

УДК 621.315.592

Переключение фотонной запрещенной зоны в трехмерных пленочных фотонных кристаллах на основе композитов опал–VO₂ в спектральной области 1.3–1.6 мкм

© А.Б. Певцов[†], С.А. Грудинкин, А.Н. Поддубный, С.Ф. Каплан, Д.А. Курдюков, В.Г. ГолубевФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 апреля 2010 г. Принята к печати 23 апреля 2010 г.)

В актуальной для практических применений спектральной области 1.3–1.6 мкм (Telecom standard) выполнены численные расчеты параметров трехмерного фотонного кристалла на основе пленочного композита опал–VO₂. Установлен диапазон степеней заполнения (0.25–0.6) опаловых пар, при которых исследуемый композит в этом интервале длин волн обладает свойствами трехмерного диэлектрического фотонного кристалла. Синтезированы пленочные трехмерные фотонные кристаллы на основе композитов опал–VO₂ с заданными параметрами, обеспечивающими при фазовом переходе полупроводник–металл в VO₂ максимальный сдвиг (~ 170 мЭВ) фотонной запрещенной зоны в окрестности длин волн ~ 1.5 мкм.

1. Введение

Синтетические опалы широко используются в качестве трехмерных пространственно-периодических матриц с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой для создания на их основе высокоупорядоченных композитных структур опал–полупроводник [1,2]. Такие композиты обладают ярко выраженными фотонно-кристаллическими свойствами, т.е. по сути являются высококонтрастными трехмерными (3М) фотонными кристаллами (ФК). Вследствие периодической модуляции диэлектрической проницаемости в ФК возникают энергетические запрещенные зоны для фотонов. Существование фотонно-кристаллической зонной структуры позволяет осуществить контроль, управление и модификацию световых потоков внутри ФК и открывает пути их применения в оптоэлектронике и нанофотонике [3].

Для реализации возможных применений ФК необходимо решить задачу по управлению свойствами этих материалов с помощью различных внешних воздействий (температура, давление, электрическое поле, свет и т.п.). К наиболее перспективным материалам, которые предлагается использовать для создания переключаемых ФК, следует отнести диоксид ванадия. Диоксид ванадия (VO₂) обладает обратимым фазовым переходом полупроводник–металл при температуре 68°C [4], который сопровождается значительным изменением его диэлектрической проницаемости [5]. В результате эффективная диэлектрическая проницаемость 3М ФК, построенного на основе VO₂, сильно изменяется, что приводит к существенному энергетическому сдвигу фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ). Следует подчеркнуть, что уникальность фазового перехода в VO₂ заключается также в его сверхбыстрой кинетике. Время перехода при фотоиндуцированном возбуждении составляет сотни фемтосекунд [6]. Впервые перестройка ФЗЗ под воздействием температуры в 3М ФК на основе композитов

опал–VO₂ была продемонстрирована в [7]. В [8,9] реализовано сверхбыстрое (< 500 фс) фотоиндуцированное переключение фотонно-кристаллических свойств композитов опал–VO₂, стимулированное лазерными импульсами. Однако эти эксперименты проводились в видимом спектральном диапазоне. В этой области реальная часть диэлектрической проницаемости VO₂ при переходе в „металлическое“ состояние уменьшается от 8 до 5. Величина энергетического сдвига ФЗЗ, определяемая изменением диэлектрической проницаемости при фазовом переходе и степенью заполнения пор опаловой матрицы диоксидом ванадия, достигает 90 мЭВ [9].

Вместе с тем представляет несомненный интерес исследовать трансформацию фотонно-кристаллических свойств композита опал–VO₂ при переходе полупроводник–металл в ближней ИК области спектра (~ 1.5 мкм), актуальной для практических применений (Telecom standard). Благодаря сильной частотной дисперсии диэлектрических констант VO₂ [5] энергетический сдвиг ФЗЗ в этой области спектра должен существенно возрасти по сравнению с видимым диапазоном, что позволит эффективнее использовать такие материалы для управления световыми потоками в современных оптоволоконных системах передачи информации. В представленной работе мы ограничим наше рассмотрение спектральным диапазоном, в котором эффективная диэлектрическая проницаемость композита опал–VO₂ принимает только положительные значения. Таким образом, в этой спектральной области композит работает как 3М диэлектрический ФК, а его оптические свойства до и после фазового перехода определяются в основном дифракцией света на семействах кристаллографических плоскостей 3М ФК.

