  $a_0 = (2p + 1)\lambda/2$  ( $\lambda$  – длина волны;  $p = 0, 1, 2, \dots$ ) соответствующая волна в результате взаимодействия с кристаллической решёткой отражается от соответствующей кристаллической плоскости. Интерференция прямой и обратной волн приводит к образованию стоячей волны. При этом распространение частиц с энергиями, удовлетворяющими условию Брэгга, в идеальном кристалле оказывается невозможным. В этих участках спектра образуются энергетические разрывы – запрещённые зоны, волновой механизм образования которых является общим для всех периодических структур.

В реальных кристаллах могут существовать различные фазы – области с различающимися постоянными решётки. У искусственных глобулярных фотонных кристаллов, выращиваемых на основе природных соединений, также возможно одновременное существование нескольких фаз. Анализ строения таких кристаллов естественно начинать с рассмотрения более простого случая – однофазного фотонного кристалла.

Основываясь на общей теории распространения света в сверхрешётках [27], рассмотрим решения уравнений Максвелла для диэлектрической среды без свободных зарядов и токов, моделирующей фотонный кристалл. Система уравнений Максвелла в этом случае имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$ ;  $\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}$ ;  $[(\varepsilon_0 \mu_0)^{-1}]^{1/2} = c_0$ .

Из (1) получаем следующее соотношение:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})(\nabla \times \mathbf{H}) = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \tag{2}$$

Применяя оператор rot к левой и правой частям (2), с учётом (1) получаем

$$\nabla \times [\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})(\nabla \times \mathbf{H})] = -\frac{\mu}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2}. \quad (3)$$

Отсюда для монохроматических волн

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\omega^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

Для  $\mu = 1$  имеет место

$$\nabla \times [\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})(\nabla \times \mathbf{H})] = \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 \mathbf{H}. \quad (5)$$

Так как величина  $\varepsilon(\mathbf{r})$  в рассматриваемом случае вещественна, то уравнение (5) является задачей на нахождение собственных значений величины  $(\omega/c_0)^2$  эрмитова оператора  $\hat{A} = \nabla \times [\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})(\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}))]$  в уравнении

$$\hat{A}\mathbf{H} = \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 \mathbf{H}. \quad (6)$$

Рассмотрим одномерный фотонный кристалл с периодом структуры  $a = a_1 + a_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  – размеры участков с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно. Известно, что собственные функции уравнения (6) в периодической среде имеют блоховский вид:

$$\varphi = \exp(ikx)u(x), \quad (7)$$

где  $x$  – координата;  $k$  – модуль волнового вектора.

Собственные функции оператора  $\hat{A}$  находятся из их вида (7) и граничных условий, определяемых функцией

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \varepsilon_1, & pa \leq x < a_1 + pa, \\ \varepsilon_2, & a_1 + pa \leq x < (p+1)a, \end{cases} \quad (8)$$

где  $p$  – целое число. Собственные функции в областях с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  имеют соответственно следующий вид:

$$\varphi_1(x) = A \exp(ik_1x) + B \exp(-ik_1x), \quad (9)$$

$$\varphi_2(x) = C \exp(ik_2x) + D \exp(-ik_2x),$$

где  $A, B, C, D$  – некоторые коэффициенты.

Учитывая непрерывность функций и их производных на границах скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости и граничные условия для стоячей волны, приходим к соотношениям

$$\begin{aligned} (A + B) \exp(ika) &= [C \exp(ika) + D \exp(-ik_2a)], \\ k_1(A - B) \exp(ika) &= k_2[C \exp(ik_2a) - D \exp(-ik_2a)], \\ A \exp(ik_1a) + B \exp(-ik_1a) &= C \exp(ik_2a) \\ &+ D \exp(-ik_2a), \\ k_1[A \exp(ik_1a) - B \exp(-ik_1a)] &= k_2[C \exp(ik_2a) \\ &- D \exp(-ik_2a)]. \end{aligned} \quad (10)$$

В матричной форме эта система уравнений относительно  $A, B, C$  и  $D$  может быть записана в виде

$$M(k_1, k_2, k)V = 0, \quad (11)$$

где

$$M(k_1, k_2, k) =$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -\exp[id(k_2 - k)] & -\exp[-id(k_2 + k)] \\ k_1 & -k_1 & -k_2 \exp[id(k_2 - k)] & k_2 \exp[-id(k_2 + k)] \\ \exp(ik_1a) & \exp(-ik_1a) & -\exp(ik_2a) & -\exp(-ik_2a) \\ k_1 \exp(ik_1a) & -k_1 \exp(-ik_1a) & -k_2 \exp(ik_2a) & k_2 \exp(-ik_2a) \end{pmatrix};$$

$$V = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}.$$

Эта система уравнений имеет ненулевое решение, если  $\det M = 0$ . Раскрывая определитель, можно получить в неявном виде закон дисперсии  $\omega(k)$ :

$$\cos(k_1a_1) \cos(k_2a_2) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \sin(k_1a_1) \sin(k_2a_2) = \cos(ka), \quad (12)$$

где  $k_i = \sqrt{\varepsilon_i} \omega/c_0$ . Так как  $|\cos ka| \leq 1$ , то в спектре возникают запрещённые зоны, т.е. такие значения  $k$ , для которых при

$$\left| \cos(k_1a_1) \cos(k_2a_2) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \sin(k_1a_1) \sin(k_2a_2) \right| > 1$$

распространение излучения в кристалле оказывается невозможным.

Для анализа зонной структуры глобулярного фотонного кристалла нами было предложено использовать одномерную модель кристаллической цепочки с дополнительными связями (рис.5). При этом роль колеблющихся частиц играют электроны, входящие в состав глобул. Для цепочки такого типа с учётом взаимодействия лишь ближайших соседей имеет место следующий вид уравнений движения:

$$m\ddot{u}(l) = -\gamma_0 u(l) - \gamma[2u(l) - u(l-1) - u(l+1)]. \quad (13)$$

Здесь  $u(l)$  – смещение частицы с номером  $l$  от положения равновесия ( $l = 0, 1, 2, \dots$ );  $\gamma_0$  и  $\gamma$  – коэффициенты упругости;  $m$  – массы колеблющихся частиц. С учётом того, что решение (13) имеет вид плоской монохроматической волны ( $u = u_0 \exp[i(kl - \omega t)]$ ), приходим к закону дисперсии для рассматриваемой кристаллической цепочки:

$$\omega^2(k) = \frac{\gamma_0}{m} + 4 \frac{\gamma}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (14)$$

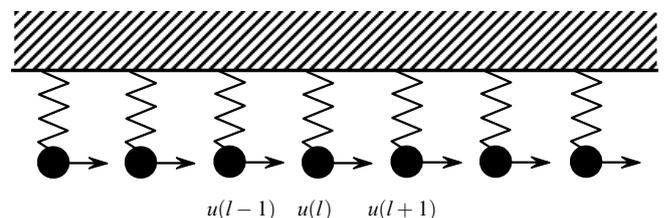


Рис.5. Моноатомная цепочка с дополнительными связями.

Если  $\gamma_0 = 0$  и  $\gamma > 0$ , то мы приходим к закону дисперсии для самой нижней ветви (разрешённой зоны) фотонного кристалла:

$$\omega = 2 \frac{S}{a} \sin \frac{ka}{2}, \quad (15)$$

где  $S^2 = \gamma a^2/m$ . При этом  $S^2 = c_0^2/n_1 = c_1^2$ , где  $c_0$  – скорость света в вакууме, а  $n_1$  – эффективный показатель преломления. Соответственно для второй и третьей фотонных ветвей

$$\omega^2 = \omega_{02}^2 - 4 \frac{S_2^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2}, \quad (16a)$$

где  $\omega_{02}^2 = \gamma_{02}/m$ ;  $S_2^2 = -\gamma a^2/m = c_2^2$ ;  $\gamma = 0$ , и

$$\omega^2 = \omega_{03}^2 - 4 \frac{S_3^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2}, \quad (16b)$$

где  $\omega_{03}^2 = \gamma_{03}/m$ ;  $S_3^2 = \gamma a^2/m = c_3^2$ ;  $\gamma = 0$ .

На границе зоны Бриллюэна частоты, задающие положения краёв первой запрещённой фотонной зоны, таковы:  $\omega_1 = c_1 \pi/a$  (нижний край),  $\omega_2 = (\omega_{02}^2 - 4c_2^2/a^2)^{1/2}$  (верхний край).

На основе установленных законов дисперсии фотонных зон можно получить зависимости групповой скорости  $V_g = d\omega/dk$  от волнового вектора для рассматриваемых ветвей. Для первой, второй и третьей ветвей имеем:

$$V_{g1} = c_1 \cos \frac{ka}{2}, \quad (17)$$

$$V_{g2} = - \frac{c_2^2 \sin ka}{[\omega_{02}^2 a^2 - 4c_2^2 \sin^2(ka/2)]^{1/2}}, \quad (18)$$

$$V_{g3} = \frac{c_3^2 \sin ka}{[\omega_{03}^2 a^2 + 4c_3^2 \sin^2(ka/2)]^{1/2}}. \quad (19)$$

Из соотношений (17)–(19) следует, что вблизи краёв запрещённой зоны ( $k = \pi/a$ ) групповая скорость соответствующих электромагнитных волн стремится к нулю.

В реальном трёхмерном кристалле закон дисперсии для фотонных ветвей усложняется, в частности в связи с зависимостью частоты от направления волнового вектора волны. Для большинства искусственных опалов положение запрещённой фотонной зоны зависит от направления волнового вектора. В этих случаях говорят о так называемой стоп-зоне в спектре фотонного кристалла. Полностью запрещённая фотонная зона к настоящему времени реализована лишь для искусственных опалов с высоким уровнем контраста ( $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ ), в частности для так называемых инвертированных опалов, в которых осуществлено травление исходной опаловой матрицы при сохранении структуры наполнителя. Присутствие стоп-зоны в глобулярном фотонном кристалле приводит к резкому отражению света от поверхности опала в этой области. Соответственно наблюдается резкое уменьшение пропускания электромагнитного излучения тонких слоёв фотонного кристалла в области стоп-зоны при освещении образца сплошным спектром.

Для упрощения расчётов будем полагать, что  $\omega_{02} = \omega_{03} = \omega_0$  и  $c_1 = c_2 = c_3 = c_0$ . При этом вблизи центра зоны Бриллюэна (величина  $k$  стремится к нулю) для трёх нижних фотонных зон имеем

$$\omega_1 = c_0 k, \quad (20a)$$

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 - c_0^2 k^2, \quad (20б)$$

$$\omega_3^2 = \omega_0^2 + c_0^2 k^2. \quad (20в)$$

Таким образом, в глобулярном фотонном кристалле фотон может вести себя как в вакууме (соотношение (20a)), как массивная релятивистская частица с положительной эффективной массой (20б) и как квазичастица с отрицательной эффективной массой (20в). Для закона дисперсии (20б) знак величины  $d\omega/dk$  становится отрицательным.

Рассмотрим ситуацию, когда угол падения луча света на поверхность фотонного кристалла равен нулю. Обозначим направление единичного вектора нормали к поверхности кристалла через  $\mathbf{i}$ . Тогда вектор скорости луча, падающего из вакуума на поверхность кристалла, есть  $\mathbf{c}_0 = -c_0 \mathbf{i}$ . Направление этого вектора совпадает с направлением вектора групповой скорости внутри кристалла и при  $d\omega/dk < 0$  противоположно направлению вектора фазовой скорости  $\omega \mathbf{i}/k$ . При этом в случае нормального падения имеет место соотношение

$$\frac{\omega}{k} \mathbf{i} = \frac{c_0}{n}. \quad (21)$$

Таким образом, если величина  $d\omega/dk$  отрицательна, то из (21) следует, что показатель преломления также должен быть отрицательным. Если же  $d\omega/dk > 0$ , то направления векторов фазовой и групповой скоростей внутри кристалла совпадают, и показатель преломления должен быть положительным. В любом случае должно иметь место соотношение

$$|n| = \frac{c_0 k}{\omega(k)}, \quad (22)$$

где  $\omega(k)$  – закон дисперсии соответствующей волны.

В рассматриваемом приближении согласно (15), (16) для первых трёх фотонных зон должны иметь место следующие соотношения:

$$\omega_1(k) = \frac{2c_0}{a} \sin \frac{ka}{2}, \quad (23)$$

$$\omega_2(k) = \left( \omega_0^2 - 4 \frac{c_0^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

$$\omega_3(k) = \left( \omega_0^2 + 4 \frac{c_0^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{1/2}. \quad (25)$$

Спектральная зависимость коэффициента отражения находится из известного соотношения

$$R = \left| \frac{k - k_0}{k + k_0} \right|^2. \quad (26)$$

При этом зависимости  $k = k(\omega)$  находятся из (22)–(25), а  $k_0 = \omega/c_0$ . Соответственно коэффициент пропускания (при отсутствии потерь) определяется из соотношения

$$T = 1 - \left| \frac{k - k_0}{k + k_0} \right|^2. \quad (27)$$

#### 4. Эксперименты по отражению света от поверхности глобулярных фотонных кристаллов

Анализ спектров отражения света от поверхности опаловых матриц проводился, в частности, в работе [14]. Измерения выполнялись на установке, схема которой показана на рис.6.

В качестве источника света *I* использовалась галогенная лампа накаливания мощностью 100 Вт. Излучение лампы собиралось линзовой системой и направлялось на вход гониометра ГС-5, на выходе которого располагалась ирисовая диафрагма. Сформированный таким образом достаточно интенсивный параллельный пучок света диаметром 3 мм направлялся на образец опала 4, отражающая поверхность которого находилась в центре столика гониометра 3 и была перпендикулярна его плоскости. Расходимость падающего пучка составляла не более  $1'$ . Изменение угла падения достигалось поворотом столика гониометра. Точность измерения угла падения (отражения) составляла  $5'$ . Отраженный световой поток проецировался на торец стеклянного волоконно-оптического жгута диаметром 3 мм с помощью линзы 5 диаметром 5 см с фокусным расстоянием 7 см, расположенной на двойном фокусном расстоянии от образца и торца жгута. Это позволяло собирать как зеркальный, так и диффузный компоненты отраженного света. Второй торец волоконно-оптического жгута располагался в плоскости входной щели монохроматора модифицированного спектрометра ДФС-12 8. Регистрация полезного оптического сигнала с выходной щели монохроматора осуществлялась охлаждаемым ФЭУ-79 9. После предварительного усиления аналогового сигнала с ФЭУ и преобразования его с помощью аналого-цифрового преобразователя в цифровой код он регистрировался и поступал в компьютер. Количественные измерения были проведены для углов  $\theta = 5^\circ, 20^\circ, 30^\circ$  и  $45^\circ$ . Для получения истинных спектров отражения от реальной поверхности фотонного кристалла интенсивность наблюдаемого спектра отражения была нормирована на интенсивность спектра отражения алюминиевого зеркала, полученного при тех же условиях освещения. Это позволило исключить влияние монохроматора (спектральной зависимости отражательной способности решетки) и спектраль-

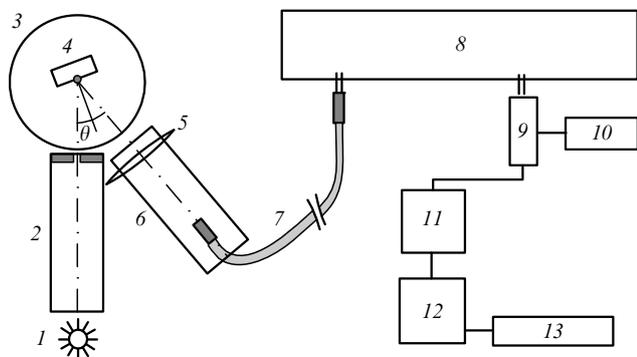


Рис.6. Схема установки для измерения спектров отражения: 1 – источник света; 2 – коллиматор; 3 – столик гониометра ГС-5; 4 – образец опала; 5 – линза; 6 – держатель; 7 – стеклянный волоконно-оптический жгут; 8 – монохроматор спектрометра ДФС-12; 9 – фотоумножитель ФЭУ-79; 10 – блок питания; 11 – аналого-цифровой преобразователь; 12 – компьютер; 13 – принтер.

