



## II. Диэлектрические фотонные кристаллы (5 часов)

- понятие о фотонике и фотонных кристаллах (ФК)
- фотонная зонная структура
- синтез ФК
- особенности структуры опаловых ФК

## III. Взаимодействие света с веществом в ФК (3 часа)

- поглощающие и люминесцентные ФК
- лазерная генерация в ФК

## IV. Металлические, магнитные, плазмонные ФК, сенсоры и метаматериалы (5 часов)

- плазмонные и магнитофотонные кристаллы
- сенсоры на основе ФК
- метаматериалы

### Литература:

С.О. Климонский, В.В. Абрамова, А.С. Синицкий, Ю.Д. Третьяков. Синтез и особенности структуры фотонных кристаллов на основе опалов и инвертированных опалов. // Успехи химии, 2011, т. 80, № 12, с. 1244-1262.

# Фотоника и фотонные кристаллы



Уважаемые студенты!

Прошу Вас выбрать раздел курса, в рамках которого я дам Вам конкретную тему и литературу для написания реферата:

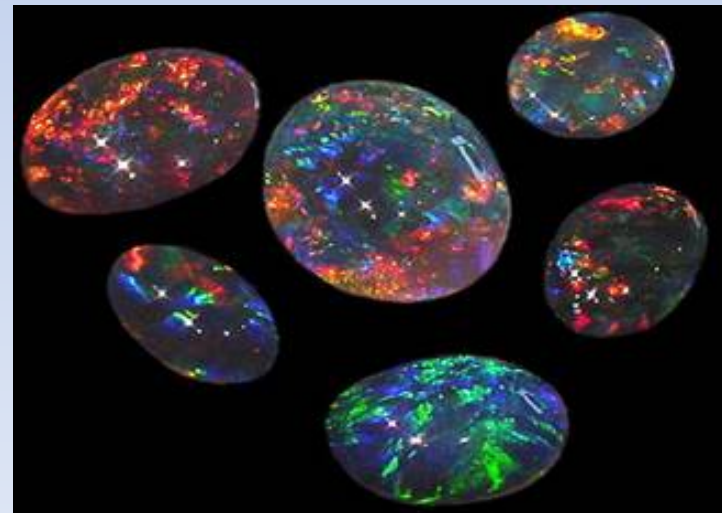
- понятие о фотонике и фотонных кристаллах (ФК);
- фотонная зонная структура;
- синтез ФК;
- особенности структуры опаловых ФК;
- люминесцентные и поглощающие ФК;
- лазерная генерация в ФК;
- плазмонные и магнитофотонные кристаллы;
- усиление взаимодействия света с веществом в фотоннокристаллических структурах;
- ФК как рефрактометрические и химические сенсоры;
- метаматериалы.

Список тем представлен на <http://www.klimonsky.ru/photronics>.

# Лекция 1



- **Понятие фотонного кристалла**
- **Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай**
- **Специфика трехмерных фотонных кристаллов**
- **Возможные применения фотонных кристаллов**





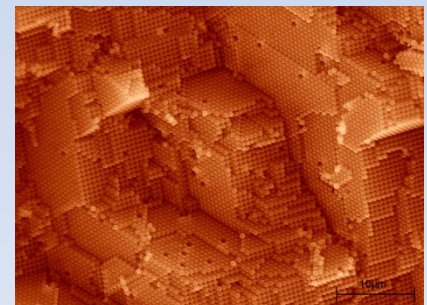
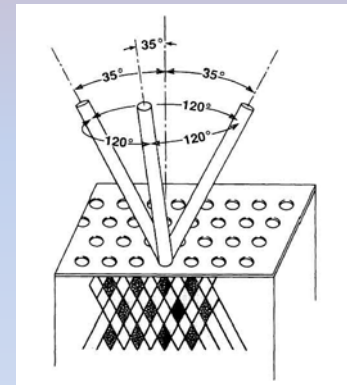
## Этапы развития фотоники:

1. Открытие лазеров (Т. Мейман, 1960)
2. Создание оптоволоконной техники (80-90-е гг.)
3. Появление концепции фотонных кристаллов  
(*E. Yablonovitch – 1987; S. John – 1987*)

- открытие и изучение реальных фотоннокристаллических структур  
(*Astratov V.N. et al., 1995* - опалы);

- компьютерное моделирование структур;