Сформулируем цели настоящей работы: 1) оценки параметров фотонного кристалла на основе композитов опал–VO₂, необходимых для достижения максимального энергетического сдвига ФЗЗ в актуальном для технических приложений спектральном ин-

[†] E-mail: pevtsov@gvg.ioffe.ru

тервале 1.3–1.6 мкм; 2) создание 3М ФК на основе композитов опал–VO₂ с заданными параметрами; 3) экспериментальная проверка в ближнем ИК диапазоне характеристик переключения Ф33 в синтезированных ФК при температурных воздействиях, индуцирующих фазовый переход полупроводник–металл в VO₂.

2. Теоретические оценки

Предварительная оценка параметров 3М ФК на основе композита опал–VO₂ с Ф33, расположенной в ближнем ИК диапазоне 1.3–1.6 мкм, была сделана на основе численных расчетов спектров брэгговского отражения (БО) идеального двухкомпонентного ФК, сформированного из плотноупакованных и ГЦК-решетку одинаковых сфер *a*-SiO₂ (74% об.) и пор между ними (26% об.), заполненных VO₂. Положение максимума спектра и его ширина на полувысоте полосы отражения соответствуют центру и ширине Ф33 [10].

Прежде чем приступить к основному расчету, необходимо выбрать способ определения эффективной диэлектрической проницаемости опаловых пор, которые формально можно рассматривать как смесь наноразмерных включений VO₂ и воздуха. Характерный размер частиц VO₂, синтезированных в порах опаловой матрицы, существенно меньше длины волны света [7]. Поэтому при теоретическом рассмотрении смесь наноразмерных включений VO₂ и воздуха в опаловых порах может описываться с помощью эффективной диэлектрической проницаемости. Поскольку нас интересует максимальный сдвиг Ф33, то необходимо рассматривать большие степени заполнения. В этом случае для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости смеси широко и обоснованно [11] применяется теория Д.А.Г. Бруггемана, называемая теорией эффективной среды. Теория Бруггемана хорошо работает как для диэлектрических, так и для металлических включений [12]. Для двухкомпонентной смеси (VO₂ + воздух) в предположении сферической формы частиц VO₂ формула Бруггемана имеет вид

$$f \frac{\epsilon_{\text{pore}} - \epsilon_{\text{VO}_2}}{2\epsilon_{\text{pore}} + \epsilon_{\text{VO}_2}} + (1 - f) \frac{\epsilon_{\text{pore}} - \epsilon_{\text{air}}}{2\epsilon_{\text{pore}} + \epsilon_{\text{air}}} = 0,$$

где f — степень заполнения опаловой поры VO₂, ϵ_{pore} — эффективная диэлектрическая проницаемость поры, ϵ_{VO_2} — диэлектрическая проницаемость VO₂, ϵ_{air} — диэлектрическая проницаемость воздуха. Следует заметить, что формула Бруггемана при $f \ll 1$ переходит в выражение $\epsilon_{\text{pore}} = \epsilon_{\text{air}} + 3f\epsilon_{\text{air}}(\epsilon_{\text{VO}_2} - \epsilon_{\text{air}})/(\epsilon_{\text{VO}_2} + 2\epsilon_{\text{air}})$ [13], которое будет аналогично формуле Гарнетта и широко используется для вычисления диэлектрической проницаемости смеси при малых концентрациях включений.

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости реальной ($\text{Re } \epsilon_{\text{pore}}$) и мнимой ($\text{Im } \epsilon_{\text{pore}}$) частей эффективной диэлектрической проницаемости опаловой поры