ной зависимости чувствительности ФЭУ и получить абсолютные значения коэффициента отражения.

В работе [14] изучались образцы опалов, состоящие из монодисперсных шарообразных частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Размеры образцов составляли  $1 \times 0.5 \times 0.5$  см. Согласно результатам работы [4] в таких опалах формируется ГЦК решетка. Заполнение образцов диэлектриком осуществлялось путём пропитки чистых опалов насыщенным спиртовым раствором нитрата бария с последующим испарением этилового спирта при нагревании на воздухе до температуры  $150^\circ\text{C}$  в течение одного часа. После этого образец подвергался лазерному отжигу с использованием импульсно-периодического лазера на парах меди со средней мощностью 1 Вт. Измерялись спектры отражения от ростовой плоскости (111) как для чистых кристаллов (образец № 1), так и для кристаллов, пространство которых вне частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$  было заполнено нелинейно-оптическим материалом  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (образец № 2).

Полученные в [14] спектры отражения (рис.7 и 8) характеризовались асимметричными полосами с параметрами, зависящими от угла падения. Для образца № 1 максимум коэффициента отражения для углов  $20^\circ, 30^\circ$  и  $45^\circ$  наблюдался соответственно на длинах волн 506, 482 и 446 нм, а для образца № 2 – на длинах волн 590, 564 и 510 нм. Коэффициент отражения для угла  $20^\circ$  в случае обоих образцов составил 25 %. При увеличении угла падения луча света на кристалл наблюдалось заметное уширение полосы отражения. Так, при углах  $20^\circ$  и  $30^\circ$  ширина спектральной полосы составляла примерно 30 нм, а при угле

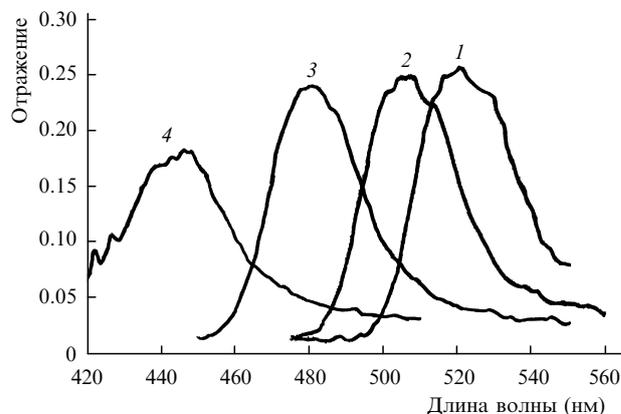


Рис.7. Спектры отражения номинально чистых фотонных кристаллов для  $\theta = 5^\circ$  (1),  $20^\circ$  (2),  $30^\circ$  (3) и  $45^\circ$  (4).

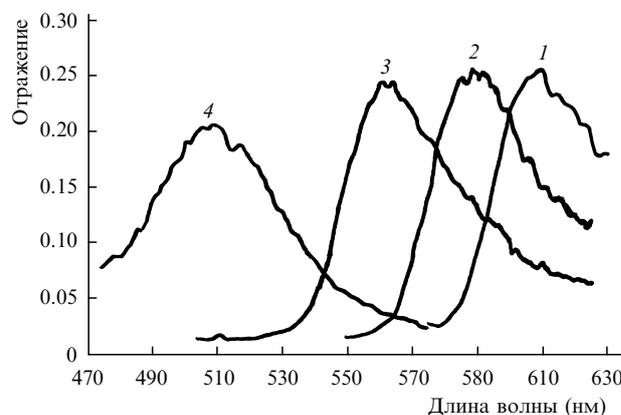


Рис.8. Спектры отражения фотонных кристаллов, пространство которых вне глобул  $\alpha\text{-SiO}_2$  заполнено нелинейно-оптическим материалом  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , для  $\theta = 5^\circ$  (1),  $20^\circ$  (2),  $30^\circ$  (3) и  $45^\circ$  (4).

45° – 36 нм. Сдвиг максимума полосы в спектрах образца № 2 в сторону больших длин волн при тех же углах падения, что и для незаполненного опала (образец № 1), объясняется изменением коэффициента преломления в порах опаловой матрицы при их заполнении нитратом бария.

Анализ полученных спектров проводился в работе [14] с использованием известного соотношения для брэгговской дифракции света в опалах:  $\lambda(\theta) = 2a\langle n \rangle^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$ , где  $a = \sqrt{2/3}d$  – расстояние между плоскостями в кристалле;  $\theta$  – угол падения луча света на кристалл;  $\langle n \rangle = \beta n_1 + (1 - \beta)n_2$  – эффективный показатель преломления синтетического опала;  $\beta$  – коэффициент заполнения для глобул SiO<sub>2</sub>;  $n_1, n_2$  – эффективные показатели преломления кварца и материала заполнителя соответственно. По этой формуле была рассчитана теоретическая зависимость длин волн максимумов отражения от угла падения луча света на кристалл. Для образца № 1 были использованы следующие значения физических параметров:  $n_1 = 1.47, n_2 = 1, \beta = 0.74, d = 230$  нм. Диаметр глобул рассчитывался по спектрам нормального отражения ( $\theta = 5^\circ$ ). Для углов  $\theta = 20^\circ, 30^\circ$  и  $45^\circ$  были получены длины волн максимумов отражения, составившие 505, 482 и 444 нм соответственно. Для образца № 2 использовались следующие значения параметров:  $n_1 = 1.47, n_2 = 1.57$  (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\beta = 0.74, d = 230$  нм. Расчет длин волн максимумов отражения для углов  $\theta = 20^\circ, 30^\circ$  и  $45^\circ$  дал 590, 571 и 534 нм соответственно. Для образца № 1 экспериментальные данные и расчет дают близкие значения длин волн максимумов отражения, в то время как для образца № 2 расхождение теории с экспериментом достаточно велики (см. рис.9, кривые 1 и 2). Это, по-видимому, связано с особенностями заполнения пор.

Спектральная полуширина полученных полос отражения в основном определяется величиной стоп-зоны и для углов 20°, 30° и 45° в случае образца № 1 составляет 30, 30 и 36 нм соответственно. Для образца № 2 и тех же углов спектральная полуширина равна 50, 50 и 57 нм. Дополнительное спектральное уширение полос отражения и уменьшение максимального значения коэффициента отражения с увеличением угла падения может быть обусловлено рассеянием света на дефектах структуры синтетического опала. Увеличение полуширины полос отражения в случае заполненного опала было вызвано, по-видимому, дефектами заполнения. К числу таких дефектов можно отнести ростовые двойники, отклонение ориентации от [111] для отдельных блоков (доменов), из которых состоял опал [5], дефекты структуры самих блоков, а также их границ.

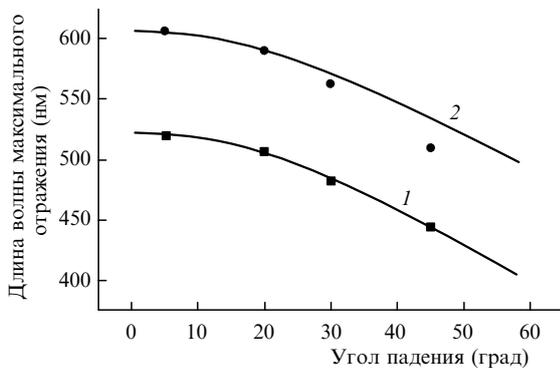


Рис.9. Угловые зависимости [14] положений максимумов интенсивности в спектрах зеркального отражения искусственного опала для образцов № 1 (1) и № 2 (2). Кривые – расчёт, точки – эксперимент.

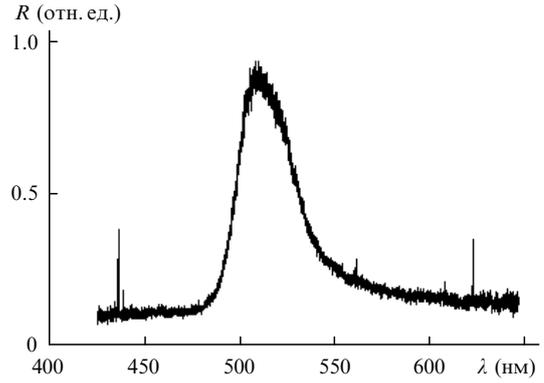


Рис.10. Экспериментальная спектральная зависимость коэффициента отражения от поверхности (111) при малом угле падения луча.

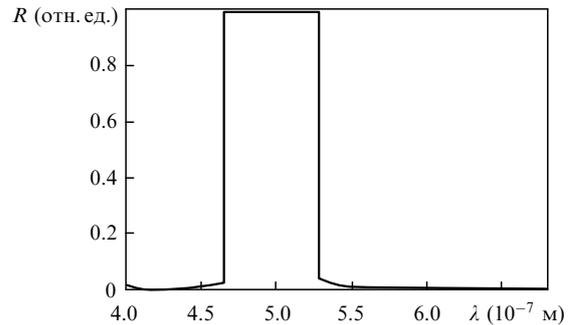


Рис.11. Теоретическая спектральная зависимость коэффициента отражения при нормальном падении луча на поверхность (111) исходного опала.

На рис.10 показана полученная экспериментально в работе [14] спектральная зависимость коэффициента отражения  $R$  при направлении падения луча на поверхность (111), близком к нормали.

На основе формул для коэффициента отражения были рассчитаны соответствующие зависимости коэффициента отражения по формуле (26) путем такого подбора параметров, чтобы обеспечить соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей. На рис.11 приведена полученная в работе [14] теоретическая спектральная зависимость коэффициента отражения в случае нормального падения луча на поверхность (111) исходного (незаполненного) опала при  $\omega_{02} = \omega_{03} = 5.39 \times 10^{15}$  рад/с,  $a = 1.68 \times 10^{-7}$  м. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей (рис.10 и 11) показывает качественное согласие теории с экспериментом, хотя имеется существенное различие в форме наблюдаемых кривых. Последнее обстоятельство можно объяснить затуханием электромагнитных волн и влиянием дефектов кристаллической решётки. На основе анализа спектров отражения были установлены границы стоп-зоны при нормальном падении луча на поверхность (111) опаловой матрицы:  $\lambda_1 = 480$  нм (верхняя граница) и  $\lambda_2 = 520$  нм (нижняя граница).

На рис.12 из работы [17] кривыми 1–3 показаны соответствующие дисперсионные ветви при условии  $c_1 = c_2 = c_3 = c_0$ .

Таким образом, эксперименты по отражению света от поверхности объёмных опаловых матриц позволяют установить основные характеристики фотонных зон и дают возможность оценить размеры глобул, из которых формируется опаловая матрица. Здесь нужно также отметить, что в реальных фотонных кристаллах следует

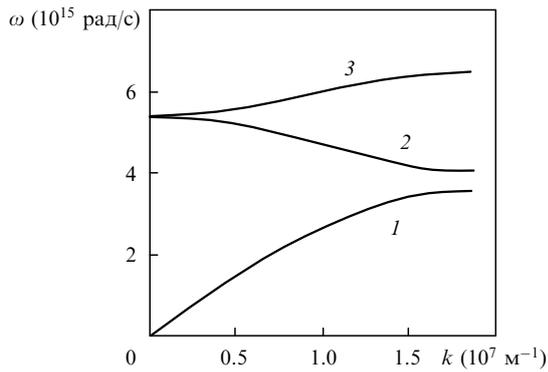


Рис.12. Вид дисперсионных ветвей 1–3 в исследуемом фотонном кристалле.

ожидать присутствия многочисленных дефектов, связанных с изменением ориентации доменов и другими особенностями роста. Подтверждением такого вывода служат как оптические эксперименты по отражению света от поверхности опалов с высоким пространственным разрешением, так и эксперименты [13] по отражению от опаловых матриц более коротковолнового излучения. Представление о степени дефектности реальных опаловых матриц дают цифровые микроизображения поверхно-

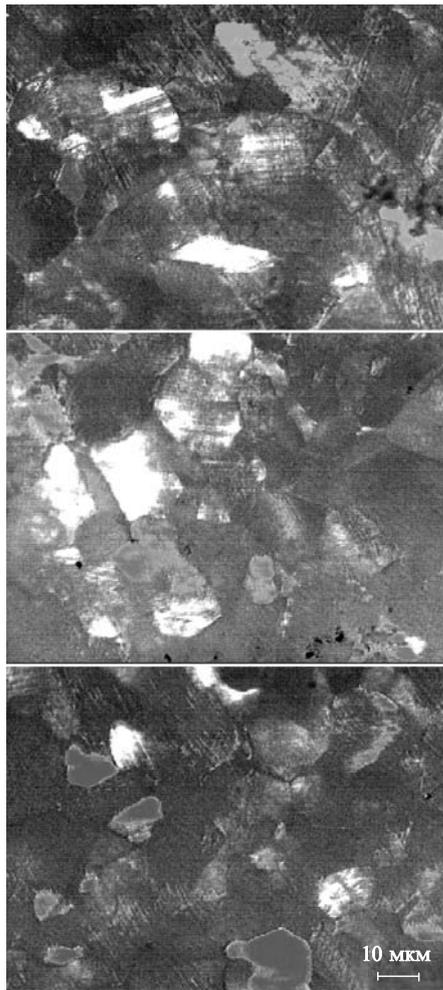


Рис.13. Микрофотографии различных участков поверхности фотонного кристалла, полученные с помощью цифровой камеры оптического микроскопа. Различные области соответствуют проявлению микродефектов на поверхности.

сти опалов, освещаемой непрерывным источником видимого света, полученные с тысячекратным увеличением (рис.13). Как видно из представленных фотографий, размеры дефектов вблизи поверхности опаловой матрицы, приводящие к изменению цвета отраженного от поверхности излучения, составляют десятки микрометров. Для уменьшения числа дефектов кристаллической решётки опаловых матриц необходимо дальнейшее совершенствование технологии их выращивания.

### 5. Групповая скорость электромагнитных волн и эффективная масса фотонов в глобулярном фотонном кристалле

Групповая скорость электромагнитных волн  $V_g = d\omega/dk$  вычисляется, если известен закон дисперсии для фотонных ветвей. Соответственно для первой, второй и третьей фотонных ветвей имеем

$$V_{g1} = c_0 \sin \frac{ka}{2}, \tag{28}$$

$$V_{g2} = -\frac{c_0^2 \sin(ka/2) \cos(ka/2)}{[\omega_0^2 a^2 - 4c_0^2 + 4c_0^2 \cos^2(ka/2)]^{1/2}}, \tag{29}$$

$$V_{g3} = \frac{2c_0^2 \sin(ka/2) \cos(ka/2)}{[\omega_0^2 a^2 + 4c_0^2 - 4c_0^2 \cos^2(ka/2)]^{1/2}}. \tag{30}$$

На рис.14 представлены результаты проведенного в работе [17] анализа зависимостей групповой скорости от волнового вектора при  $\omega_0 = 5.39 \times 10^{15}$  рад/с,  $a = 1.68 \times 10^{-7}$  м. Видно, что первая и третья фотонные ветви характеризуются положительным знаком величины  $d\omega/dk$ , а вторая фотонная ветвь – ее отрицательным знаком.

Из рис.14 следует, что скорость фотонов (групповая скорость соответствующих электромагнитных волн) становится очень малой вблизи границы зоны Бриллюэна, а также в центре этой зоны. Соответствующие электромагнитные возбуждения были названы слоутонами. Плотность фотонных состояний обратно пропорциональна групповой скорости [28]. Поэтому вероятность возникновения слоутонов при различных процессах (излучение примесных атомов или молекул, параметрическое и комбинационное рассеяние света, генерация оптической гармоники), пропорциональная плотности конечных состояний, должна увеличиваться с приближением к краю стоп-зоны.

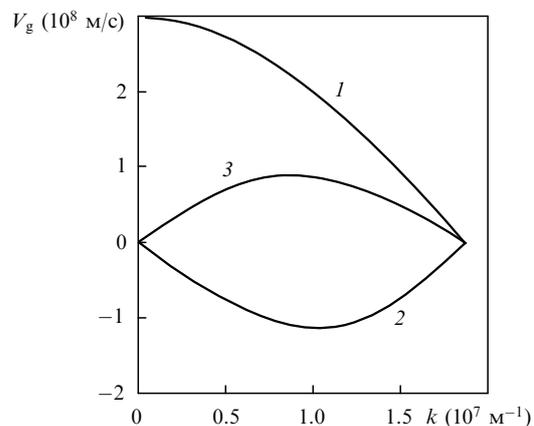


Рис.14. Зависимости групповой скорости от волнового вектора для первой (1), второй (2) и третьей (3) нижних фотонных ветвей.