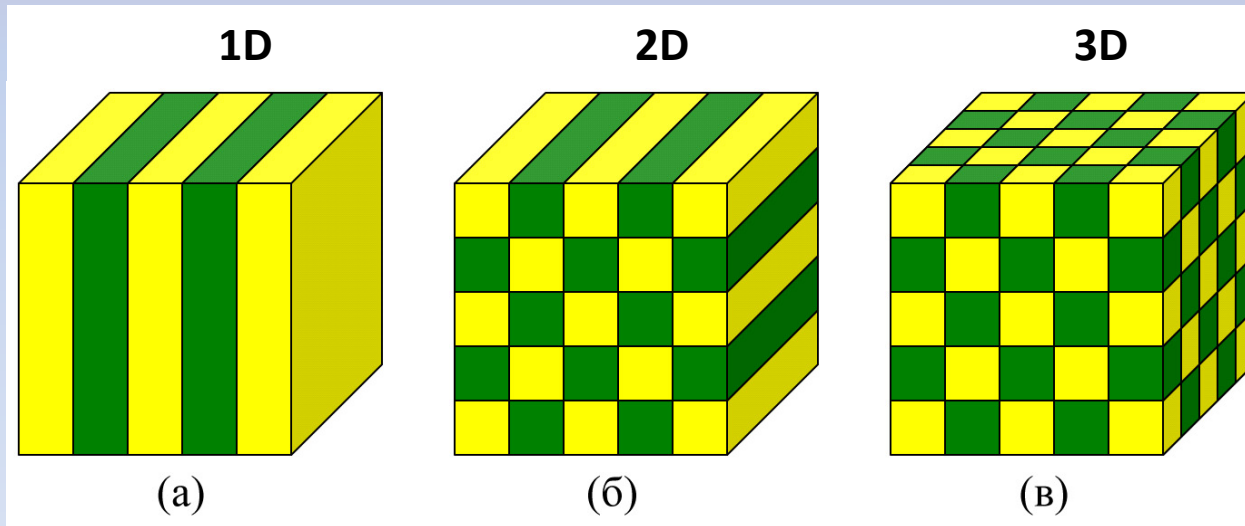
- развитие практических технологий.



# Понятие фотонного кристалла



**Фотонные кристаллы (ФК)** – это композиционные материалы с пространственно-периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах длины волны света, имеющие фотонные запрещенные зоны в спектре оптических состояний.

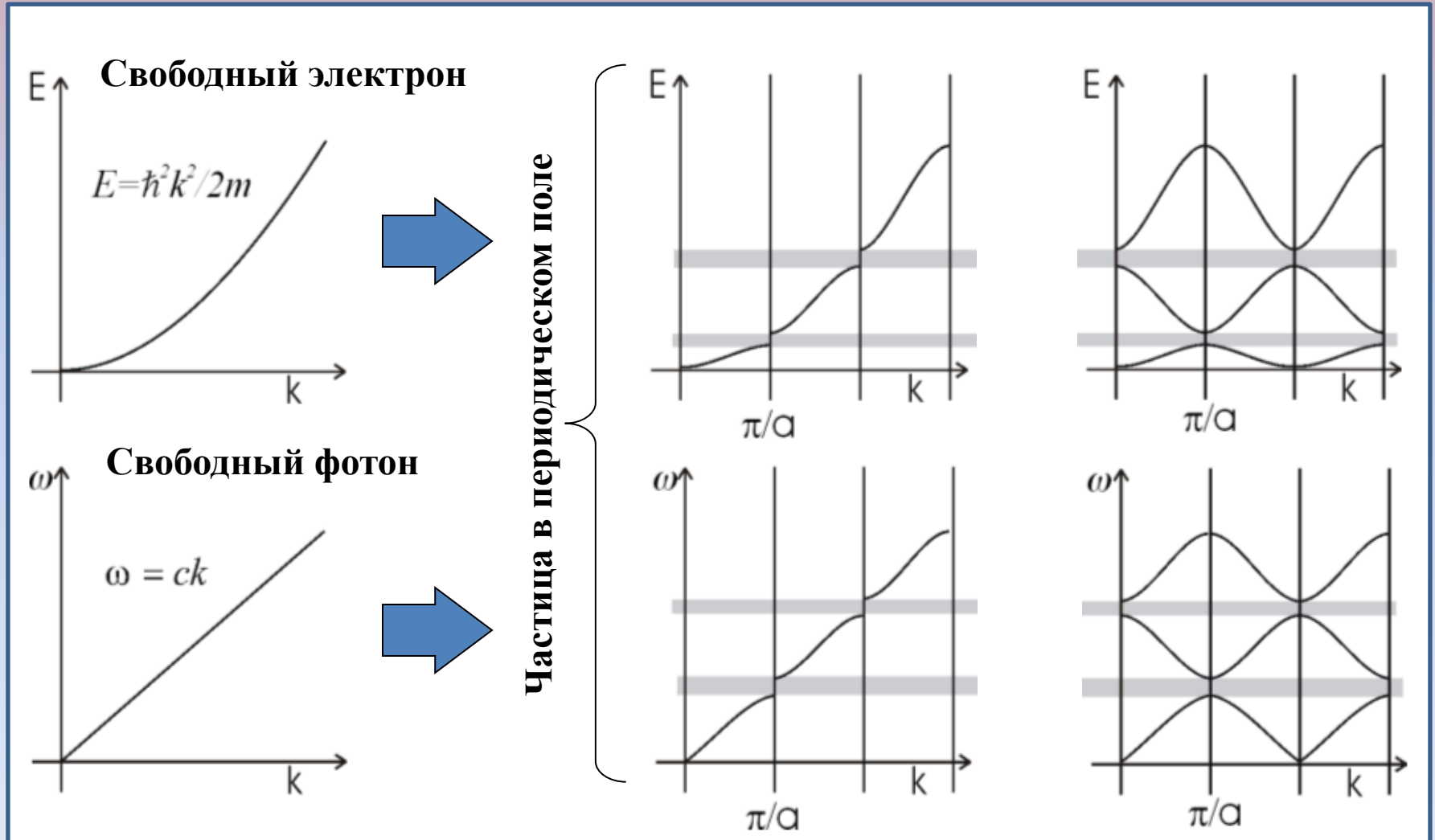


Схематическое представление одномерного (а), двухмерного (б) и трехмерного (в) ФК, образованного двумя разными материалами.