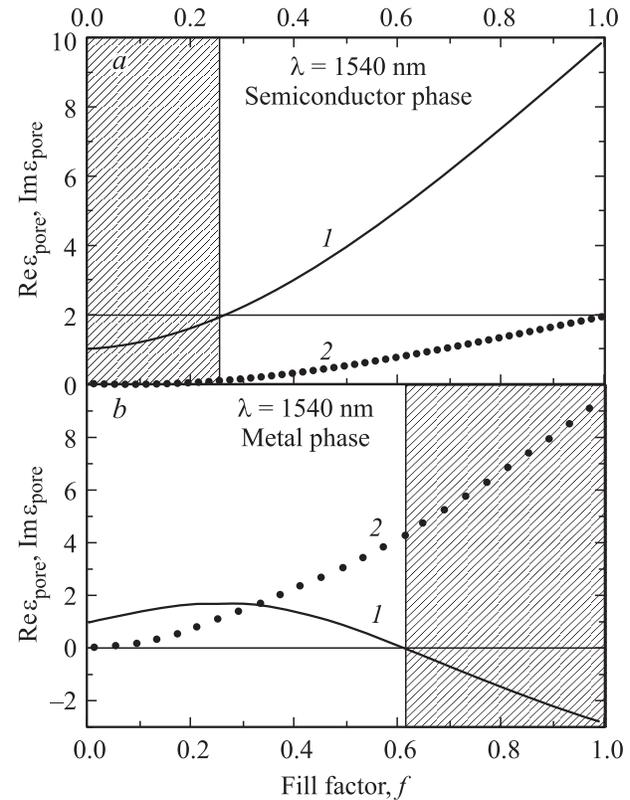


Рис. 1. Рассчитанные по формуле Бруггемана при $\lambda = 1540$ нм зависимости реальной ($\text{Re } \epsilon_{\text{pore}}$) и мнимой ($\text{Im } \epsilon_{\text{pore}}$) частей диэлектрической проницаемости опаловой поры с включением VO₂ от степени заполнения поры (f) VO₂: *a* — VO₂ в полупроводниковой фазе; *b* — VO₂ в металлической фазе. Заштрихованные области на панелях *a* и *b* определяют интервалы значений f , при которых композит опал–VO₂ не обладает свойствами трехмерного высококонтрастного диэлектрического фотонного кристалла.

от величины f для двух случаев: включения VO₂ находятся в полупроводниковой „холодной“ фазе (рис. 1, *a*), включения VO₂ находятся в металлической „горячей“ фазе (рис. 1, *b*). Расчет сделан по формуле Бруггемана для длины волны 1540 нм с учетом экспериментальных данных для диэлектрических констант VO₂ [5]. Из сопоставления графиков на рис. 1, *a* и *b* видно, что при малых степенях заполнения ($f < 0.25$) значения диэлектрических проницаемостей поры с полупроводниковыми и металлическими включениями VO₂ близки друг другу. Таким образом, сдвиг Ф33 в композите опал–VO₂ при фазовом переходе полупроводник–металл в VO₂ будет мал. Отметим также, что при $f \approx 0.25$ (рис. 1, *a*) существенная часть диэлектрической проницаемости поры с полупроводниковыми включениями VO₂ становится равной диэлектрической проницаемости сфер *a*-SiO₂ ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 1.98$ [14]). Диэлектрический контраст композита $(\epsilon_{\text{pore}} - \epsilon_{\text{SiO}_2})/(\epsilon_{\text{pore}} + \epsilon_{\text{SiO}_2})$ стремится к нулю — периодическая модуляция диэлектрической проницаемости и соответственно фотонно-кристаллические свойства композита исчезают. Таким образом, для практических при-

менений, связанных с переключением ФЗЗ, диапазон заполнений ($0 < f \leq 0.25$, заштрихованная область на рис. 1, *a*) не представляет интереса.

Рассмотрим теперь поведение диэлектрической проницаемости поры при больших степенях заполнения VO_2 . Как видно из рис. 1, *a*, когда VO_2 находится в полупроводниковой фазе, никаких особенностей в графиках не наблюдается. Значения $\text{Re} \epsilon_{\text{pore}}$ и $\text{Im} \epsilon_{\text{pore}}$ положительны и плавно возрастают с увеличением f . В то же время график $\text{Re} \epsilon_{\text{pore}}$, когда VO_2 находится в металлической фазе (рис. 1, *b*), проходит через нуль при $0.6 < f < 0.7$ и величина $\text{Re} \epsilon_{\text{pore}}$ становится отрицательной. При $\text{Re} \epsilon_{\text{pore}} < 0$ (рис. 1, *b*, заштрихованная область) композит опал- VO_2 представляет собой „настоящую“ металл-диэлектрическую структуру, оптические свойства которой определяются взаимодействием электромагнитных волн с возбужденными коллективными колебаниями электронов проводимости металла — плазмонами [15]. Рассмотрение свойств подобных периодических металл-диэлектрических структур выходит за рамки настоящей работы.