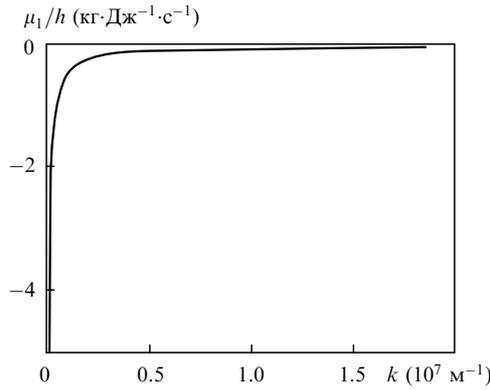


Рис.15. Зависимость эффективной массы  $\mu_1$  фотонов от волнового вектора для первой фотонной ветви.

Вычисления эффективной массы фотонов в глобулярном фотонном кристалле в зависимости от волнового вектора были выполнены в работе [17] с использованием известных соотношений для эффективной массы квази-частиц:

$$\mu = h \left( 2\pi \frac{d^2\omega}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (31)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Для первой фотонной ветви была получена зависимость (рис.15)

$$\mu_1 = -\frac{h}{\pi c_0 a \sin(ka/2)}. \quad (32)$$

Для второй ветви

$$\mu_2 =$$

$$-\frac{ha[\omega_0^2 a^2 - 4c_0^2 \sin^2(ka/2)]^{1/2}}{2\pi[4c_0^4 \omega^{-2} \cos^2(ka/2) \sin^2(ka/2) + c_0^2 a^2 \cos^2(ka/2) - c_0^2 a^2 \sin^2(ka/2)]}. \quad (33)$$

Полученная в этом случае зависимость представлена на рис.16.

Для третьей ветви (рис.17)

$$\mu_3 =$$

$$-\frac{ha[\omega_0^2 a^2 + 4c_0^2 \sin^2(ka/2)]^{1/2}}{2\pi[4c_0^4 \omega^{-2} \cos^2(ka/2) \sin^2(ka/2) - c_0^2 a^2 \cos^2(ka/2) + c_0^2 a^2 \sin^2(ka/2)]}. \quad (34)$$

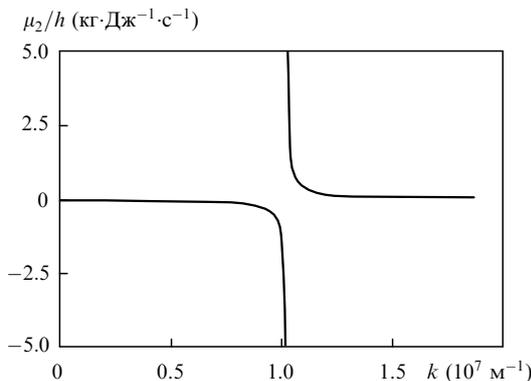


Рис.16. Зависимость эффективной массы  $\mu_2$  фотонов от волнового вектора для второй фотонной ветви.

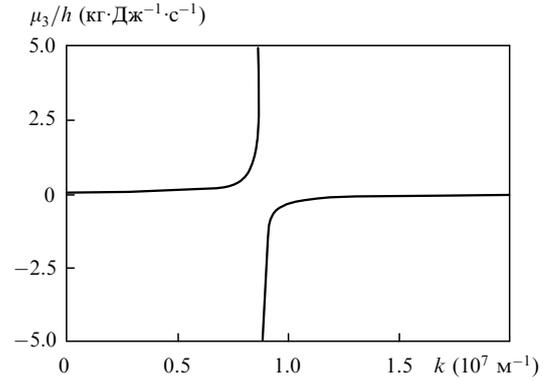


Рис.17. Зависимость эффективной массы  $\mu_3$  фотонов от волнового вектора для третьей фотонной ветви.

## 6. Дисперсия показателя преломления в глобулярном фотонном кристалле

Исходя из выражения (21), приходим к следующему соотношению:

$$\frac{\omega}{k} \frac{k}{k} = \frac{c_0}{n}. \quad (35)$$

Здесь направление волнового вектора  $k$  совпадает с направлением вектора фазовой скорости, а направление вектора  $c_0$  задаёт направление групповой скорости  $V_g$  электромагнитной волны внутри глобулярного фотонного кристалла. Таким образом, если направления векторов групповой и фазовой скоростей совпадают, то показатель преломления является положительным. Если же эти направления взаимно противоположны, то показатель преломления является отрицательным. На рис.18 показана полученная в работе [17] зависимость показателя преломления от частоты для всех трёх фотонных ветвей. Вблизи точек, соответствующих краям зоны Бриллюэна, обнаруживаются аномалии такой зависимости.

## 7. Связанные состояния фотонов в глобулярных фотонных кристаллах

На первом этапе анализа свойств различного рода элементарных возбуждений – квазичастиц – взаимодействие между ними не учитывается. На следующем этапе принимается во внимание взаимодействие между квази-частицами, приводящее к их притяжению или отталкиванию. При наличии притяжения между квази-частицами могут формироваться связанные двухчастичные или, в общем случае, многочастичные состояния. Если связан-

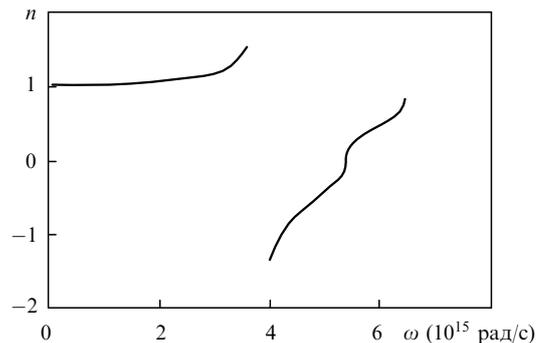


Рис.18. Дисперсия показателя преломления в фотонном кристалле.

ное двухчастичное состояние является короткоживущим, то говорят о так называемых резонансах. В случае долгоживущего связанного двухчастичного состояния речь идёт о связанном состоянии, соответствующем новой квазичастице.

Ранее детально исследовались свойства и условия существования связанных состояний двух фононов, магнов, плазмонов и ротонов, являющихся бозе-квазичастицами. В частности было установлено, что условия для связывания квазичастиц выполняются при резонансе Ферми, когда энергия связанного состояния близка к энергии фундаментальных возбуждений того же типа симметрии. Другим важным условием связывания квазичастиц даже при наличии слабого притяжения между ними оказалось требование наличия аномалии плотности состояний в области энергий свободных квазичастиц. Особый случай соответствует связыванию в пары квазичастиц типа Ферми, например электронов. При этом формируются так называемые куперовские пары, играющие важную роль в явлении сверхпроводимости.

В работе [20] автора данной статьи была рассмотрена возможность образования бифотонов – связанного состояния пар фотонов с конечной массой в глобулярном фотонном кристалле. Теоретический анализ условий формирования бифотонов основывается на общей теории связанных состояний пар квазичастиц, развитой ранее.

В качестве элементарных возбуждений электромагнитных волн, участвующих в процессе формирования связанных состояний фотонов, рассматриваются взаимодействующие друг с другом фотоны с конечной эффективной массой. Гамильтониан для таких квазичастиц может быть представлен в следующем виде:

$$H = \sum_k E_k a_k^+ a_k + g_4 \sum_{k,p,q} a_{k+q}^+ a_{p-q}^+ a_p a_k + \dots \quad (36)$$

Здесь  $E_k$  – энергия фотонов;  $a_k, a_k^+$  – операторы уничтожения и рождения фотонов соответственно;  $g_4$  – параметр, характеризующий процессы взаимодействия между квазичастицами, обусловленные фотон-фотонным ангармонизмом и соответствующие проявлению четырёхчастичных процессов рассеяния в реальном кристалле (зависимость  $g_4$  от волнового вектора квазичастиц для простоты не учитывается).

В данном приближении задача решается путём суммирования диаграмм Фейнмана, соответствующих элементарным процессам рассеяния фотонов друг на друге в материальной среде.

В результате суммирования диаграмм Фейнмана для четырёхчастичных процессов (рис. 19) приходим к уравнению Бете – Солпитера, решение которого имеет следующий вид:

$$G_2(Q, \omega) = \frac{G_{02}(Q, \omega)}{1 - g_4 G_{02}(Q, \omega)}, \quad (37)$$

где

$$G_{02}(Q, \omega) = \int \frac{\rho_{02}(Q, \omega) dE}{\omega - E + 2i\gamma}; \quad (38)$$

$\rho_{02}(Q, \omega)$  – плотность двухфотонных состояний свободных квазичастиц. Эта величина принимает аномально большое значение в том случае, когда скорости частиц

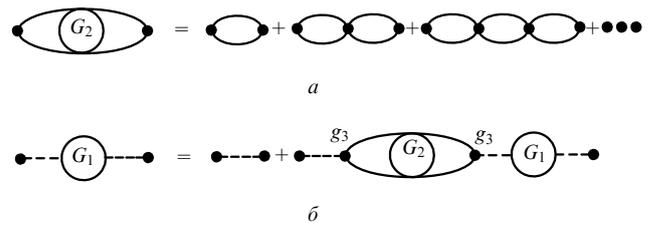


Рис. 19. Диаграммы Фейнмана, соответствующие четырёхчастичным (а) и трёхчастичным (б) процессам;  $G_1, G_2$  – одночастичная и двухчастичная функции Грина.

аномально малы. В частности, как следует из анализа зависимостей групповых скоростей от волнового вектора, такая ситуация имеет место для слоутонов, соответствующих областям вблизи краёв зоны Бриллюэна. Если выполняется условие

$$1 = g_4 G_{02}(Q, \omega), \quad (39)$$

то в случае  $g_4 > 0$  связанное состояние может быть устойчивым даже при слабом взаимодействии между квазичастицами.

Спектр связанных состояний задаётся соотношением:

$$\rho_2(Q, \omega) = - \frac{\text{Im } G_2(Q, \omega)}{\pi}. \quad (40)$$

Рассмотрим теперь ситуацию, когда в материальной среде глобулярного фотонного кристалла существуют возбуждённые состояния, соответствующие неприводимые представления которых входят в приводимое представление тензора второго ранга. В частности, при наличии центра симметрии в точечной группе симметрии среды такими представлениями могут быть чётные типы симметрии  $A_g, E_g$  и т. д. Однофотонные переходы из таких возбуждённых состояний в основное состояние оказываются запрещёнными правилами отбора. В связи с этим такого рода состояния естественно называть тёмными (дарктонными) состояниями, а соответствующие квазичастицы – дарктонами. Примерами дарктонов могут служить оптические фононы, классифицируемые чётными типами симметрии. Такие фононы в соответствии с правилами отбора возникают при двухфотонных процессах, в частности при спонтанном или вынужденном комбинационном рассеянии (КР) в центросимметричных молекулах или кристаллах. Другим примером такого рода возбуждений являются механические осцилляции глобул, в частности колебания «дыхательного» типа. Наконец, возможно существование чётных двухэлектронных состояний в органических и неорганических структурах в УФ области спектра. При этом модельный гамильтониан может быть представлен в следующем виде:

$$H = \sum_k E_k a_k^+ a_k + g_3 \sum_{k,q} d_k^+ a_q a_{k-q} + \text{эрмит. сопр.} \quad (41)$$

Здесь  $d_k^+, d_k$  – операторы рождения и уничтожения дарктонов соответственно;  $g_3$  – параметр, характеризующий трёхчастичные процессы взаимодействия.

Если учитывать только трёхчастичные процессы ( $g_4 = 0$ ), то необходимо суммировать диаграммы, соответствующие уравнению Дайсона. При этом получаем

$$G_1(\omega) = \frac{G_1^0}{1 - g_3^2 G_1^0 G_2^0(Q, \omega)}, \quad G_1^0 = \frac{1}{\omega - \omega_0 - i\gamma}. \quad (42)$$

Отсюда следует, что связанное состояние возникает при

$$1 = g_3^2 G_1^0 G_2^0(Q, \omega). \quad (43)$$

Такая ситуация осуществляется, если реализуется аналог резонанса Ферми, т. е. если в области энергии двухчастичного состояния присутствует реальное состояние, симметрия которого совпадает с симметрией двухфотонного состояния. Поскольку фотоны являются векторными частицами, то двухфотонное состояние по своим трансформационным свойствам характеризуется тензором второго ранга. В структурах с центром инверсии волновые функции такого состояния являются чётными относительно операции инверсии и соответственно классифицируются чётными типами симметрии. Таким образом, связанные состояния в центросимметричных структурах образуются тогда, когда энергия дарктонного состояния в кристалле близка к энергии двух свободных фотонов. Связанные состояния двух фотонов в этом случае являются одним из видов дарктонных состояний. В реальном фотонном кристалле образование связанных состояний может быть обусловлено определённым вкладом как трёхчастичных, так и четырёхчастичных процессов взаимодействия.

Важно отметить, что при образовании связанного состояния двух фотонов в центросимметричных структурах возникают бифотоны, симметрия которых существенным образом отличается от симметрии исходных квазичастиц: если фотоны по своим трансформационным свойствам классифицируются как векторные частицы, то связанные в пары фотоны классифицируются тензором второго ранга. Таким образом, в центросимметричной среде возможно существование связанных пар фотонов скалярного или псевдовекторного (аксиального) типа. Излучение, обусловленное бифотонами в центросимметричных средах, по своим оптическим свойствам должно существенно образом отличаться от обычных электромагнитных волн. В частности, излучение такого типа бифотонов должно быть невидимым и без существенного поглощения проникать через материальные среды.

### 8. Однофотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света, возникающее в глобулярных фотонных кристаллах под действием непрерывного УФ излучения

Опаловые матрицы, полученные на основе глобул  $\alpha\text{-SiO}_2$ , характеризуются фундаментальным поглощением лишь в дальнем УФ диапазоне. Спектры вторичного излучения в плавленном кварце изучались ранее при возбуждении коротковолновым электромагнитным излучением с учетом большой ширины запрещенной зоны этого материала. Если освещать образцы плавленного кварца типа КВ ультрафиолетовым излучением среднего диапазона ( $\lambda = 255.3$  нм), то в них возникает слабая фотолюминесценция в виде полос вблизи 300 и 390 нм. Таким образом, при облучении исходно чистых опалов излучением видимого или ближнего УФ диапазона фотолюминесценция должна практически отсутствовать. Это не исключает возможности наблюдать в данном случае вторичное излучение, обусловленное различными процесса-

ми, включая комбинационное рассеяние света, фотолюминесценцию, трёхфотонное параметрическое рассеяние, четырёхфотонное параметрическое рассеяние (при импульсном лазерном возбуждении), вынужденное рассеяние света, многофотонно-возбуждаемое свечение и т. д. Для исследования такого рода эффектов нами были выполнены эксперименты по анализу свойств вторичного излучения в различных опаловых матрицах при его возбуждении разными источниками света.

На первом этапе исследовались особенности вторичного излучения в исходных (незаполненных) опалах под действием некогерентного излучения полупроводниковых светодиодов. Использовались пластины искусственных опалов с толщинами 0.7 и 2.0 мм и сторонами порядка 10 мм, вырезанные в направлении [111]. Для установления положения запрещенной фотонной зоны были выполнены независимые исследования спектров зеркального отражения широкополосного электромагнитного излучения исследуемых образцов. Как оказалось, в случае исследуемых образцов такого типа запрещенная зона (стоп-зона) при нормальном падении находилась в диапазоне 480–520 нм, что соответствует диаметру глобул  $d = 230$  нм.

В качестве источников возбуждения вторичного излучения использовались полупроводниковые светодиоды с максимумами полос излучения  $\lambda = 363.5$  и 381.5 нм, полушириной спектрального распределения 10 нм и средней мощностью 30–40 мВт. При выбранных источниках возбуждающего излучения обычная фотолюминесценция в аморфном кварце в исследуемых образцах искусственных опалов практически отсутствует.