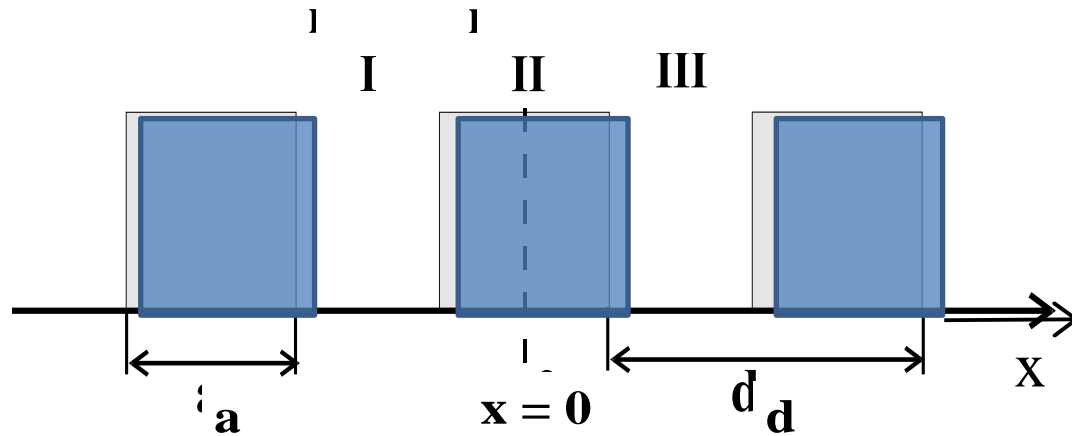
# Понятие фотонного кристалла



Фотонные кристаллы – «полупроводники для света».



# Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай



Периодическая многослойная структура с периодом  $d$ :  
белые области – вакуум, синие – диэлектрическая среда.

# Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon(x)\omega^2}{c^2} E(x) = 0 \\ E(x+d) = \exp(ikd)E(x) \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{- из уравнений Максвелла;} \\ \text{- из условия периодичности ФК.} \end{array}$$



Решения для областей I – III:

$$E_I(x) = A \exp(igx) + B \exp(-igx)$$

$$E_{II}(x) = C \exp(iqx) + D \exp(-iqx)$$

$$E_{III}(x) = A \exp(igx) + B \exp(-igx), \text{ где } g = \omega/c, \quad q = \sqrt{\varepsilon}\omega/c.$$

Граничные условия:

$$E_I(x) = E_{II}(x) \Big|_{x=-a/2}$$

$$E'_I(x) = E'_{II}(x) \Big|_{x=-a/2}$$

$$E_{II}(x) = E_{III}(x) \Big|_{x=+a/2}$$

$$E'_{II}(x) = E'_{III}(x) \Big|_{x=+a/2}$$

Результат:

$$\cos(kd) = \cos[g(d-a)]\cos(qa) - \frac{1}{2} \left( \frac{g}{q} + \frac{q}{g} \right) \sin[g(d-a)]\sin(qa)$$

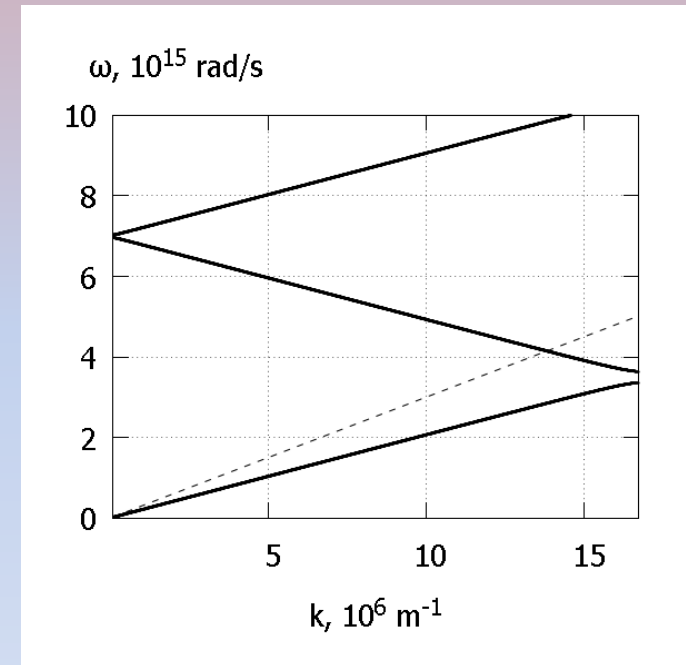
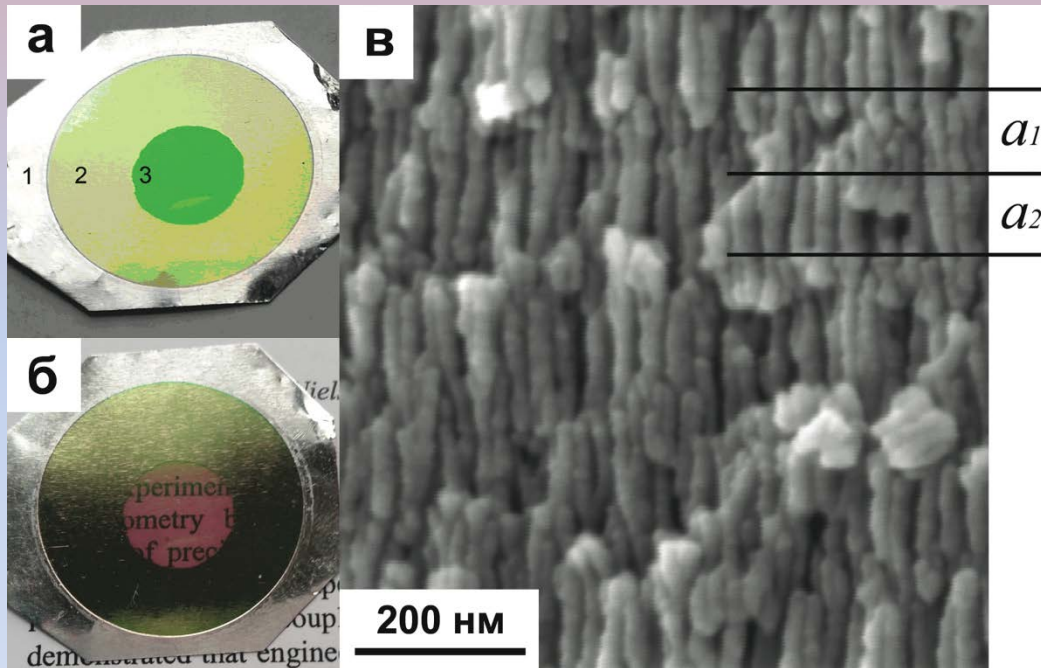
В области частот, в которой правая часть выражения по модулю больше единицы, возникает **фотонная запрещенная зона!**



# Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай



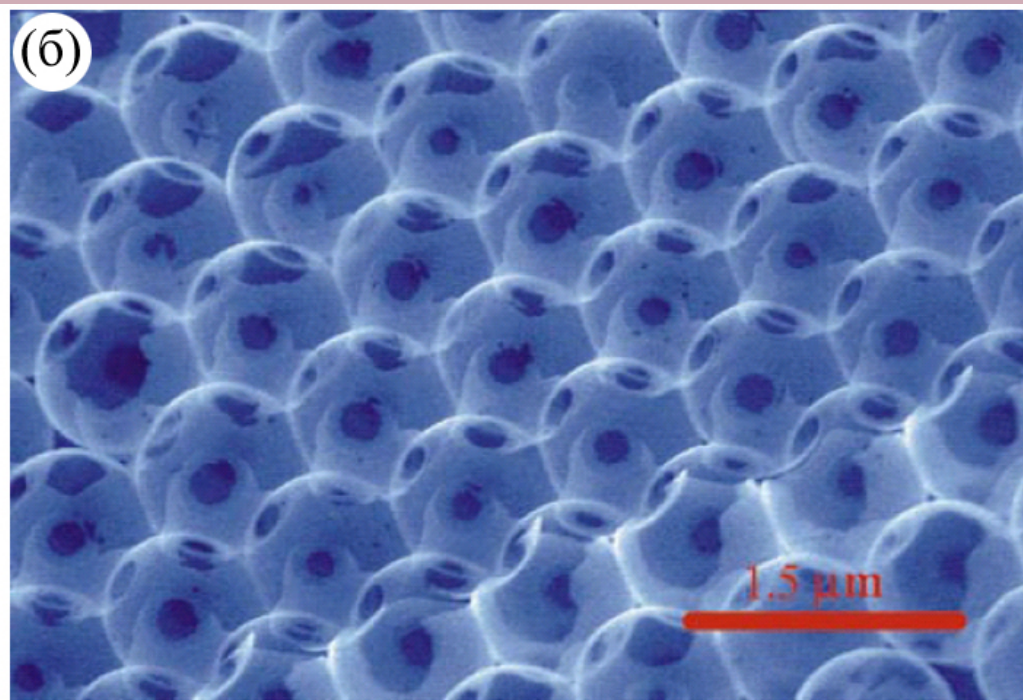
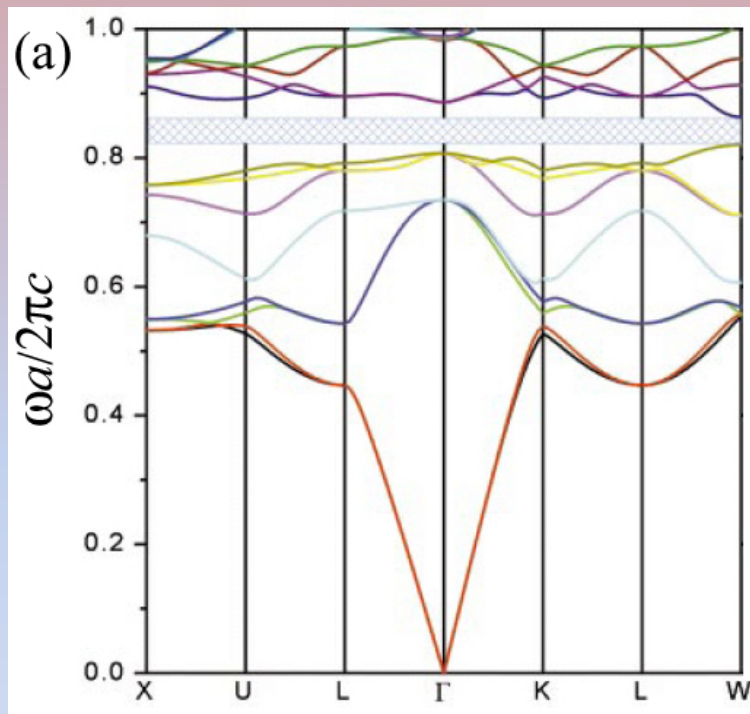
## Периодическая структура из пористого $\text{Al}_2\text{O}_3$