Таким образом, для практических целей, связанных с энергетической перестройкой ФЗЗ в ЗМ ФК на основе композитов опал- VO_2 в спектральной области ~ 1.5 мкм, необходимо обеспечивать степени заполнения опаловых пор диоксидом ванадия в пределах 0.25–0.6. Значение $f \approx 0.6$ является предельным в том смысле, что ограничивает диапазон, в котором композит опал- VO_2 работает как ЗМ диэлектрический ФК.

Наш следующий шаг — определение диаметров (D) сфер $a\text{-SiO}_2$, при которых ФЗЗ диэлектрического ФК на основе композита опал- VO_2 (полупроводниковая фаза) с максимально возможной степенью заполнения ($f = 0.6$) расположена в спектральной области 1.3–1.6 мкм. На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость положений максимумов (E_{max}) спектров БО от D в композите опал- VO_2 . Расчет спектров проводился послойным методом Корринга-Кона-Ростокера (the layer Korringa-Kohn-Rostoker method — LKKR) [16,17]. Взаимодействие света с каждым слоем сфер $a\text{-SiO}_2$ в методе LKKR описывается методом сферических волн, что позволяет использовать аналитическую теорию Ми для рассеяния на индивидуальных сферах. Распространение света между соседними слоями сфер описывается методом плоских волн. Такой послойный подход, обобщающий метод матриц переноса для планарных структур на случай ЗМ ФК, эффективен для расчета оптических спектров при произвольном числе слоев и произвольном диэлектрическом контрасте. Вычисления производились с учетом экспериментальных данных по частотной дисперсии [5] для реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости VO_2 . Диэлектрическая проницаемость сфер ϵ_{SiO_2} была фиксирована и составляла 1.98. Толщина ФК составляла 10 монослоев. Предполагалось, что сферы имеют точечный контакт и занимают 74% об. композита. Степень заполнения

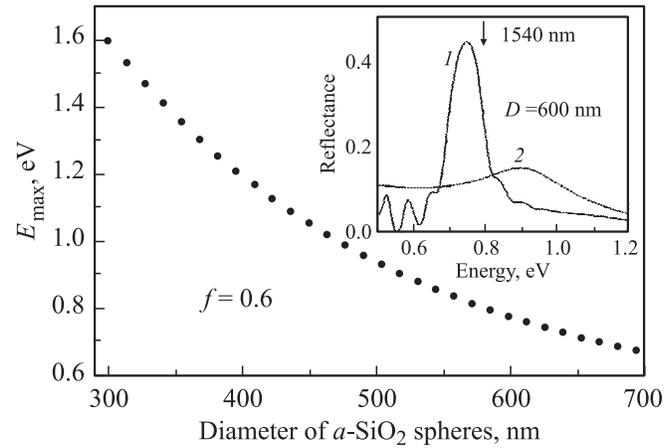


Рис. 2. Теоретическая зависимость положения максимума спектра брэгговского отражения (E_{max}) пленочного композита опал- VO_2 от диаметра D сфер $a\text{-SiO}_2$, рассчитанная при следующих параметрах: $f = 0.6$, толщина пленки — 10 монослоев, $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 1.98$ (детали см. в тексте). На вставке в качестве примера представлены теоретические спектры брэгговского отражения композита опал- VO_2 в полупроводниковой (1) и металлической (2) фазах для $D = 600$ нм.

опаловых пор $f = 0.6$. Свет падает на композит со стороны прозрачной подложки из плавленого кварца ($\epsilon_{\text{quartz}} = 2.13$). Рассмотрение зависимости $E_{\text{max}}(D)$ показывает, что диаметр сфер $a\text{-SiO}_2$ необходимо выбирать порядка 600 нм. В качестве примера на вставке к рис. 2 представлены рассчитанные послойным методом ККР спектры БО композита опал- VO_2 ($D = 600$ нм, остальные параметры не менялись) для полупроводниковой и металлической фаз. Спектр в полупроводниковой фазе имеет форму и интенсивность, характерные для спектров БО ЗМ высококонтрастных ФК [14].