Схема экспериментальной установки, использованной в работе [22] для анализа спектров вторичного излучения при непрерывном ультрафиолетовом возбуждении, показана на рис.20. Излучение от светодиода с помощью световода диаметром 2 мм подводилось к поверхностям пластин опалов толщиной 0.7 и 2.0 мм. Вторичное излучение собиралось с поверхности, противоположной освещаемой, с помощью кварцевого световода с поперечным диаметром сердцевины 200 мкм. Этим световодом вторичное излучение подводилось к миниатюрному полихроматору FSD8, причём выходной торец световода служил входной щелью полихроматора. Спектр излучения регистрировался с помощью ПЗС-линейки, являющейся частью полихроматора.

Оптическая и спектральная характеристики используемого полихроматора обеспечивали высокую чувствительность метода. В наших экспериментах [22] время экспозиции для наблюдения свечения опала, возникающего

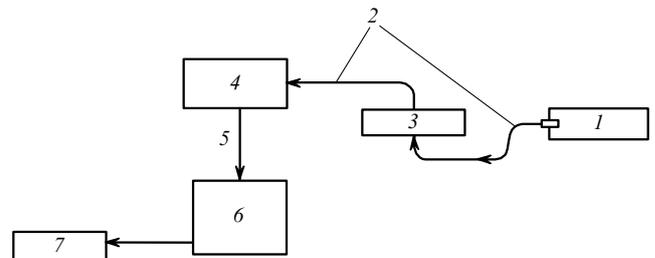


Рис.20. Установка для анализа вторичного излучения в искусственных опалах:  
 1 – источник возбуждающего излучения; 2 – кварцевый световод; 3 – исследуемый образец; 4 – миниполихроматор; 5 – кабель; 6 – компьютер; 7 – принтер.

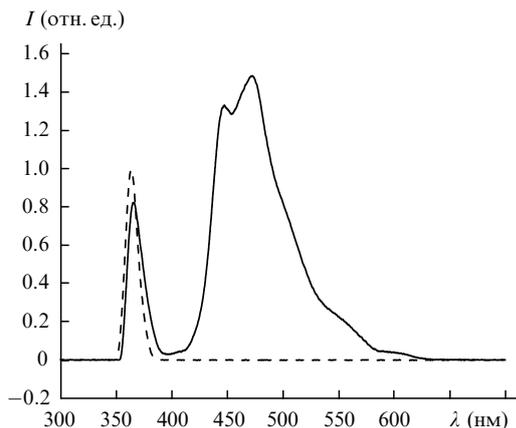


Рис.21. Спектр свечения пластины опала толщиной 0.7 мм при возбуждении светодиоидом с максимумом излучения на длине волны  $\lambda = 365.3$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

под действием возбуждающего излучения, составляло 0.1 – 10 с.

На рис.21 приведен спектр вторичного излучения искусственного опала, имеющего вид плоскопараллельной пластины толщиной 0.7 мм, при возбуждении УФ светодиоидом с длиной волны 363.5 нм. Максимумы свечения при этом наблюдались на длинах волн  $\lambda = 447.3$  и  $472.4$

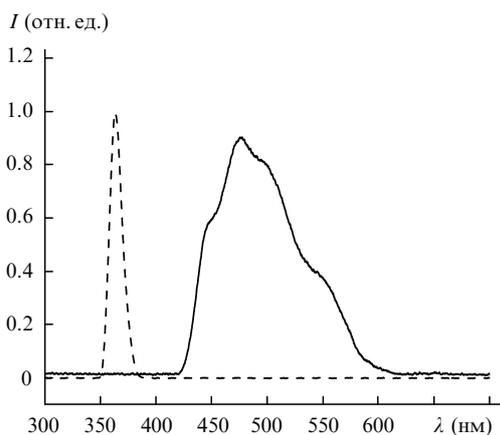


Рис.22. Спектр свечения пластины опала толщиной 2.0 мм при возбуждении светодиоидом с максимумом излучения на длине волны  $\lambda = 365.3$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

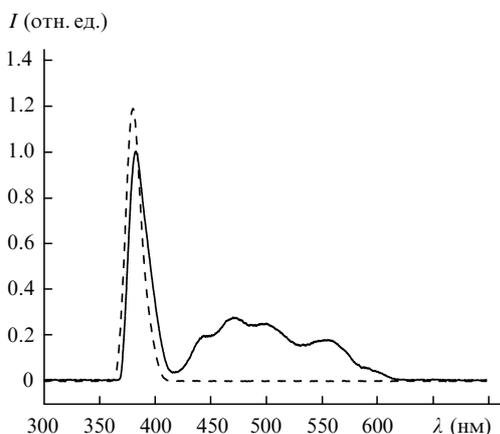


Рис.23. Спектр свечения пластины опала толщиной 0.7 мм при возбуждении светодиоидом с максимумом излучения на длине волны  $\lambda = 381.5$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

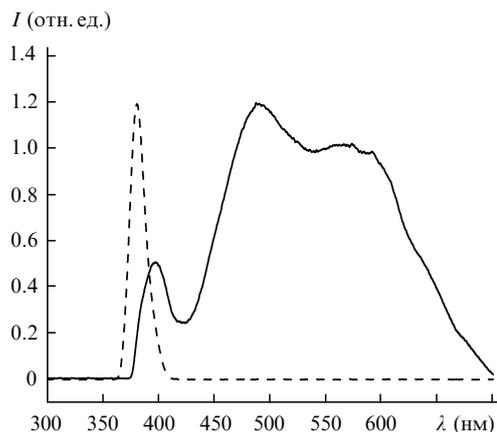


Рис.24. Спектр свечения пластины опала толщиной 2.0 мм при возбуждении светодиоидом с максимумом излучения на  $\lambda = 381.5$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

нм, интенсивность свечения составляла примерно 0.01 от интенсивности возбуждающего излучения.

На рис.22 приведен спектр вторичного излучения пластины опала толщиной 2.0 мм при возбуждении излучением с длиной волны 363.5 нм. Видно, что спектр свечения в этом случае характеризуется увеличением ширины полосы и изменением положения ее максимума ( $\lambda_{max} = 477.7$  нм). Свечение в низкочастотной области при этом не наблюдается. На рис.23 приведен спектр вторичного излучения пластины опала толщиной 0.7 мм при возбуждении непрерывным излучением с длиной волны 381.5 нм; рис.24 иллюстрирует аналогичный спектр опала толщиной 2.0 мм. Как видно из сравнения обсуждаемых спектров, при изменении длины волны возбуждающего излучения от 363.5 до 381.5 нм и заданной толщине образца ширина полосы спектра свечения увеличивается.

На рис.25 и 26 показаны спектры вторичного излучения при заданной полосе возбуждения для пластин опала толщиной 0.7 и 2.0 мм [22]. Видно, что при большей толщине образца и заданной длине волны возбуждающего излучения спектр в целом смещается в длинноволновую область, что является свидетельством эффективного переизлучения внутри образца из-за увеличения толщины пластины.

Перейдем к анализу наблюдавшегося вида спектра вторичного излучения в незаполненных искусственных опа-

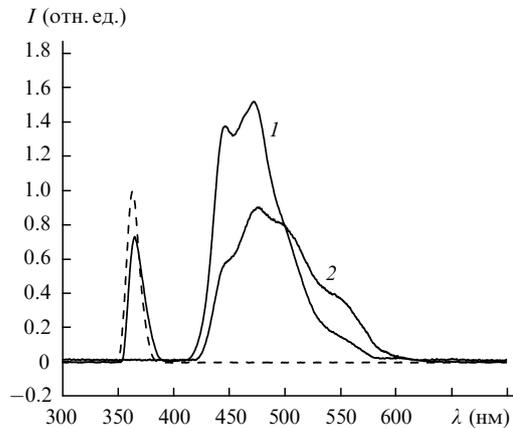


Рис.25. Спектр свечения пластин опала толщиной 0.7 мм (1) и 2.0 мм (2) при возбуждении светодиоидом с длиной волны в максимуме  $\lambda = 363.5$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

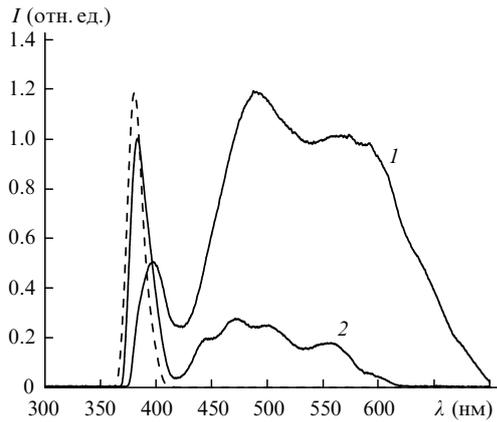


Рис.26. Спектры свечения пластин опала толщиной 0.7 мм (1) и 2.0 мм (2) при возбуждении светодионом на длине волны  $\lambda = 381.5$  нм. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

лах под действием УФ излучения. Присутствие в спектре такого излучения низкочастотной полосы вблизи максимума возбуждающего излучения с длиной волны 381.5 нм естественно объяснить спонтанным стоковым КР света.

Важно отметить, что интенсивность стокова КР в этом случае оказывается сравнимой с интенсивностью возбуждающего излучения. Такой эффект можно классифицировать как комбинационную опалесценцию (КО), т. е. резкое возрастание вероятности процесса КР. Причиной этого может быть близость полосы возбуждающего излучения к краю фотонной зоны и, следовательно, к пику плотности фотонных состояний. В этом случае скорость электромагнитной волны становится существенно ниже скорости света  $c_0$  в вакууме, т. е.  $c_0/V_g \gg 1$ . Соответственно увеличиваются плотность световой энергии и напряженность переменного электрического поля внутри образца, что и приводит к возрастанию вероятности процессов КР.

Другим фактором, приводящим к возрастанию интенсивности КР, может служить присутствие в искусственном опале большого числа рассеивающих центров с размерами, близкими к длине волны возбуждающего излучения. Это приводит к резонаторному эффекту, диффузному характеру движения фотонов и к увеличению длины их пути в образце.

Особый интерес представляет объяснение присутствия вторичного излучения вдали от полосы возбуждающего излучения в том случае, когда процессы КР не должны существенным образом влиять на наблюдаемый спектр свечения опала в длинноволновой (стоксовой) области спектра. Вторичное излучение в этой области спектра можно объяснить процессами трёхфотонного параметрического рассеяния света, элементарным актом которого является распад УФ кванта на два других – видимого и ИК диапазонов. В объёмных центросимметричных кристаллах процессы такого рода запрещены известными правилами отбора. Однако в данном случае вследствие пористости фотонного кристалла правила отбора, соответствующие центросимметричной структуре, неприменимы, т. к. вблизи поверхности структура кристалла является ацентричной. Трёхфотонное параметрическое рассеяние света обычно наблюдается в анизотропных ацентричных структурах, для которых может быть выполнено известное условие синхронизма – условие сохранения квазимпульса. В случае фотонного кристалла условие со-

хранения энергии и условие синхронизма в элементарном параметрическом процессе имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_1 + \omega_2, \\ \mathbf{k}_0 &= \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{b}_i. \end{aligned} \tag{44}$$

Здесь  $\mathbf{b}_i$  – вектор обратной решётки ( $i = 1, 2, 3$ ).

Из-за присутствия этого вектора условие синхронизма оказывается выполненным для нескольких направлений в кристалле, что упрощает наблюдение подобного рассеяния в искусственных опалах. Дополнительным фактором, приводящим к потере направленности параметрического рассеяния в глобулярном фотонном кристалле, является сильная неоднородность образцов вследствие наличия в них многочисленных доменов. Фотон возбуждающего излучения (с частотой  $\omega_0$ ) соответствует УФ диапазону. Один из фотонов, возникающих в процессе трёхфотонного параметрического рассеяния (с частотой  $\omega_1$ ), соответствует сине-зелёной области спектра. В этой области находится запрещённая фотонная зона, а также участки резкого возрастания плотности фотонных состояний вблизи краёв запрещённой зоны и резкого замедления групповой скорости соответствующих электромагнитных волн. Таким образом, фотон с частотой  $\omega_1$  является медленным фотоном – слоутоном. Фотон с частотой  $\omega_2$ , возникающий в элементарном процессе рассеяния, относится к ИК диапазону частот.

В соответствии с тем, что в элементарных процессах рассматриваемого рассеяния света возникают слоутоны, причём за счёт как спонтанного КР, так и трёхфотонных параметрических процессов, такой вид рассеяния может быть классифицирован как однофотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние (ЗР).

Для уточнения природы наблюдаемого вторичного излучения нами в работе [21] были выполнены дополнительные эксперименты с образцами, заполненными различными диэлектриками: органическими соединениями с центросимметричной структурой (стильбен – рис.27, РОРОР – рис.28) и неорганическими соединениями, группа симметрии которых как содержит центр инверсии (ромбическая сера), так и относится к нецентросимметричным структурам (нитрит натрия – рис.29, дигидрофосфат аммония, триглицинсульфат).

Кроме того, в работе [21] были выполнены эксперименты с опаловыми матрицами, заполненными наночастицами золота или серебра (рис.30). В частности, опа-

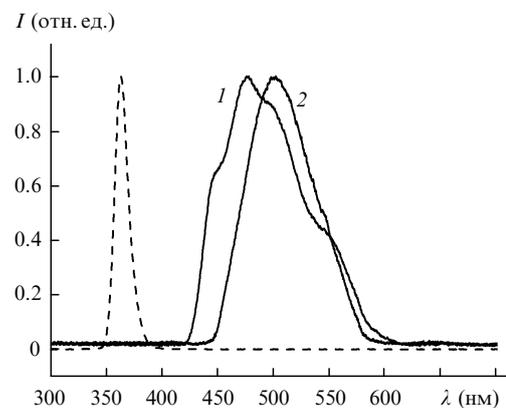


Рис.27. Спектры излучения чистого опала (1) и опала, заполненного стильбеном (2) при возбуждении УФ излучением. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

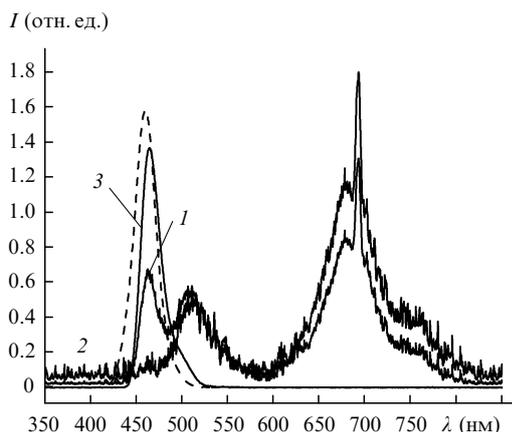


Рис.28. Спектры излучения опала, заполненного РОРОР, в случае его меньшей (1) и большей (2) концентрации; 3 – спектр фотолюминесценции. Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

ловая матрица пропитывалась водной коллоидной суспензией серебра и затем высушивалась при нагревании до температуры 100 °С.

Как выяснилось, при заполнении опаловых матриц стильбеном, спектр собственной флуоресценции которого находится в ближнем УФ диапазоне, наблюдался сдвиг полосы свечения в стоксову область. Это можно объяснить соответствующим перемещением положения запрещенной зоны (стоп-зоны), аналогичным сдвигу положения максимума отражения света в опалах, заполненных нитратом бария. Такая же ситуация наблюдалась для опалов, заполненных кристаллической серой. Более сложная картина имела место для образцов опалов, заполненных известным люминофором РОРОР (рис.28). Собственная флуоресценция РОРОР находится в голубой области спектра и легко возбуждается УФ светодиодами. На начальной стадии заполнения опаловой матрицы РОРОР наблюдалось ослабление интенсивности собственной флуоресценции и возникновение двух новых полос вторичного излучения, что можно объяснить краевым свечением от нижнего и верхнего краёв запрещенной зоны. При дальнейшем заполнении опала РОРОР происходит полное гашение собственной флуоресценции и «разгорание» краевого свечения с формированием резких пиков интенсивности (рис.28).