$$d = 165 \text{ нм}, a = d/2, n_1 = 1.54, n_2 = 1.36.$$

*В. С. Горелик, С. О. Климонский, В. В. Филатов, К. С. Напольский.*  
Оптика и спектроскопия **120** (2016) 562.

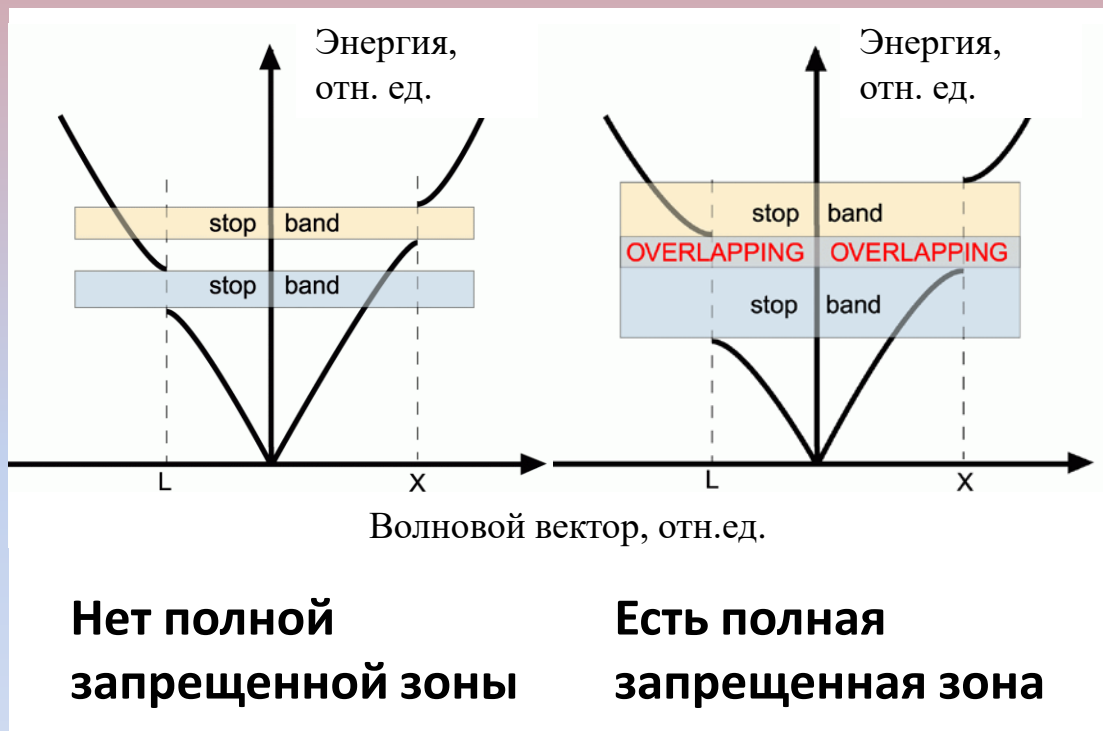
# Специфика трехмерных фотонных кристаллов