Спектр в металлической фазе сдвинут в сторону больших энергий относительно спектра в полупроводниковой фазе в соответствии с изменением комплексных значений диэлектрических проницаемостей композита при фазовом переходе полупроводник-металл в VO_2 . Из-за большой величины мнимой части диэлектрической проницаемости VO_2 в металлической фазе (рис. 1, *b*) контур БО уширен и имеет небольшую интенсивность. Оценка глубины поглощения света в порах показывает, что эта величина существенно зависит от фактора заполнения пор VO_2 и по мере приближения f к 0.6 становится меньше 1 мкм. Это значение уже сопоставимо с размерами сфер $a\text{-SiO}_2$ и пор между ними. Тем не менее в спектре отражения присутствует выраженный максимум. Мы полагаем, что это связано с особенностями распространения света в композите опал- VO_2 : 74% объема композита приходится на решетку опаловых сфер, в которых поглощение практически отсутствует. Поэтому глубина проникновения света в такой структуре может существенно превышать глубину поглощения в материале пор и достигать нескольких микрон [18–20]. Таким образом, в формировании брэгговской дифракции

света могут участвовать 5–10 монослоев ФК, что с учетом высокого контраста композита опал–VO₂ (VO₂ в металлической фазе) достаточно для формирования его фотонно-кристаллических свойств [18].

Проведенный анализ показывает, что, несмотря на сильное поглощение, 3М ФК на основе композита опал–VO₂ после фазового перехода полупроводник–металл продолжает сохранять фотонно-кристаллические свойства даже при больших степенях заполнения пор опаловой матрицы диоксидом ванадия. Таким образом, композиты опал–VO₂ возможно использовать для реализации сильного энергетического сдвига ФЗЗ, обусловленного значительным изменением диэлектрических констант VO₂ [5] при фазовом переходе полупроводник–металл, в ИК спектральной области (в районе 1.5 мкм).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В настоящей работе в качестве трехмерных пространственно-периодических матриц использовались специально синтезированные пленки синтетических опалов. Процесс получения пленок состоял из двух этапов.

На первом этапе методом медленного щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (tetraetoxysilane) (ТЭОС) в водно-спиртовой среде (метод Штобера–Финка–Бонка — ШФБ) [21] были получены сферические частицы аморфного кремнезема (*a*-SiO₂) заданного диаметра (~ 600 нм). Реакция образования поликремниевых кислот (и последующее формирование из них материала, близкого по составу к стехиометрическому *a*-SiO₂) стартовала в строго определенных условиях на начальных зародышах нанометрового размера и останавливалась при израсходовании ТЭОС. Следует отметить, что стандартным методом ШФБ затруднительно получить монодисперсные сферические частицы *a*-SiO₂ диаметром более 300 нм, поскольку повышение количества введенного в реакцию ТЭОС сопровождается гелеобразованием и нарушением монодисперсности.

Для получения частиц *a*-SiO₂ большого диаметра ($D \approx 600$ нм) с узким распределением (разброс диаметров < 3%) по размерам был использован двухстадийный коллоидный синтез [22]. На первой стадии нуклеация одинаковых критических зародышей и их последующая контролируемая коагуляция до $D \approx 290$ нм проводились в квазиравновесных условиях при $T = 25^\circ\text{C}$ и малой исходной концентрации ТЭОС в водно-спиртовом растворе аммиака. На второй стадии синтеза полученные частицы использовались в качестве иницирующих зародышей. Постепенное введение в раствор дополнительных количеств ТЭОС позволяло плавно увеличивать диаметр коллоидных частиц до требуемой величины. На этапе отработки методики диаметр частиц измерялся на атомно-силовом микроскопе, а в дальнейших экспериментах контролировался по времени проведения реакции роста. Для повышения температурной и химической

стойкости плотноупакованные в результате седиментации сферы *a*-SiO₂ подвергались дополнительному температурному отжигу при $T = 900^\circ\text{C}$ и последующему редиспергированию в деионизованной воде.

На втором этапе методом жидкофазной коллоидной эпитаксии [23] из водной суспензии субмикронных частиц *a*-SiO₂ выращивались трехмерно-упорядоченные опаловые пленки толщиной 5–15 монослоев. В качестве подложек использовались полированные с двух сторон пластинки плавленого кварца толщиной 0.5 мм. Выращенные опаловые пленки обладали ровной блестящей поверхностью с малым количеством микротрещин (не более одной на 200 мкм²) и выдерживали длительный нагрев до 800°C без изменения свойств.