В случае заполнения опаловых матриц нецентросимметричными структурами (рис.29) наряду со смещением положений максимумов свечения наблюдалось существенное увеличение интенсивности свечения. При этом коэффициент преобразования возбуждающего излучения во вторичное достигал десятков процентов. Такой эффект свидетельствует о том, что главный вклад в наблюдаемое вторичное излучение в этом случае обусловлен трёхфотонным параметрическим процессом, т.е. распадом УФ квантов на два кванта вторичного излучения, один из которых (сигнальная волна) соответствует медленному фотону, а другой (холостая волна) – ИК излучению. Аналогичный эффект усиления эффективности свечения наблюдался для образцов опалов, заполненных наночастицами серебра (рис.30). Увеличение интенсивности ЗР в этом случае можно объяснить гигантским возрастанием внутреннего поля. Этот эффект возникает при возбуждении глобулярного фотонного кристалла, заполненного наночастицами серебра, излучением УФ или видимого диапазона спектра.

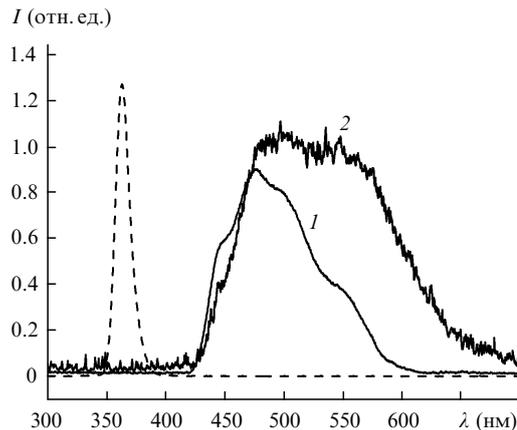


Рис.29. Спектры излучения исходного опала (1) и опала, заполненного нитритом натрия (2). Штриховая кривая – спектр возбуждающего излучения.

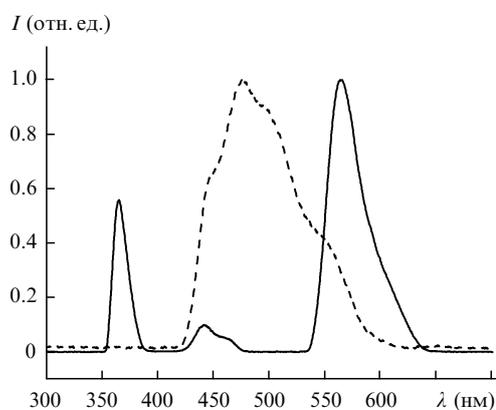


Рис.30. Спектр излучения опала, заполненного наночастицами серебра (сплошная кривая). Штриховая кривая – спектр излучения исходного опала.

В отличие от обычного трёхфотонного параметрического рассеяния и комбинационного рассеяния света в обычных средах, спонтанное ЗР в фотонном кристалле характеризуется излучением в одной и той же области спектра, соответствующей краям запрещенной фотонной зоны, независимо от спектра возбуждения (при условии, что частота возбуждающего излучения превышает частоту краевых фотонов).

## 9. Однофотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света в глобулярных фотонных кристаллах, возникающее под действием импульсно-периодического лазерного излучения видимого диапазона

Для уточнения природы наблюдаемого вторичного излучения в опалах были проанализированы его свойства при возбуждении вторичного излучения импульсно-периодическим источником света – лазером на парах меди. Исследования были выполнены для исходных опалов (рис.31), а также для опалов, заполненных центросимметричными (рис.32) и ацентричными (рис.33–35) средами.

Возбуждение вторичного излучения осуществлялось лазером на парах меди с длиной волны генерации  $\lambda = 510.6$  нм. В этом случае энергия квантов возбуждающего излучения находится внутри запрещенной (для нормаль-

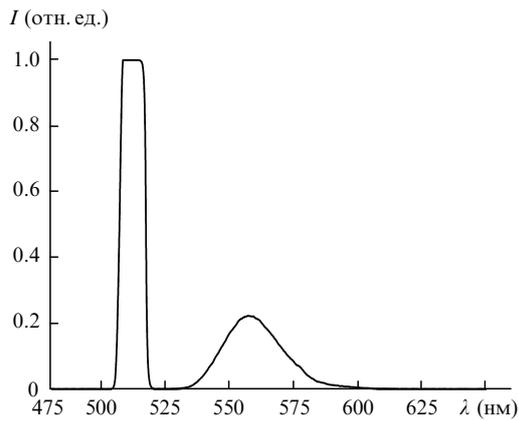


Рис.31. Спектр излучения исходного опала при возбуждении лазером на парах меди с  $\lambda = 510.6$  нм.

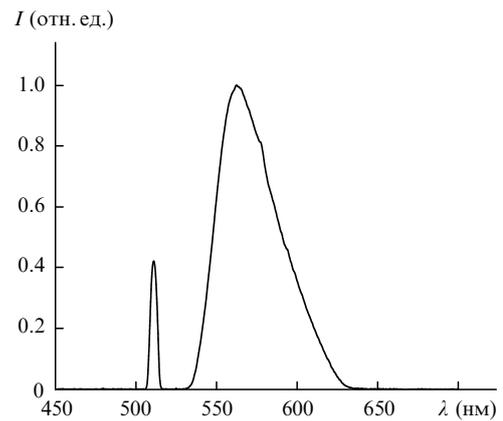


Рис.33. Спектр излучения опала, заполненного дигидрофосфатом аммония, при возбуждении лазером на парах меди с  $\lambda = 510.6$  нм.

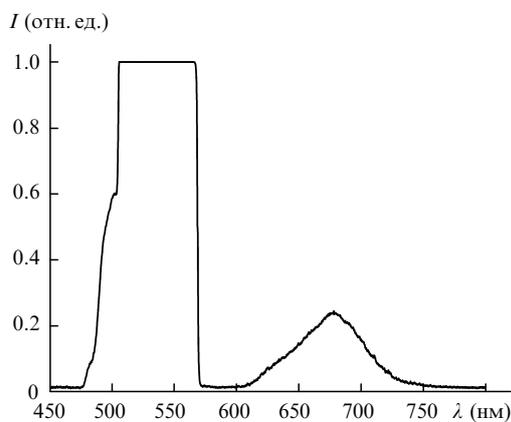


Рис.32. Спектр излучения опала, заполненного люминофором POPOP, при возбуждении лазером на парах меди с  $\lambda = 510.6$  нм.

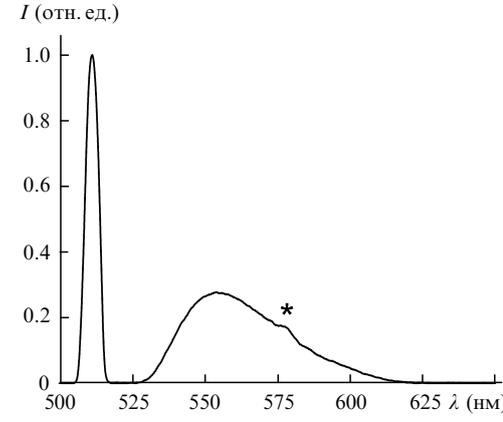


Рис.34. Спектр излучения опала, заполненного  $\text{NaNO}_2$ , при возбуждении лазером на парах меди с  $\lambda = 510.6$  нм. Звездочка соответствует линии разряда.

ного падения) зоны вблизи её низкоэнергетического края. Лазер на парах меди работал с частотой следования импульсов генерации  $10^4$  Гц и обеспечивал минимальную мощность  $10^4$  Вт. При заполнении опаловой матрицы нелинейно-оптическими соединениями (дигидрофосфатом аммония, нитритом натрия или MNA) сигнал вторичного излучения на выходе из фотонного кристалла оказался сравнимым с соответствующим сигналом от возбуждающей (см. рис.33–35) линии.

Особый интерес представляют результаты анализа вторичного излучения в опаловых матрицах, заполненных наночастицами золота или серебра, при возбуждении излучением импульсно-периодического лазера на парах меди. Интенсивность вторичного излучения в этом случае резко возрастает и составляет десятки процентов от интенсивности возбуждающего излучения даже в случае образцов, не заполненных ацентричными диэлектриками. Спектр излучения при этом формируется в основном вблизи низкочастотного края запрещённой зоны исходного опала. Явление гигантского возрастания эффективного сечения неупругого рассеяния света в молекулах вблизи наночастиц золота, серебра, платины и некоторых других металлов хорошо известно в современной оптике. Такое явление объясняется резким возрастанием эффективного поля вблизи наночастиц металлов, аналогичным его возрастанию вблизи металлического острия. Особенностью этого явления в данном случае является формирование упорядоченной объёмной структуры наночастиц металлов в виде кристаллической решётки, что

открывает новые возможности для усиления эффекта. Таким образом, нами установлено, что при возбуждении искусственных опалов импульсно-периодическим лазерным источником света интенсивность их свечения при энергии фотонов, близкой к энергии краёв стоп-зоны, существенно возрастает в случае заполнения опалов ацентричными средами, для которых процесс трёхфотонного параметрического рассеяния оказывается разрешённым. Этим подтверждается высказанное предположение о том, что природа наблюдаемого вторичного излучения связана с трёхфотонным параметрическим рассеянием света, сопровождающимся возникновением медленных

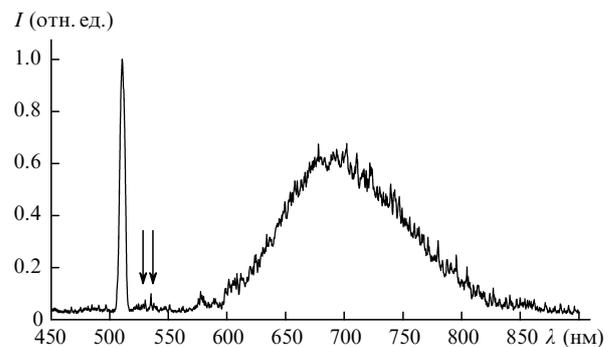


Рис.35. Спектр излучения опала, заполненного MNA, при возбуждении лазером на парах меди с  $\lambda = 510.6$  нм. Стрелки соответствуют пикам КР, широкая полоса обусловлена фотолюминесценцией молекул MNA.

фотонов. Дополнительным механизмом возрастания интенсивности вторичного излучения в этом случае может служить также КР света, поскольку сдвиг частоты по отношению к возбуждающей линии оказывается в диапазоне частот оптических колебаний соответствующих кристаллических решёток. Так как спектр наблюдаемого вторичного излучения находится в области края стоп-зоны, то можно утверждать, что и в данном случае имеет место эффект ЗР.

Наблюдаемый эффект ЗР в искусственных опалах в спектральном интервале, соответствующем краям запрещённой зоны, в дальнейшем может быть использован для создания новых типов источников света. При этом область свечения может изменяться в широком диапазоне в зависимости от размера наночастиц опала или типа наполнителя.

## 10. Спонтанное комбинационное рассеяние света в исходных и заполненных диэлектриками опаловых матрицах

Основой матрицы искусственных опалов является аморфный кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ). Известно, что структура стёкол на основе кремнезёма, в частности плавленного кварца, близка к структуре аморфного кварца. Спектры КР плавленного кварца, полученные [19] при различных поляризационных геометриях, приведены на рис.36 из работы [19]. При этом возбуждение спектров КР осуществлялось линией генерации 514.5 нм аргонового лазера. Как видно из данного рисунка, в спектре КР плавленного кварца присутствует интенсивная поляризованная полоса в области  $500\text{ см}^{-1}$ , обусловленная осцилляциями тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . С увеличением частоты в спектре обнаруживаются также слабые полосы, обусловленные осцилляциями кислорода и кремния. В области же низких частот при всех поляризационных геометриях проявляется широкая полоса, которая относится к бозонному пику (рис.36) и связана с формированием квазикристаллических кластеров размером 2–4 нм. При переходе от плавленного кварца к глобулярному фотонному кристаллу молекулярная структура усложняется. Можно полагать, что реальные глобулы аморфного кварца состоят из нескольких типов кластеров, колебания которых также должны проявляться в спектре неупругого рассеяния света в соответствующей области частот. В связи с этим представляет интерес анализ спектров КР в исходных опалах.

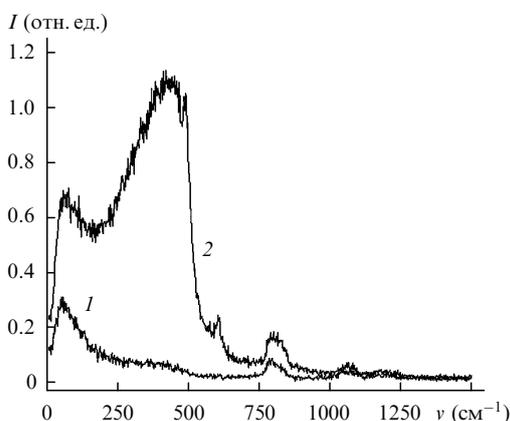


Рис.36. Спектры КР плавленного кварца, соответствующие геометрии Порто  $y(xy)z$  (1) и  $y(xx)z$  (2). Бозонный пик отвечает поляризованной полосе с максимумом на частоте  $60\text{ см}^{-1}$ .

Анализ такого рода спектров усложняется возрастанием доли паразитного рассеяния, обусловленного присутствием многочисленных микронеднородностей в реальных опалах, а также проявлением мешающего регистрации КР фона параметрического рассеяния, возникающего в том случае, когда длина волны возбуждающего излучения близка к краю фотонной зоны. Такой случай как раз имеет место для аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\text{ нм}$ ). В связи с этим более удобным для анализа спектров КР в рассматриваемых типах опалов является использование в качестве возбуждающего излучения линий генерации, находящихся в красной или ближней ИК области спектра. На рис.37 приведены спектры КР, полученные в [19] для опаловой матрицы и плавленного кварца при возбуждении линией генерации с  $\lambda = 1060\text{ нм}$  лазера на алюмоиттриевом гранате.

Как видно из рис.37, спектры КР искусственного опала и плавленного кварца очень близки. Небольшое отличие наблюдается лишь в низкочастотной области, что можно объяснить присутствием в искусственном опале дополнительных нанокластеров. Обращает на себя внимание довольно интенсивная полоса с максимумом на частоте  $1600\text{ см}^{-1}$ , возникновение которой, возможно, связано с наличием в опале посторонних молекулярных компонентов.

На рис.38 и 39 приведены спектры КР, полученные в работе [19] для опала, заполненного сегнетоэлектриком – нитритом натрия, а также соответствующие спектры поликристаллического нитрита натрия. Видна хорошая корреляция между спектрами макро- и наночастиц. В то же время следует отметить перераспределение относительных интенсивностей в обсуждаемых спектрах и небольшие сдвиги частот комбинационных пиков.

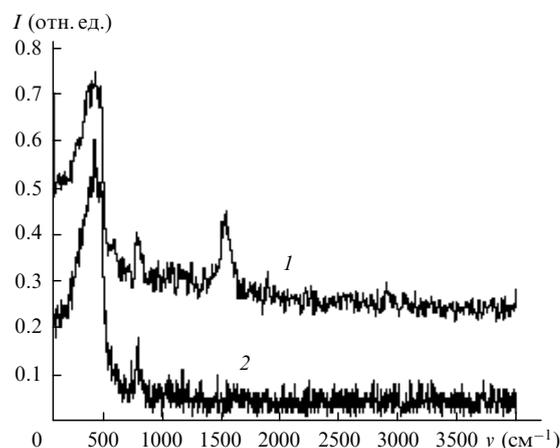


Рис.37. Спектры КР опала (1) и плавленного кварца (2).

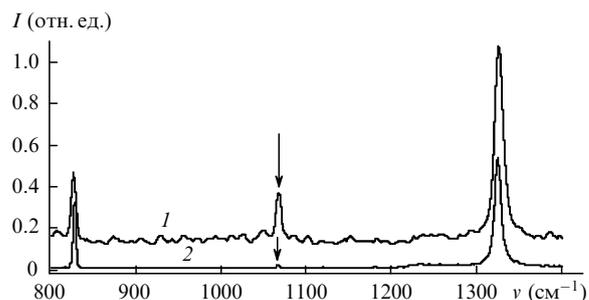


Рис.38. Спектры КР опала, заполненного наночастицами нитрита натрия (1) и поликристаллического нитрита натрия (2), в диапазоне частот  $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . Стрелками показаны положения пиков КР.