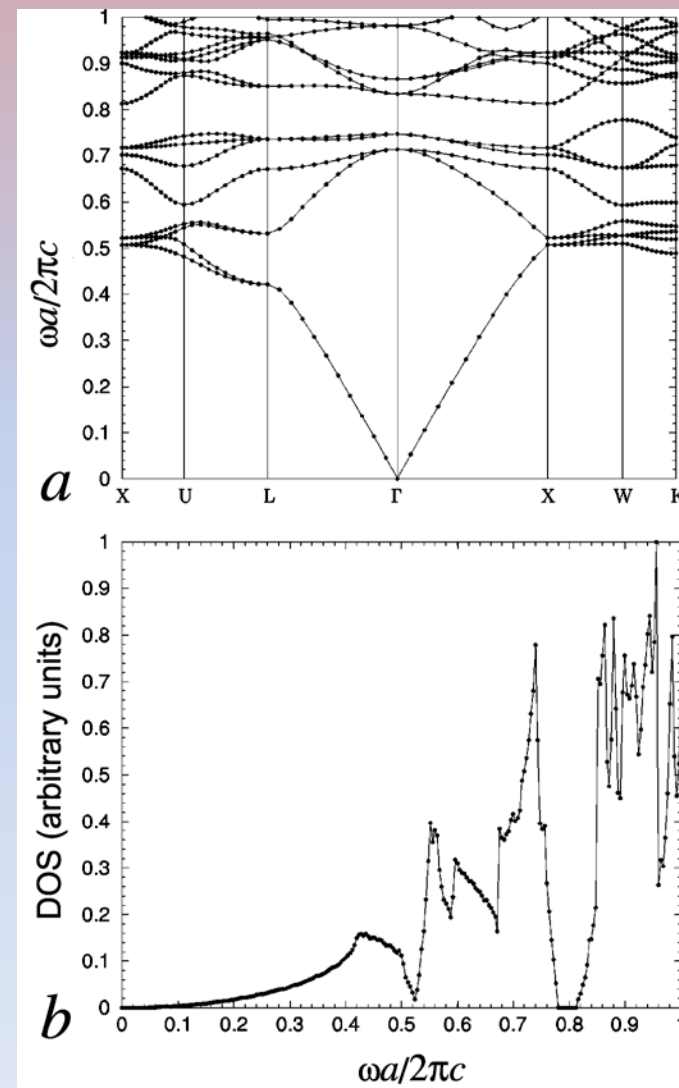
(а) Зонная структура для ФК, образованного полыми кремниевыми микросферами, упакованными в ГЦК решетку.

(б) Электронно-микроскопическое изображение соответствующего ФК (A. Blanco et al., *Nature*, 405 (2000) 437).

# Трехмерные кристаллы: запрещенные зоны и стоп-зоны



Зонная структура (a) и плотность оптических состояний DOS (b) для инвертированного опала из кремния (Bush K. and John S., *Phys. Rev. E*, 1998, v.58, p.3896).



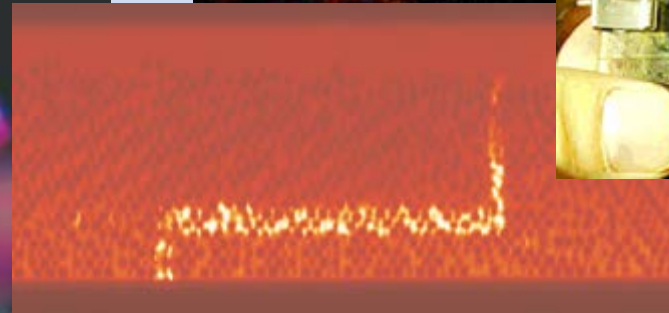
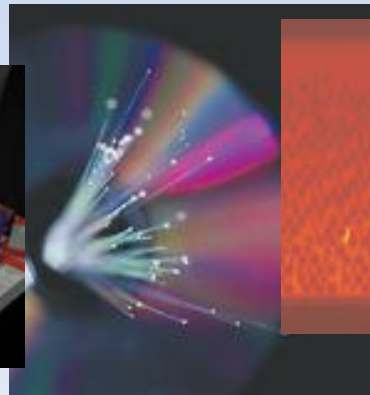
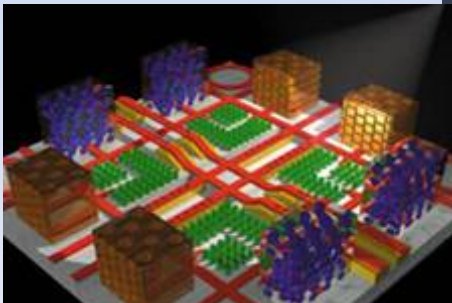
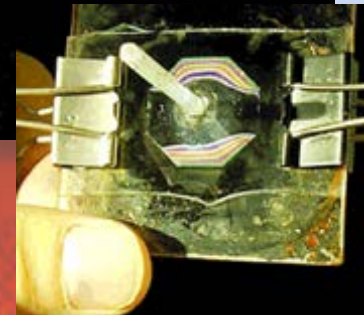
# Специфика трехмерных фотонных кристаллов



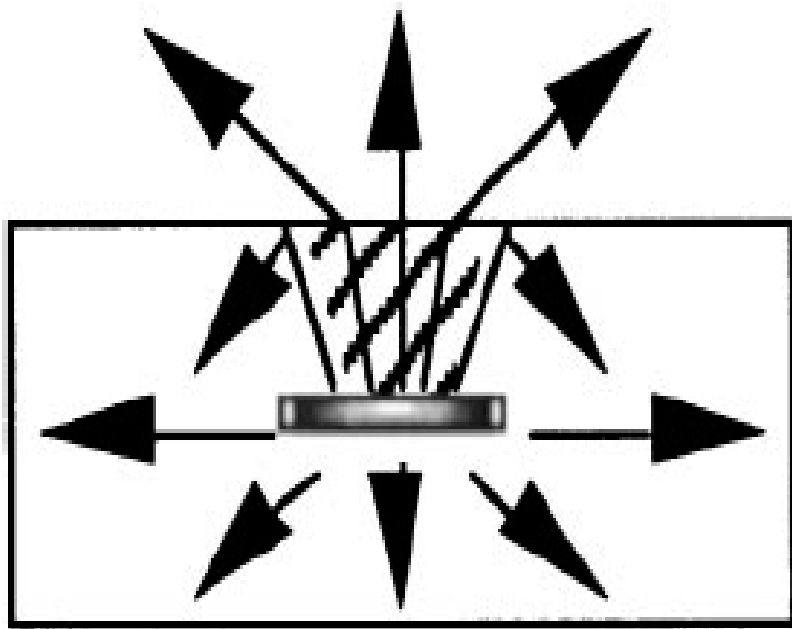
Дифракция света в трехмерных ФК приводит к тому, что он перераспределяется по разным разрешенным направлениям, но при этом не распространяется в направлениях стоп-зон. В результате **ФК можно рассматривать как среду, управляющую направлениями световых потоков.** Для работы в видимом диапазоне спектра такая среда должна иметь **субмикронную периодичность.**