Синтез диоксида ванадия проводился непосредственно в порах опаловой матрицы и состоял из двух стадий. На первой методом латерального заполнения [24] в поры опаловой пленки вводился пентаксид ванадия (V₂O₅). Для этого образец вертикально погружался в раствор триизопророксида ванадия (vanadium triisopropoxide oxide) в изопропанол (isopropanol). При этом вследствие капиллярных сил происходит заполнение всех пустот пленки опала, причем перенос жидкости осуществляется только внутри пор (в капиллярах субмикронного размера). Процедура повторялась до 15 раз. Применяемая методика позволяла контролируемо изменять степень заполнения пор опаловой пленки V₂O₅ в пределах 0–80 об%. Контроль степени заполнения осуществлялся с помощью гравиметрических измерений реперного объемного образца опала, который размещался рядом с опаловой пленкой и также заполнялся V₂O₅.

На второй стадии V₂O₅ восстанавливался водородом до VO₂ в термодинамически равновесных условиях (thermodynamic equilibrium conditions) [24]. В качестве газа-носителя использовался аргон. Для определения параметров процесса восстановления (температуры и парциального давления водорода) мы рассчитали по алгоритму Вилларса–Круза–Смита (Villars–Cruise–Smith) [25] равновесный состав смеси, состоящей из набора твердотельных оксидов ванадия в ряду Магнели [26] и газообразных H₂, H₂O, Ar. Расчет показал, что при парциальном давлении водорода 0.02 бар, парциальном давлении водяного пара 10⁻⁴ бар и общем давлении 1 бар в температурном интервале 460–480°C V₂O₅ должен полностью переходить в VO₂. Максимальная степень заполнения пор VO₂ с учетом изменения мольного объема во время реакции синтеза VO₂ из V₂O₅ может достигать 50–60% от объема пор.

Спектры БО синтезированных пленочных образцов ФК измерялись на оптической установке, собранной по схеме конфокального микроскопа с использованием фотоделительной пластинки. Фокусирующей и собирающей линзой служил микрообъектив, который проецировал исследуемую область поверхности образца с увеличением порядка 100× на промежуточную диафрагму, изображение которой, в свою очередь, передавалось оптоволоконном на входную щель спектрометра фирмы

„OceanOptics-256“. Прибор снабжен охлаждаемым детектором на основе InGaAs-матрицы с 256 элементами. Рабочий спектральный диапазон 1000–2000 нм. С помощью поворотного зеркала, вводимого в оптический тракт, плоскость диафрагмы проецировалась в микроскоп МБС-10, снабженный высокочувствительной видеокамерой, которая передавала изображение поверхности образца на монитор. За счет изменения размера диафрагмы можно было выделять на поверхности образца область порядка нескольких микрон, с которой записывался спектр БО.

Экспериментальные спектры БО, которые характеризуют соответствующие ФЗЗ для синтезированных образцов, представлены на рис. 3. Кривая 1 относится к чистой пленке опала, которая в дальнейшем использовалась для заполнения диоксидом ванадия. Кривые 2 и 3 соответствуют композиту опал–VO₂. Спектр 2 записан при $T = 25^\circ\text{C}$ (VO₂ находится в полупроводниковой фазе). Спектр 3 измерен при $T = 80^\circ\text{C}$, которая превышает температуру (68°C) фазового перехода полупроводник–металл для VO₂. Спектры измерялись при нормальном падении света на образец со стороны кварцевой подложки. Выбор геометрии измерений, при которой свет попадает в образец через подложку, обусловлен тем, что интерфейс пленка–подложка имеет меньшую шероховатость по сравнению с лицевой поверхностью образца.

Из сопоставления результатов численного расчета спектра БО послойным методом ККР с эксперимен-

тальным контуром для чистой опаловой пленки были определены такие параметры образца, как диаметр сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ ($D = 616$ нм) и количество монослоев (12). Полученные значения совпали с результатами независимых измерений этих параметров с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Введение в поры опаловой матрицы диоксида ванадия приводит к увеличению средней диэлектрической проницаемости композита и смещению спектра БО (кривая 2) в область меньших энергий. Величина сдвига определяется степенью заполнения пор и значением диэлектрической проницаемости VO₂ в полупроводниковой фазе в этом спектральном диапазоне.