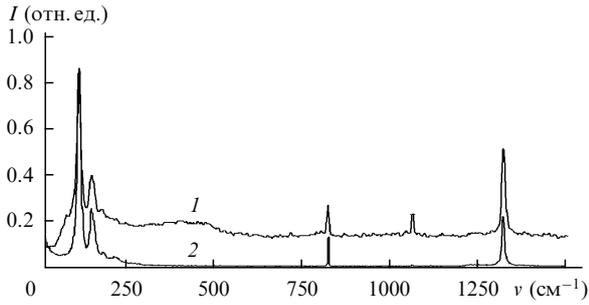


Рис.39. Спектры КР опала, заполненного наночастицами нитрита натрия (1) и поликристаллического нитрита натрия (2), в диапазоне частот 0–1500 см<sup>-1</sup>.

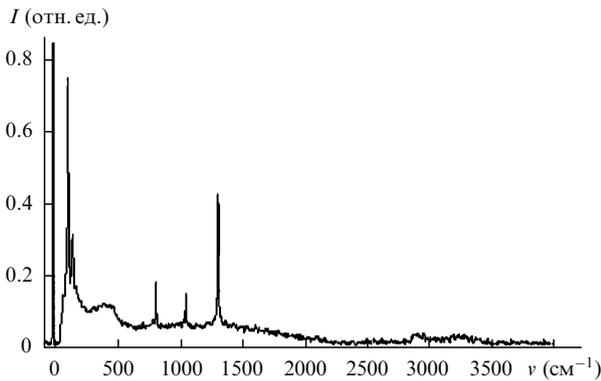


Рис.40. Спектр КР опала, заполненного нитритом натрия, в диапазоне частот 0–4000 см<sup>-1</sup>.

На рис.40 показан полученный в [19] полный спектр КР опала, заполненного нитритом натрия, в диапазоне частот 0–4000 см<sup>-1</sup>. В высокочастотной области спектра видны малоинтенсивные полосы, которые не могут быть отнесены к фундаментальным колебаниям молекулы NaNO<sub>2</sub>. Присутствие этих полос объясняется способом приготовления композита. Так как нитрит натрия, вводимый в опаловую матрицу, был растворён в этиловом спирте, наблюдаемые высокочастотные полосы обусловлены наличием в порах небольшой доли молекул этилового спирта, которые, возможно, находятся в связанном состоянии с аморфным кварцем.

Особый интерес представляет возможность наблюдения резонансного КР в молекулах, введённых в поры опаловой матрицы, а также гигантского КР, когда в поры опаловой матрицы вводятся наночастицы серебра и анализируемое молекулярное соединение. Таким образом, опаловые матрицы, заполненные диэлектриками, могут быть использованы как сверхчувствительные сенсоры молекулярных структур.

Новые возможности открываются также для оптимизации режимов возбуждения и понижения порогов генерации ВКР при заполнении опаловых матриц ВКР-активными веществами: сероуглеродом, бензолом, жидким азотом и другими.

### 11. Спонтанное глобулярное рассеяние света в опалах при непрерывном лазерном возбуждении излучением в видимой области спектра

В каждой глобуле фотонного кристалла возникают стоячие волны; в простейшем случае частота резонансной моды находится по формуле  $\omega = s\pi/d$ , где  $s$  – ско-

рость звука внутри глобулы. Резонаторные моды в глобулах фотонного кристалла соответствуют движениям, в результате которых изменяются размеры глобул. В фотонном кристалле возбуждение от одной глобулы может передаваться к другой; соответственно в кристалле может распространяться волна возбуждений глобул – глобулярная волна. Соответствующие ей квазичастицы, естественно называть глобулонами, а неупругое рассеяние света с возбуждением глобулярных волн может быть названо глобулярным рассеянием. При малых интенсивностях накачки такое рассеяние естественно носит спонтанный характер. Хотя по своей природе глобулярное рассеяние близко как к КР света, так и к рассеянию Мандельштама – Бриллюэна, оно, в отличие от последнего, может наблюдаться и для рассеяния вперёд, и для рассеяния назад, а частотный сдвиг для глобулярного рассеяния оказывается существенно меньшим, чем при КР, составляя десятые доли см<sup>-1</sup>.

В работе [29] впервые были получены спектры такого вида рассеяния в искусственном опале при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны генерации 514.5 нм в оптической схеме рассеяния назад. Для измерений были использованы синтетические опалы с диаметрами глобул 204, 237, 284 и 340 нм. Типичный спектр спонтанного глобулярного рассеяния, полученный в этих экспериментах, приведен на рис.41. На этом рисунке видны шесть хорошо разрешаемых пиков рассеяния в стоксовой и антистоксовой областях на частотах резонаторных мод в диапазоне 7–27 ГГц (1 см<sup>-1</sup> соответствует  $3 \times 10^{10}$  Гц). Присутствие антистоксовых спутников объясняется большой населённостью низких энергетических уровней при комнатной температуре. Положение в спектре и относительная интенсивность спутников не зависят от поляризации и угла падения возбуждающего излучения. Кроме того, параметры пиков рассеяния не изменяются при вращении образцов вокруг нормали к их поверхности в точке падения возбуждающего излучения. Благодаря тому, что диаметры глобул в кристалле опала одинаковы с высокой точностью (3%), пики в спектре рассеяния хорошо разрешаются.

Анализ результатов экспериментов проводился с использованием теории резонаторных мод в однородном упругом шаре со свободной поверхностью. Основные положения этой теории были сформулированы Лэмбом [30]. Он предсказал существование двух видов глобуляр-

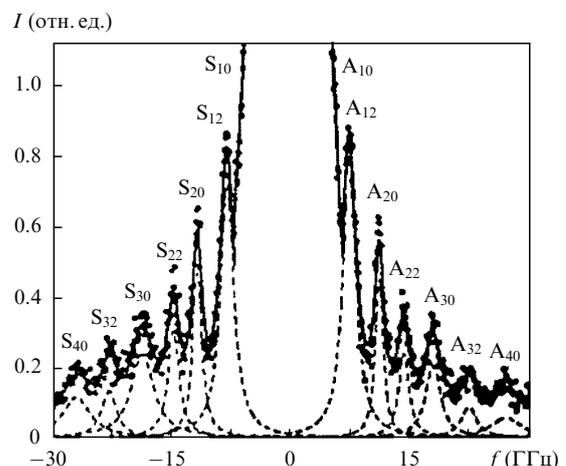


Рис.41. Спектр спонтанного глобулярного рассеяния, полученный в работе [27].

ных осцилляций, характеризуемых квантовыми числами  $q$  и  $r$ .

Введем безразмерные величины, характеризующие эти моды:

$$\xi_{rq} = \frac{\pi f_{rq} d}{V_{\text{лон}}}, \quad (45)$$

$$\eta_{rq} = \frac{\pi f_{rq} d}{V_{\text{тр}}},$$

где  $f_{rq}$  – частота акустической моды;  $V_{\text{лон}}$  и  $V_{\text{тр}}$  – продольная и поперечная скорости звука в материале глобулы соответственно.

Уравнение для собственных значений, которые соответствуют акустическим модам, возбуждаемым в глобуле при рассеянии света, выглядит следующим образом:

$$2 \left\{ \eta^2 + (l-1)(l+2) \left[ \frac{\eta j_{q+1}(\eta)}{j_q(\eta)} - (l+1) \right] \right\} \frac{\xi j_{q+1}(\xi)}{j_q(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + (l-1)(2l+1) \eta^2 [\eta^2 - 2l(l-1)(l+2)] \frac{\eta j_{q+1}(\eta)}{j_q(\eta)} = 0, \quad (46)$$

где  $\eta$  и  $\xi$  – соответствующие собственные значения, а  $j_q(\eta)$  – сферическая функция Бесселя первого рода.

Полученные экспериментальные результаты были использованы для определения скоростей распространения звука в глобулах, образующих кристалл. Такими значениями, наиболее точно описывающими полученный спектр, оказались  $V_{\text{лон}} = 5279$  м/с и  $V_{\text{тр}} = 3344$  м/с, что хорошо согласуется с известными значениями для плавленого кварца.

Поскольку эксперименты проводились с использованием кристаллов, составленных из глобул разных размеров, то оказалось возможным экспериментально проверить зависимость частоты акустических мод от диаметра глобул. Как известно из акустики, резонансные частоты для глобулы обратно пропорциональны её диаметру  $d$ . Экспериментальные значения хорошо описываются формулой вида

$$f_{rq} = \frac{f_0(r, q)}{d}, \quad (47)$$

где  $f_0(r, q)$  – некоторая функция, зависящая от квантовых чисел  $r$  и  $q$ .

Отметим, что элементарные возбуждения, возникающие в процессе глобулярного рассеяния света, не взаимодействуют с электромагнитными волнами, т.е. соответствующие состояния, классифицируемые чётными типами симметрии, являются тёмными (дарктонными), а квазичастицы, возникающие в элементарных процессах такого вида рассеяния, представляют собой дарктоны.

## 12. Вынужденное глобулярное рассеяние света при импульсном возбуждении

Опаловые матрицы сравнительно легко заполняются смачивающими кварц молекулярными жидкостями – водой, этиловым спиртом, ацетоном, бензолом и др. Молекулярные жидкости являются типичными объектами, в которых наблюдаются различные виды вынужденного рассеяния света: ВКР, вынужденное рассеяние Мандельштама – Бриллюэна (ВРМБ) и др. Исследования вынуж-

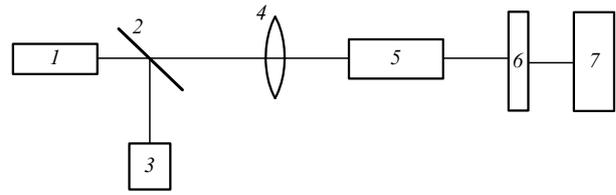


Рис.42. Принципиальная схема эксперимента для наблюдения ВГР при рассеянии вперёд:

1 – рубиновый лазер; 2 – поворотная пластина; 3 – измеритель энергии возбуждающего излучения; 4 – фокусирующая линза; 5 – исследуемый образец фотонного кристалла; 6 – интерферометр Фабри–Перо; 7 – устройство для регистрации спектров.

денного рассеяния света в глобулярных фотонных кристаллах до последнего времени отсутствовали. В работе [18] впервые сообщается об экспериментальном наблюдении вынужденного глобулярного рассеяния (ВГР) света в опаловых матрицах и в искусственных опалах, заполненных молекулярными жидкостями.

В качестве источника возбуждающего излучения нами использовался лазер на рубине с длиной волны генерации 694.3 нм, работающий в режиме модуляции добротности. Длительность гигантского импульса лазера составляла 20 нс, максимальная энергия в импульсе равнялась 0.3 Дж, расходимость –  $3.5 \times 10^{-4}$  рад, ширина линии генерации –  $0.015 \text{ см}^{-1}$ . Исследования были выполнены для двух геометрий рассеяния – вперёд и назад. Соответствующие схемы эксперимента приведены на рис.42 и 43.

Возбуждение ВГР осуществлялось сфокусированным излучением рубинового лазера. При измерениях использовались линзы с различными фокусными расстояниями (50, 90, 150 мм); положения исследуемого образца относительно фокусирующей оптики также были различными. Это позволяло проводить измерения при разных плотностях мощности на входе в исследуемый образец и различных распределениях поля внутри образца. Образцом служил кристалл искусственного опала, ряд измерений проводился для кристаллов, в которых пустоты между глобулами были заполнены нелинейными жидкостями (ацетон, этанол). Спектральные измерения проводились с помощью интерферометра Фабри–Перо с двумя

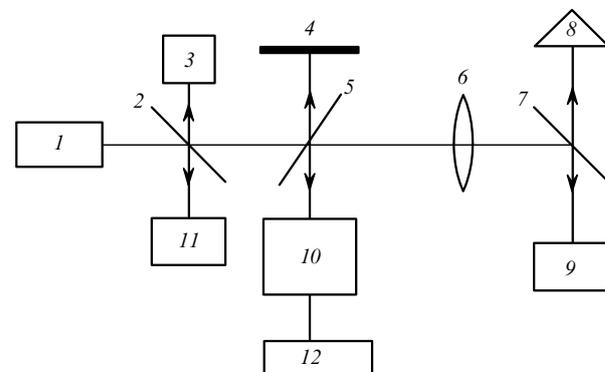


Рис.43. Принципиальная схема эксперимента для наблюдения ВГР при рассеянии назад:

1 – рубиновый лазер; 2, 5, 7 – поворотные полупрозрачные пластины; 3, 8, 11 – измерители энергии возбуждающего и вынужденного излучений; 4 – съёмное зеркало; 6 – фокусирующая линза; 9 – исследуемый образец фотонного кристалла; 10 – интерферометр Фабри–Перо; 12 – устройство для регистрации спектров.

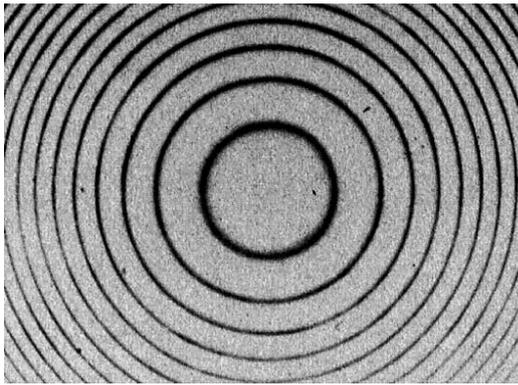


Рис.44. Интерферограмма спектра излучения линии генерации лазера на рубине с  $\lambda = 694.3$  нм.

базами, обеспечивающими область дисперсии  $0.42$  и  $1.67$   $\text{см}^{-1}$ .

В результате экспериментов были получены спектры возбуждающего излучения и стоксовых компонент, обусловленных осцилляциями кварцевых глобул в чистых опалах и в опалах, пропитанных этими жидкостями.

На рис.44 представлена интерферограмма спектра генерации используемого в работе [18] рубинового лазера. Видна система концентрических колец, ширина которых соответствует спектральной ширине линии генерации (в нашем случае –  $0.015$   $\text{см}^{-1}$ ).

В спектре незаполненной опаловой матрицы при геометрии рассеяния назад (рис.45) обнаруживается лишь одна стоксова компонента, сдвинутая относительно компоненты возбуждающего излучения на  $0.4$   $\text{см}^{-1}$  [18]. В этом случае наблюдаются двойные кольца, соответствующие рубину (кольцо большего диаметра) и ВГР-назад

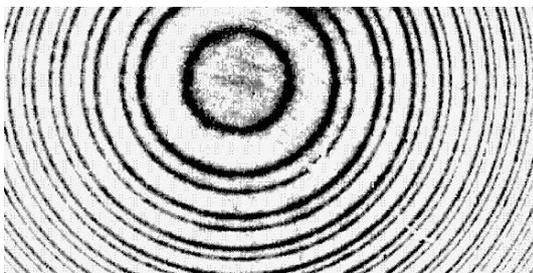


Рис.45. Интерферограммы спектра ВГР в исходном (не заполненном молекулярной жидкостью) фотонном кристалле и спектра генерации лазера на рубине ( $\lambda = 694.3$  нм) при рассеянии назад; область дисперсии  $0.833$   $\text{см}^{-1}$ . Здесь и далее кольца большего диаметра относятся к лазерному излучению, меньшего – к ВГР.

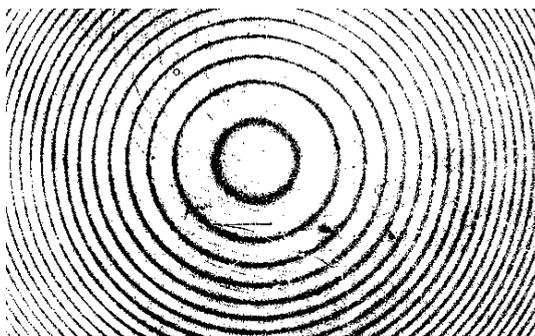


Рис.46. Интерферограммы спектра ВГР в исходном (не заполненном молекулярной жидкостью) фотонном кристалле при геометрии рассеяния назад; область дисперсии  $0.833$   $\text{см}^{-1}$ , ВГР зарегистрировано при отсутствии зеркала 4 (см. рис.43).