# Возможные применения

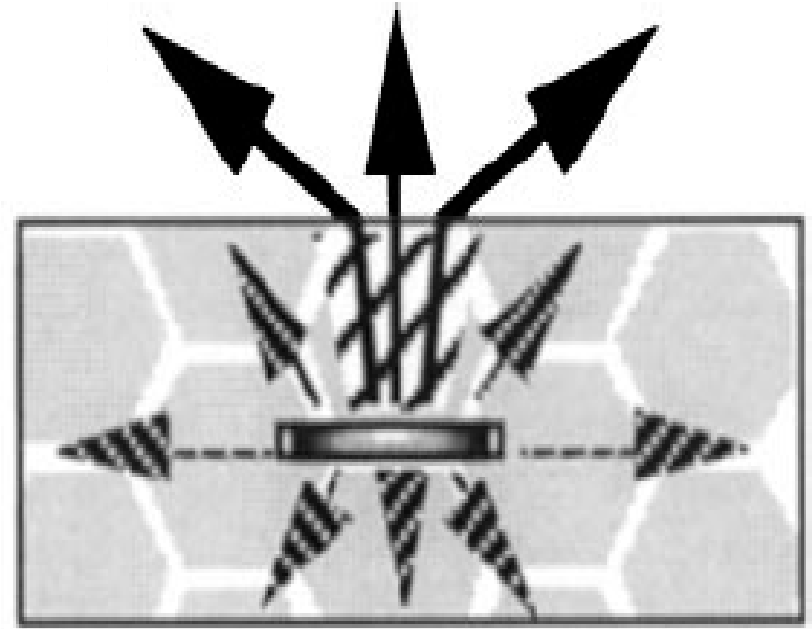
- Эффективные светоизлучающие устройства (к.п.д. ~ 50%)
- Низкопороговые лазеры
- Новые типы световых волокон
- Высокоскоростные оптические переключатели
- Оптические фильтры
- Устройства управления световыми потоками
- Суперпризмы
- Сенсоры
- Оптические ячейки памяти
- Фотонные компьютеры



# Светодиоды на основе фотонных кристаллов



Обычный  
светодиод



Светодиод на основе  
фотонного кристалла

# Альтернативные подходы в фотонике



Ch.-Yu Wang et al., All-optical transistor- and diode-action and logic gates based on anisotropic nonlinear responsive liquid crystal, Scientific Reports, 2016, **6**, 30873.