Степень заполнения пор была определена из подгонки теоретического спектра к экспериментальному контуру и составила для исследуемого образца величину порядка 0.6. Полученная величина близка к предельно возможному значению в рамках используемой технологической процедуры введения VO₂ в опаловую матрицу и соответствует максимальной теоретической оценке f , до которой композит опал–VO₂ можно считать 3М диэлектрическим ФК. Экспериментальные спектры БО по сравнению с теоретическими спектрами имеют большую ширину и меньшую интенсивность. Это связано с неконтролируемыми процессами поглощения и рассеяния, обусловленными отклонением структуры исследованных образцов от идеального 3М ФК. Обычно этот факт учитывается путем введения дополнительной феноменологической добавки в мнимую часть диэлектрической проницаемости. Поскольку задачей настоящей работы являлось исследование энергетических сдвигов ФЗЗ, которые определялись по смещению максимума полосы БО, мы не использовали этот прием.

Нагрев образца стимулирует фазовый переход полупроводник–металл в VO₂, что, в свою очередь, приводит к сильному изменению диэлектрической проницаемости композита. В результате спектр БО (кривая 3) сдвигается в сторону больших энергий. Наблюдаемые в эксперименте изменения формы спектров БО и их смещение при фазовом переходе находятся в качественном согласии с теоретическим расчетом, представленным на вставке к рис. 2. Сдвиг максимума, отражающий сдвиг центра ФЗЗ, при $f = 0.6$ достигает 170 мэВ, что почти в 2 раза превышает соответствующие изменения, измеренные в видимой спектральной области [9]. Отметим также тот факт, что сдвиг контура БО примерно равен его ширине на полувысоте, что свидетельствует о сильной модификации плотности фотонных состояний в исследуемых 3М ФК.

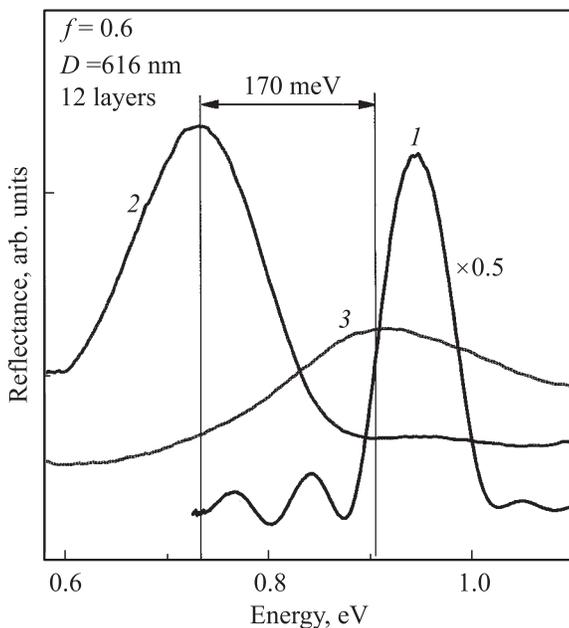


Рис. 3. Экспериментальные спектры брэгговского отражения: 1 — исходной чистой пленки опала, диаметр сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ $D = 616$ нм, толщина — 12 монослоев; 2 — пленочного композита опал–VO₂ в полупроводниковой фазе при $T = 25^\circ\text{C}$; 3 — пленочного композита опал–VO₂ в металлической фазе при $T = 80^\circ\text{C}$. Степень заполнения пор опаловой матрицы VO₂ $f \approx 0.6$.

4. Заключение

С помощью численных расчетов сделана оценка параметров трехмерного фотонного кристалла на основе композита опал–VO₂ в ближней ИК спектральной области (в окрестности 1.5 мкм). В этом спектральном

интервале определен диапазон возможных степеней заполнения ($0.25 < f \leq 0.6$) пор опаловой матрицы диоксидом ванадия, в пределах которого композит опал–VO₂ можно рассматривать как трехмерный диэлектрический фотонный кристалл.

Разработаны методики получения сфер *a*-SiO₂ большого диаметра (~ 600 нм) и опаловых пленок на их основе. Развита процедура введения диоксида ванадия в поры опаловой пленки, позволяющая достигать различных степеней заполнения без нарушения периодической структуры фотонного кристалла. Получены образцы трехмерных пленочных высококонтрастных фотонных кристаллов на основе композитов опал–VO₂ с максимально возможной (в рамках используемой технологической процедуры) степенью заполнения пор диоксидом ванадия $f \approx 0.6$.