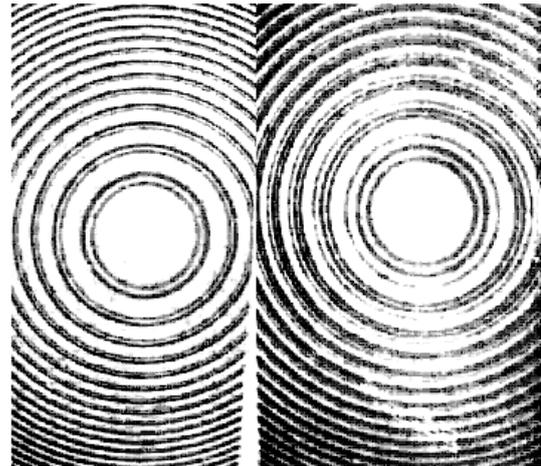


Рис.47. Интерферограммы спектров ВГР в заполненном ацетоном фотонном кристалле и спектра генерации лазера на рубине ( $\lambda = 694.3$  нм) для рассеяния назад при плотности мощности накачки  $0.12$   $\text{ГВт}/\text{см}^2$  (а) и  $0.21$   $\text{ГВт}/\text{см}^2$  (б).

(кольцо меньшего диаметра). Если убрать зеркало 4 (рис.43), отражающее лазерное излучение, то останутся лишь одиночные кольца, соответствующие ВГР-назад. При этом ширина линии ВГР близка к ширине линии возбуждающего излучения и составляет  $0.015$   $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о высокой когерентности и направленности ВГР (строго назад) и о диффузном характере рассеяния излучения на несмещенной частоте.

В работе [18] для нанокompозитных фотонных кристаллов, заполненных этиловым спиртом, при геометрии рассеяния назад на интерферограммах наблюдались один (при плотности мощности накачки  $0.12$   $\text{ГВт}/\text{см}^2$ , рис.47,а) или два (при плотности мощности накачки  $0.21$   $\text{ГВт}/\text{см}^2$ , рис.47,б) типа стоксовых колец ВГР.

Таким образом, при определённых условиях эксперимента наблюдались две стоксовы компоненты, соответствующие двум типам осцилляций глобул кварца. Данный эффект имел место для опалов, пропитанных как этиловым спиртом, так и ацетоном. Ширина линий ВГР для обеих компонент была сравнима с шириной линии возбуждающего излучения и составляла  $0.015$   $\text{см}^{-1}$ .

Следует отметить, что при насыщении опаловой матрицы этиловым спиртом или ацетоном образец становится практически прозрачным. Это объясняется несущественным различием показателей преломления компонентов опаловой матрицы.

Как выяснилось в результате проведенных экспериментов, ВГР наблюдается как для рассеяния назад, так и для рассеяния вперёд (рис.48). Таким образом, если в случае ВРМБ вынужденное рассеяние вперёд отсутствует, то для ВГР оно имеет место.

В табл.1 приведены частотные сдвиги стоксовых компонент при различных геометриях рассеяния, наблюдаемые в эксперименте. Как следует из таблицы, стоксовы сдвиги частот ВГР в опалах, заполненных жидкостями, близки к сдвигам частот ВРМБ в этих же жидкостях. Таким образом, эффект ВГР имел место как для незаполненных искусственных опалов, так и для опаловых нанокompозитов, в которых пустоты между глобулами заполнены молекулярными жидкостями – ацетоном или этиловым спиртом. Наблюдение ВГР оказалось возможным при использовании гигантских импульсов лазера на

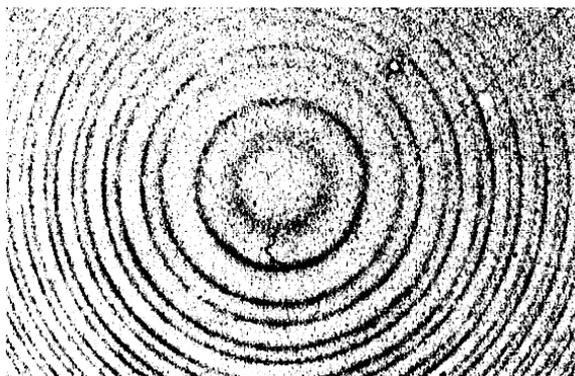


Рис.48. Интерферограммы спектра ВГР в заполненном ацетоном фотонном кристалле и спектра генерации лазера на рубине ( $\lambda = 694.3$  нм) при рассеянии вперед; область дисперсии  $1.67 \text{ см}^{-1}$ .

Табл.1. Стоксовы сдвиги частот ВГР для различных геометрий рассеяния.

Геометрия рассеяния	Сдвиг частоты ( $\text{см}^{-1}$ )	Число стоксовых компонент
ВГР-назад в исходном опале	0.44	1
ВГР-назад в опале, заполненном ацетоном	0.40 0.60	2
ВГР-вперед в опале, заполненном ацетоном	0.40	1
ВГР-назад в опале, заполненном этанолом	0.39 0.63	2
ВГР-вперед в опале, заполненном этанолом	0.37	1

рубине с пиковой мощностью в исходном пучке  $10^7$  Вт и при фокусировке возбуждающего излучения в вещество линзой с фокусным расстоянием 50 мм. Спектры ВГР регистрировались в условиях отсутствия пробоя в веществе.

При возбуждении мощными лазерными импульсами опаловых матриц, заполненных диэлектриками, следует ожидать проявления и других нелинейных процессов, в частности вынужденного комбинационного рассеяния света, трёхфотонных и четырёхфотонных параметрических процессов, нелинейно-возбуждаемой люминесценции, генерации оптических гармоник, гиперэрлеевского и гиперкомбинационного рассеяния света.

Отметим также, что как спонтанное, так и вынужденное глобулярное рассеяние света позволяет получать информацию о спектре нормальных колебаний глобул различной природы, включая сферические наночастицы в гетерогенных средах, белковые глобулы, вирусы и т.д. При вынужденном глобулярном рассеянии осцилляции всех глобул фотонного кристалла оказываются сфазированными.

### 13. Опаловые матрицы как активные среды

До последнего времени создание твердотельных активных сред с оптической накачкой осуществлялось главным образом путём введения редкоземельных ионов в виде легирующих примесей в стёкла или монокристаллы. К новым материалам относятся прозрачные керамики, характеризующиеся присутствием нанопор, которые могут служить носителями активной среды. При этом размеры нанопор, а также расстояния между ними хаотическим образом изменяются внутри керамического

образца. В связи с этим глобулярные фотонные кристаллы также представляют большой интерес, поскольку размеры пор и расстояние между ними остаются неизменными во всём объёме опаловой матрицы. Другим важным преимуществом опалов как активных сред является возможность резкого снижения порога лазерной генерации в том случае, когда в процессе излучения возникают слоуптоны. При этом вероятность излучения усиливается по сравнению с соответствующим процессом в однородной среде из-за резкого возрастания плотности фотонных состояний вблизи края запрещённой фотонной зоны.

Эксперименты по созданию такого рода активных сред с использованием глобулярного фотонного кристалла выполнялись, в частности, в работе [31]. В этом случае для осуществления генерации с длиной волны 1.54 мкм в поры опаловой матрицы вводился окисел эрбия. Как выяснилось из экспериментов, с увеличением концентрации иона  $\text{Er}^{3+}$  квантовый выход фотолюминесценции резко возрастал, тогда как для лазерных стёкол наблюдалось концентрационное тушение. Одним из методов заполнения пор редкоземельными элементами являлось использование водных нитратов соответствующих соединений ( $\text{ErNO}_3$  и  $\text{YbNO}_3$ ).

Большой интерес представляет также возможность генерации в видимом диапазоне на основе активных сред, содержащих размещаемые в порах опаловой матрицы редкоземельные ионы. С этой точки зрения весьма перспективны ионы диспрозия, обеспечивающие получение резких полос фотолюминесценции в зелёной области спектра (рис.49, см. работу [10]).

При введении в поры опаловых матриц полупроводниковых квантовых точек или молекул красителей может быть реализована инверсная населённость при широкополосной накачке или при накачке излучением, частота которого близка к низкочастотному краю стоп-зоны и к полосе поглощения соответствующих молекул. Другая возможность получения генерации в видимом и даже УФ диапазоне связана с использованием процессов ап-конверсии и сложения частот генерации при введении в поры опала наряду с активными ионами нелинейно-оптических веществ (нитрит натрия, дигидрофосфат калия, MNA и др).

Как было отмечено при анализе вторичного излучения в опаловых матрицах и наноккомпозитах, при оптическом возбуждении таких систем наблюдается также па-

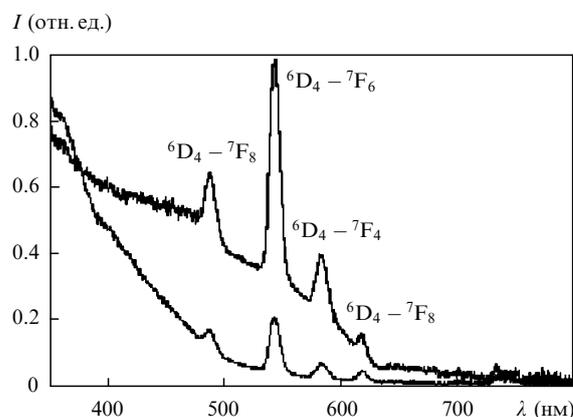


Рис.49. Спектр излучения опала, заполненного окисью диспрозия, возбуждаемый УФ излучением ртутной лампы; две кривые соответствуют двум поверхностям исследуемого образца.

раметрическое излучение в узком спектральном диапазоне, вблизи краёв запрещённой зоны. При использовании селективных спектральных элементов, оптических резонаторов и достаточно интенсивной накачки такое излучение должно стать когерентным, что также откроет возможности для реализации новых типов лазеров. Важно отметить, что в этом случае генерация обеспечивается не за счёт создания инверсной населённости, а вследствие процессов индуцированного излучения при вынужденном рассеянии света. Изменение размеров наночастиц опаловой матрицы или показателей преломления заполняющих её компонентов обеспечивает при этом перестройку длины волны генерации в широком спектральном диапазоне.

#### 14. Резонансное и двухфотонно-возбуждаемое замедленное рассеяние света в глобулярных фотонных кристаллах

При достаточно большой отстройке частоты возбуждающего излучения от краёв запрещённой фотонной зоны главный вклад в возбуждение слоутоновых состояний, как уже отмечалось, вносят трёхфотонные параметрические процессы. В этом случае из-за аномального возрастания плотности фотонных состояний вблизи краёв зоны порог перехода от спонтанного параметрического рассеяния к генерации ниже соответствующего порога в однородных нелинейных средах.

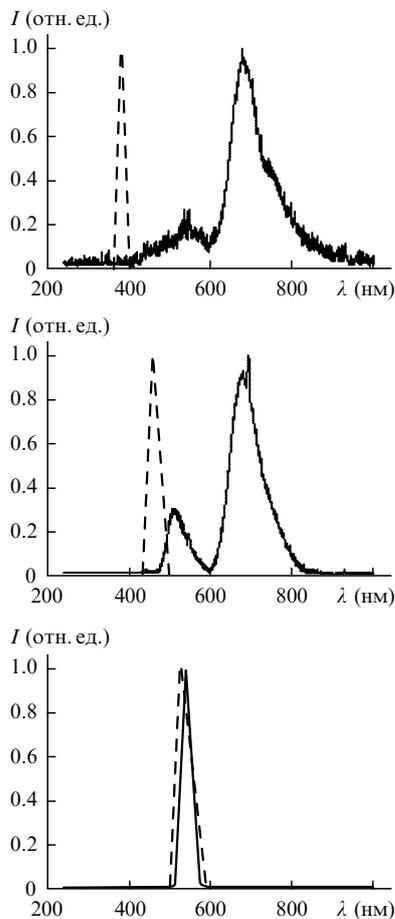


Рис.50. Спектры свечения опала, заполненного органическим соединением РОРОР, при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с длинами волн 381.5 (а), 463.0 (б) и 530 нм (в). Штриховыми кривыми обозначены возбуждающие линии.

При небольшой отстройке частоты существенный вклад в процесс возникновения слоутонов в кристалле могут внести также процессы КР, которые усиливаются из-за резкого возрастания плотности фотонных состояний вблизи краёв запрещённой зоны. Если же частота возбуждающего излучения совпадает с одной из частот, соответствующей краю (низкочастотному или высокочастотному) запрещённой зоны, то в этом случае должно происходить резонансное возбуждение слоутонов. Соответствующее рассеяние света естественно называть резонансным ЗР.

Результаты экспериментальных исследований особенностей спектров вторичного излучения в том случае, когда частота возбуждающего излучения приближается к частоте, соответствующей краю запрещённой зоны, иллюстрируют рис.50–52. При этом возбуждение вторичного излучения осуществлялось полупроводниковыми диодами, максимум интенсивности полосы излучения которых соответствовал видимой (463.0 и 530.0 нм) или УФ (381.5 нм) областям спектра. Из рис.50, иллюстрирующего обсуждаемый эффект для органического соединения РОРОР, видно, что с приближением длины волны максимума интенсивности полосы возбуждающего излучения к краю стоп-зоны, наблюдается перестройка спектра вторичного излучения: интенсивность полосы вторичного излучения увеличивается, а соответствующее положение максимума интенсивности приближается к полюсу возбуждающего излучения. Спектр на рис.50, в соответствует резонансному ЗР; при этом в спектре вто-

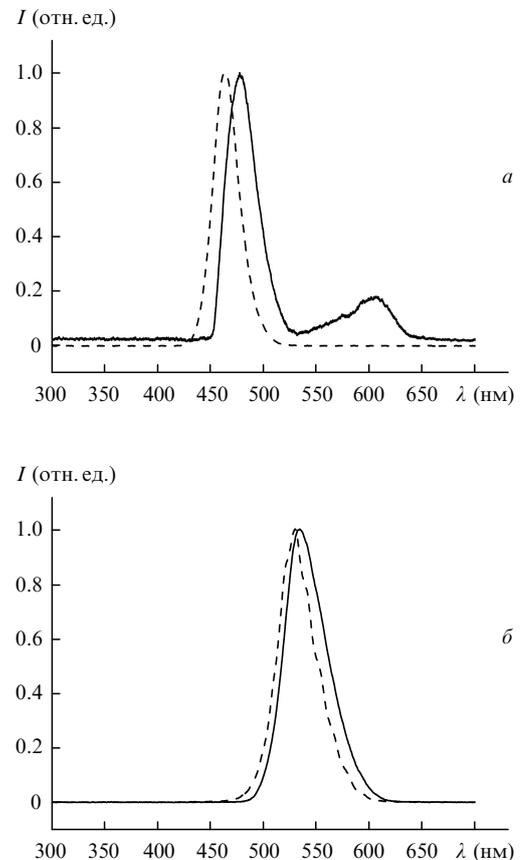


Рис.51. Спектры резонансного ЗР исходного опала при возбуждении двумя полупроводниковыми светодиодами видимого диапазона с длинами волн 463.0 (а) и 530.0 нм (б). Штриховыми кривыми обозначены возбуждающие линии.

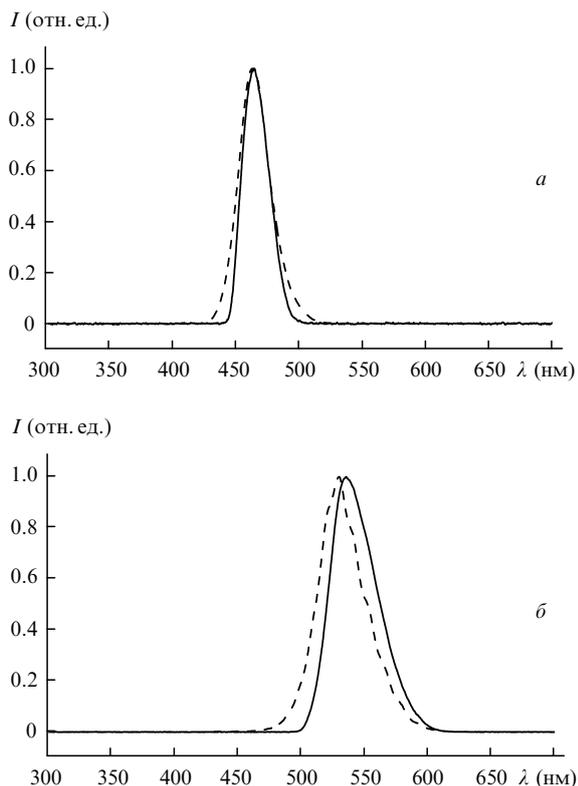


Рис.52. Спектры резонансного ЗР опала, заполненного нитритом натрия, при возбуждении полупроводниковыми светодиодами видимого диапазона с длинами волн 463.0 нм (а) и 530 нм (б). Штриховыми кривыми обозначены возбуждающие линии.