Экспериментально установлено, что сдвиг фотонной запрещенной зоны в окрестности 1.5 мкм, определенный по смещению максимумов спектров брэгговского отражения синтезированных образцов пленочных фотонных кристаллов, достигает 170 мэВ. Такой сдвиг фотонной запрещенной зоны (порядка ее ширины) может обеспечить сильную модификацию плотности фотонных состояний в исследованных трехмерных фотонных кристаллах, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для сверхбыстрого управления световыми потоками в оптических системах передачи и обработки информации на длине волны 1.5 мкм (Telecom standard).

Авторы выражают признательность А.А. Дукину за помощь в расчетах. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-202-00450-а, ОФН РАН и НОЦ ФАНИ (ГК.02.740.11.0108).

Список литературы

- [1] C. López. *Adv. Mater.*, **15**, 1679 (2003).
- [2] K. Busch, G. von Freymann, S. Linden, S.F. Mingaleev, L. Tkeshelashvili, M. Wegener. *Phys. Rep.*, **444**, 101 (2007).
- [3] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. 2nd edn (Princeton Univ. Press, 2008).
- [4] F.J. Morin. *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34 (1959).
- [5] H.V. Verleur, A.S. Barker, C.N. Berglund. *Phys. Rev.*, **172**, 788 (1968).
- [6] A. Cavalleri, C. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 237401 (2001).
- [7] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2127 (2001).
- [8] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, A.A. Kaplyanskii, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 041114 (2005).
- [9] A.B. Pevtsov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, A.V. Akimov, A.M. Meluchev, A.A. Kaplyanskii, A.V. Sel'kin, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Phys. Rev. B*, **75**, 153101 (2007).
- [10] M.S. Thijssen, R. Sprik, J.E.G.J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk, W.L. Vos. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2730 (1999).

- [11] D.A.G. Bruggemann. *Ann. der Phys.*, **24**, 636 (1935); G.W. Milton. *The Theory of Composites* (Cambridge University Press, 2004).
- [12] А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, С. Зухди. *УФН*, **8**, 511 (2008).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, 8. Электродинамика сплошных сред*, §9. 2-е изд. (М., Наука, 1982).
- [14] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B*, **72**, 205115 (2005).
- [15] S.A. Maier, H.A. Atwater. *J. Appl. Phys.*, **98**, 011101 (2005).
- [16] E. Psarobas, N. Stefanou, A. Modinos. *Phys. Rev. B*, **62**, 278 (2000).
- [17] А.Н. Поддубный. *ФТТ*, **49**, 346 (2007).
- [18] T.G. Euser, W.L. Vos. *J. Appl. Phys.*, **97**, 043102 (2005).
- [19] A.F. Koenderink, W.L. Vos. *JOSA-B*, **22**, 1075 (2005).
- [20] A.F. Koenderink, A. Lagendijk, W.L. Vos. *Phys. Rev. B*, **72**, 153102 (2005).
- [21] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interf. Sci.*, **26**, 62 (1968).
- [22] V.V. Serdobintseva, D.V. Kalinin, A.F. Danilyuk, D.A. Kurdyukov, N.A. Rudina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **84**, 389 (2005).
- [23] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. *Chem. Mater.*, **11**, 2132 (1999).
- [24] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17855 (2008).
- [25] W.R. Smith, R.L. Missen. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithm*. (WILEY-VCH, Germany, 1982).
- [26] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Беляков

Photonic band gap switching in 3D film photonic crystals based on opal–VO₂ composites within the spectral range of 1.3–1.6 μm

A.B. Pevtsov, S.A. Grudinkin, A.N. Poddubny, S.F. Kaplan, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We performed numerical calculations of parameters of 3D photonic crystals based on opal–VO₂ film composite within the spectral range of 1.3–1.6 μm, which is important for practical applications (Telecom standard). We determined the fill factor interval (0.25–0.6) of opal pores at which the composite under investigation (in these wavelengths range) possessed 3D dielectric photonic crystal properties. We synthesized 3D photonic crystals based on opal–VO₂ film composites with adjusted parameters, which provided the maximum shift (~ 170 meV) of photonic band gap around 1.5 μm wavelength under the semiconductor–metal phase transition in VO₂.