ричного излучения наблюдается одиночная полоса, близкая по форме к полосе возбуждающего излучения, но сдвинутая в стоксову область. Аналогичная ситуация имеет место для исходного опала (рис.51) и для опала, заполненного нитритом натрия (рис.52). В данном случае резонанс осуществляется как для нижнего, так и для верхнего края стоп-зоны. По измеренным значениям частот максимумов резонансного ЗР могут быть оценены частоты, соответствующие слоутонным состояниям.

Элементарный процесс четырёхфотонного параметрического рассеяния света состоит в одновременном уничтожении двух квантов возбуждающего излучения с последующим возникновением двух квантов вторичного излучения. В соответствии со свойствами оператора возмущения в этом случае такой процесс оказывается разрешённым правилами отбора как для нецентросимметричных, так и для центросимметричных сред. Законы сохранения энергии и квазиимпульса в элементарном процессе четырёхфотонного параметрического рассеяния в глобулярном фотонном кристалле имеют следующий вид ( $\hbar = 1$ ):

$$2\omega_0 = \omega_1 + \omega_2, \quad (48)$$

$$2\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{b}_i.$$

Здесь  $\omega_0$  – частота квантов возбуждающего излучения;  $\omega_1, \omega_2$  – частоты двух возникающих квантов. Так как рассматриваемый процесс является нелинейным, для его наблюдения необходимо использование достаточно интенсивных источников возбуждающего излучения. Порог перехода от режима спонтанного излучения к гене-

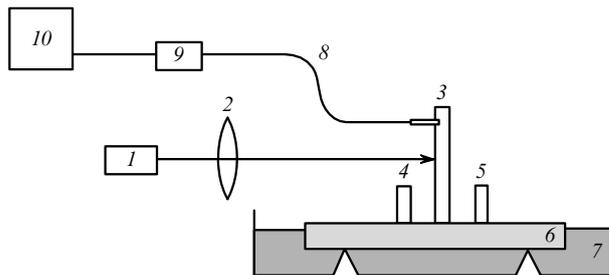


Рис.53. Схема экспериментальной установки для возбуждения опалов гигантским импульсом рубинового лазера:

1 – рубиновый лазер; 2 – фокусирующая линза; 3, 4, 5 – исследуемые кристаллы; 6 – хладагент; 7 – кювета с жидким азотом; 8 – волоконный световод; 9 – спектрометр; 10 – компьютер.

рации существенно понижается, если один из возникающих фотонов (например, с частотой  $\omega_1$ ) является слоутоном. Остановимся на результатах экспериментального исследования [32], выполненного недавно А.Д.Кудрявцевой и В.Н.Черной (ФИАН) в этом направлении. В экспериментах в качестве источника возбуждающего излучения использовался рубиновый лазер (рис.53), генерирующий гигантские импульсы с длительностью 20 нс и энергией 0.3 Дж. Расходимость возбуждающего излучения составляла  $3.5 \times 10^{-4}$  рад, а спектральная ширина линии генерации (694.3 нм) –  $0.015 \text{ см}^{-1}$ . Эксперименты проводились для рассеяний вперёд и назад с использованием фокусирующей линзы в условиях отсутствия искры. При этом плотность мощности возбуждающего излучения внутри образца составляла 10–100 МВт/см<sup>2</sup>. В ка-



Рис.54. Фотография свечения поверхности опала в момент лазерной вспышки (а) и примерно через 1 с после неё (б). Цветной рис.54 (а также рис.55 и 56) помещен в разделе "Новости «Квантовой электроники»" на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.



Рис.55. Фотография свечения кристаллов, расположенных на медной подложке, при температуре жидкого азота. Цвет верхнего кристалла (красный) соответствует излучению рубинового лазера, цвет двух нижних кристаллов (сине-зелёный) соответствует задержанному во времени излучению, возникающему в облучаемом образце, а также в образцах, расположенных на расстоянии  $\sim 1$  см от облучаемого кристалла.

честве образцов использовались тонкие ориентированные пластины глобулярных фотонных кристаллов с поверхностью (111). Исследуемые образцы закреплялись на хладопроводе, температура которого была близка к температуре кипения азота (78 К).

Как показали эксперименты, при возбуждении глобулярного фотонного кристалла гигантским импульсом рубинового лазера возникало антистоксово (сине-зелёное) свечение, интенсивность которого в момент лазерного импульса была сравнима с интенсивностью накачки. Анализ наблюдаемого свечения осуществлялся с помощью цифровой фотокамеры в режиме заданной экспозиции или с использованием покадровой развёртки с интервалом 0.01 с. Для выяснения вида спектра свечения применялся миниспектрометр типа FSD8. На рис.54\* приведены фотографии свечения, наблюдаемого в момент лазерной вспышки и примерно через 1 с после неё. Наряду с красной вспышкой рубинового лазера отчётливо видно сине-зелёное свечение, сконцентрированное в области фокусировки возбуждающего излучения. Как показали эксперименты, вторичное излучение в сине-зелёной области спектра присутствовало в опале в течение 3–5 с и после лазерного импульса длительностью 20 нс. Другая важная особенность этого свечения состояла в том, что оно наблюдалось не только в образце, внутри которого было сфокусировано возбуждающее излучение, но и в образцах, расположенных от облучаемого кристалла на расстоянии  $\sim 1$  см (рис.55). Длительное послесвечение вторичного излучения может служить подтверждением возбуждения в данном случае слоутонов, положение которых в спектре соответствует сине-зелёному диапазону (см. рис.50).

Эффект наиболее выразительно проявлялся при низких температурах образца (близких к температуре кипения азота). Интенсивность сине-зелёного свечения резко изменялась в зависимости от ориентации образца, т. е. для его наблюдения требовалось выполнение условий синхронизма. Этот эффект носил пороговый характер и начинал проявляться при плотности мощности  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о вынужденном характере подоб-

ного излучения. Важно отметить, что, как показал экспериментальный анализ временной зависимости такого свечения, его интенсивность изменялась немонотонно, т. е. наблюдались осцилляции интенсивности. В некоторых случаях в определённый момент времени после импульса накачки сине-зелёное излучение практически исчезало, а затем появлялось снова.

Наблюдаемый эффект может быть интерпретирован как проявление двухфотонно-возбуждаемого ЗР света в глобулярном фотонном кристалле. Эффект ЗР можно рассматривать как новый вид вынужденного рассеяния света, поскольку он имеет пороговый характер. В результате такого рассеяния происходит генерация слоутонов в сине-зелёной области спектра в глобулярном фотонном кристалле при двухфотонной накачке. При этом на первом этапе элементарного процесса рассеяния одновременно поглощаются два кванта возбуждающего излучения, а на втором этапе рождается слоутон, соответствующий краю зоны Бриллюэна в синей или зелёной области спектра, и комплементарный фотон, соответствующий ИК диапазону. Длительное послесвечение в сине-зелёной области спектра обусловлено малой скоростью распространения соответствующих электромагнитных волн. Учитывая, что толщина пластины фотонного кристалла составляла 0.1 см, а длительность послесвечения была равна 1 с, можно полагать, что скорость соответствующих электромагнитных волн внутри образца не превышала 0.1 см/с. Аномальное замедление электромагнитных волн вторичного излучения (слоутоновых волн), генерируемых при двухфотонной накачке гигантскими лазерными импульсами, обеспечивает резкое (на несколько порядков) локальное возрастание плотности энергии электромагнитного излучения внутри фотонного кристалла. При импульсно-периодическом лазерном возбуждении энергия внутри образца должна накапливаться. Таким образом, генерация слоутоновых волн при двухфотонно-возбуждаемом ЗР представляется перспективной с точки зрения локального разогрева материальной среды, необходимого для инициирования химических реакций, структурных превращений, ядерных реакций и т. д.

Наблюдаемые осцилляции интенсивности послесвечения можно объяснить образованием, а затем разрушением бифотонов. При этом при переходе части слоутонов в бифотоны интенсивность свечения уменьшается. Распад бифотонов приводит к увеличению числа слоуто-



Рис.56. Иллюстрация эффекта удвоения частоты глобулярным фотонным кристаллом, заполненным MNA. Фотография излучения второй оптической гармоники ( $\lambda = 532$  нм), возбуждаемой лазером на алюмоиттриевом гранате.

\*Цветные рис.54–56 помещены в разделе "Новости «Квантовой электроники»" на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

нов, т. е. к возрастанию интенсивности вторичного излучения.

Особая ситуация возникает в том случае, когда частота второй оптической гармоники возбуждающего излучения попадает в область запрещённой фотонной зоны. Если при этом в порах кристалла присутствуют ацентричные молекулы, характеризующиеся высокой нелинейностью, интенсивность на частоте второй оптической гармоники резко возрастает. Эксперименты по наблюдению такого эффекта были выполнены автором совместно с Н.Ф.Бункиным и В.Д.Шигориным (ИОФРАН).

На рис.56 показано эффективное преобразование ИК излучения лазера на алюмоиттриевом гранате (1064 нм) в зелёное излучение с длиной волны 532 нм с помощью глобулярного фотонного кристалла, насыщенного МНА. Таким образом, глобулярные фотонные кристаллы, заполненные ацентричными молекулами с высокими нелинейно-оптическими характеристиками, могут служить эффективными умножителями частоты лазерного излучения.

## 15. Заключение

Глобулярные фотонные кристаллы обнаруживают уникальные оптические и нелинейно-оптические свойства, открывающие новые перспективы в квантовой электронике. Оказывается возможным создание новых нелинейно-оптических элементов – умножителей частоты, параметрических преобразователей излучения, новых типов квантовых генераторов света. Обнаруженные явления свечения и послесвечения опаловых матриц при их возбуждении источниками света УФ и видимого диапазонов позволяют надеяться на создание новых типов излучателей в различных областях спектра.

Заполнение опаловых матриц молекулами красителей или полупроводниковыми квантовыми точками позволяет создавать новые типы активных сред, генерирующих лазерное излучение с высоким КПД.

Введение наночастиц благородных металлов (серебро, золото, платина) в опаловые матрицы способствует осуществлению процессов гигантского усиления эффективности возбуждения вторичного излучения, включая комбинационное рассеяние света, генерацию оптических гармоник, параметрические процессы и т. д. Вынужденное послесвечение в опалах позволяет накапливать энергию электромагнитного излучения внутри материальной среды в небольшой области образца в течение нескольких секунд. В дальнейшем представляет интерес исследование известных ранее нелинейных явлений (ВКР, гиперрелеевское и гиперкомбинационное рассеяния света, двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция, генерация оптических гармоник и др.).

Автор выражает благодарность М.И.Самойловичу и С.Н.Ивичевой за предоставление образцов и их подготовку к экспериментам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 07-02-00106а, 05-02-16205, 06-02-81024-Bela.

## 16. Литература

1. Быков В.П. *ЖЭТФ*, **62**, 505 (1972).
2. Yablonovitch E. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).

3. John S. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
4. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A. *Nuovo Cimento*, **D 17**, 1349 (1995).
5. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2295 (1991).
6. Fogel I.S., Bendickson J.M., Tocci M.D., Bloemer M.J., M. Scalora C.M., Bowden J.P. *Pure Appl. Opt.*, **7**, 393 (1998).
7. Горелик В.С., Злобина Л.И., Мурзина Т.В., Свербиль П.П., Сычев Ф.Ю. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 6, 3 (2004).
8. Gorelik V.S., Zlobina L.I., Sverbil' P.P., Fadyushin A.B., Chervyakov A.V. *J. Russ. Laser Research*, **26** (3), 211 (2005).
9. Gorelik V.S., Burkov V.I., Melnik N.N., Sverbil P.P., Ivicheva S.N., Zlobina L.I., Chervyakov A.V. *Chinese J. Light Scattering*, **17** (3), 268 (2005).
10. Артамонов А.Н., Бурков В.И., Витухновский А.Г., Горелик В.С., Ивичева С.Н., Свербиль П.П., Скориков В.М. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 10, 20 (2005).
11. Артамонов А.Н., Бурков В.И., Витухновский А.Г., Горелик В.С., Ивичева С.Н. *Тез. докл. III Всерос. конф. «Необратимые процессы в природе и технике»* (М.: изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2005, с. 278).
12. Горелик В.С., Злобина Л.И., Свербиль П.П., Фадюшин А.Б., Червяков А.В. *Препринт ФИАН № 2* (М., 2005).
13. Горелик В.С., Злобина Л.И., Манушкин А.А., Самойлович М.И., Свербиль П.П., Соменков В.А., Юрасов Н.И. *Матер. XI Междунауч. научно-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России»* (М.: изд-е ОАО ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ», 2005, с. 91).
14. Голубь Ю.Я., Горелик В.С., Злобина Л.И., Моисеенко В.Н., Свербиль П.П. В сб. *«Необратимые процессы в природе и технике»* (М.: изд-е ФИАН, 2005, с. 308).
15. Горелик В.С. В сб. *«Необратимые процессы в природе и технике»* (М.: изд-е ФИАН, 2005, с. 283).
16. Gorelik V.S. *Proc. Int. Scient. Meet. «Physical Interpretations of Relativity Theory»* (Moscow: Coda, 2005, p. 70).
17. Golub' Yu.Ya., Gorelik V.S. *Proc. Int. Scient. Meet. «Physical Interpretations of Relativity Theory»* (Moscow: Coda, 2005, p. 288).
18. Горелик В.С., Кудрявцева А.Д., Чернега Н.В. *Препринт ФИАН № 31* (М., 2005).
19. Авакянц Л.П., Горелик В.С., Злобина Л.И., Мельник Н.Н., Свербиль П.П., Фадюшин А.Б., Червяков А.В. *Неорганические материалы*, **42** (6), 703 (2006).
20. Gorelik V.S. *J. Russ. Laser Research*, **27**, 400 (2006).
21. Горелик В.С., Есаков А.А., Злобина Л.И., Свербиль П.П., Самойлович М.И., Юрасов Н.И. *Труды XI Международной научно-технич. конф. «Высокие технологии в промышленности России»* (М.: изд-е ОАО ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ», 2006, с. 467).
22. Горелик В.С., Есаков А.А., Фадюшин А.Б. *Препринт ФИАН № 14* (М., 2006).
23. Vlasov Yu.A., Astratov V.N., Baryshev A.V., Kaplyanskii A.A., Karimov O.Z., Limonov M.F. *Phys. Rev. E*, **61**, 5784 (2000).
24. Голубев В.Г., Кособукин В.А., Курдюков Д.А., Медведев А.В., Певцов А.Б. *ФТП*, **35**, 710 (2001).
25. Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В., Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А. *Кристаллография*, **38**, 111 (1993).
26. Барышев А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А., Лимонов М.Ф., Самусев К.Б., Усвят Д.Е. *ФТТ*, **45** (3), 434 (2003).
27. Ярив А., Юх П. *Оптические волны в кристаллах* (М.: Мир, 1987).
28. Sakoda K. *Optical Properties of Photonic Crystals* (Berlin: Springer, 2001).
29. Kuok M.H., Lim H.S., Ng S.C., Liu N.N., Wang Z.K. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 255502 (2003).
30. Lamb H. *Proc. London Math. Soc.*, **13**, 189 (1882).
31. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещёва С.М., Цветков М.Ю., Житковский В.Д., Гурьянов А.В. *Труды X Междунауч. научно-технич. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (ч. 3)* (М.: изд-е ОАО ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ», 2004, с. 274).
32. Tcherniega N.V., Kudryavtseva A.D. *J. Rus. Laser Research*, **27** (5), 450 (2006).