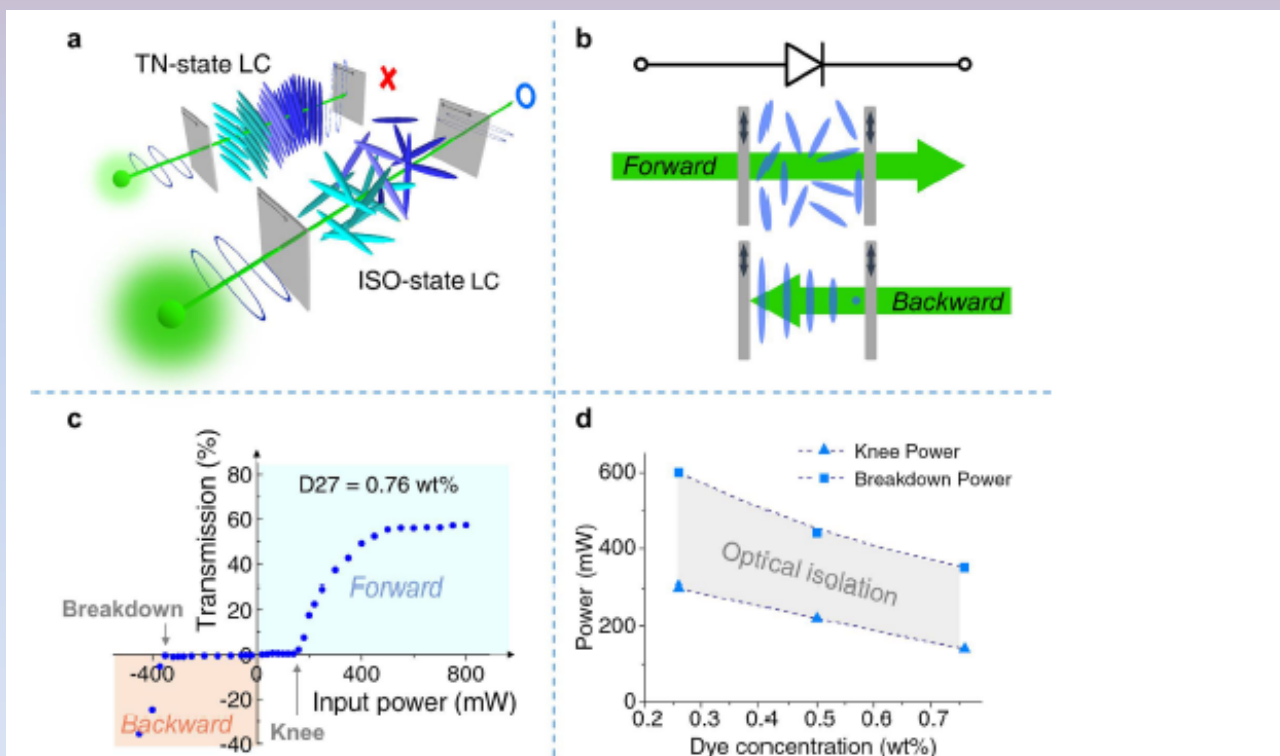
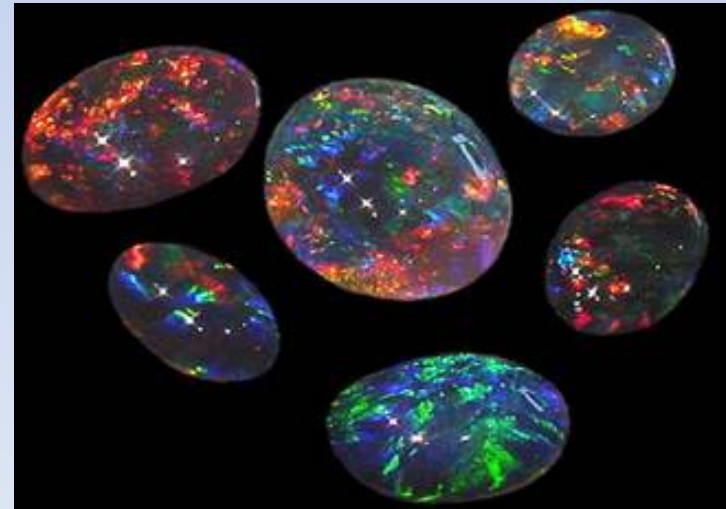


Figure 1. The dye-doped TNLC optical diode. The schematic diagrams of (a) TNLC-based optical switch (b) TNLC-based all-optical diode. Its measured (c) diode characteristic curve, and the (d) optical isolation region of the device under different concentrations. Operation temperature was controlled at 25 °C to minimize the thermal fluctuations from environment.

# Лекция 2

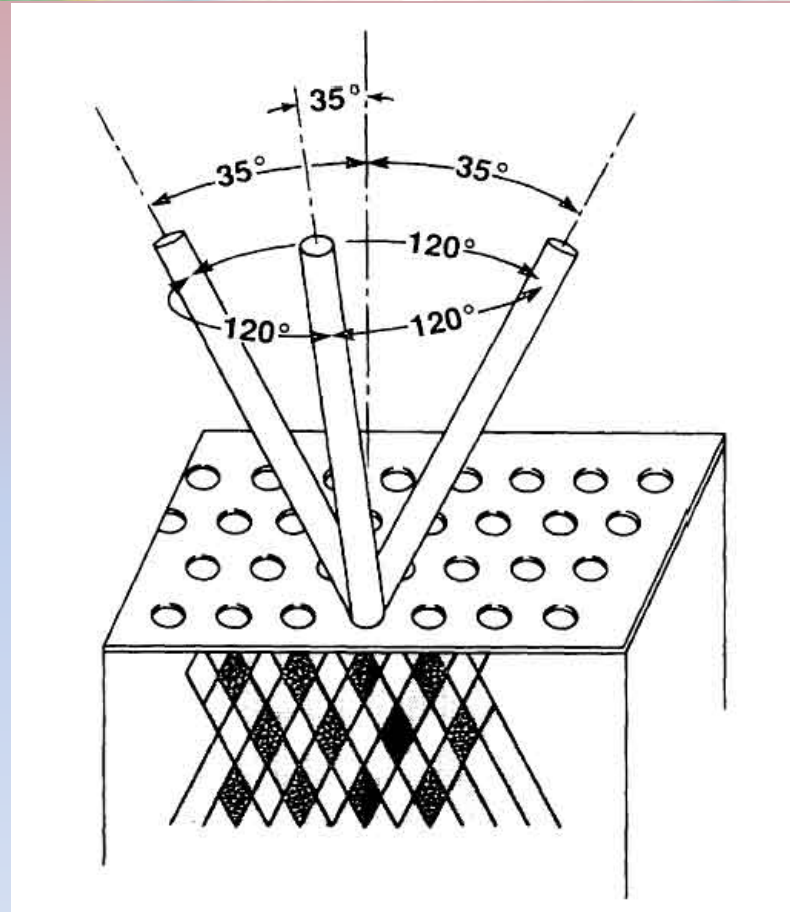


- **Методы синтеза двумерных и трехмерных фотонных кристаллов.**
- **Синтез коллоидных кристаллов.**
- **Темплатные методы синтеза инвертированных опалов.**
- **Оптические свойства опалов и инвертированных опалов.**





# Методы синтеза ФК

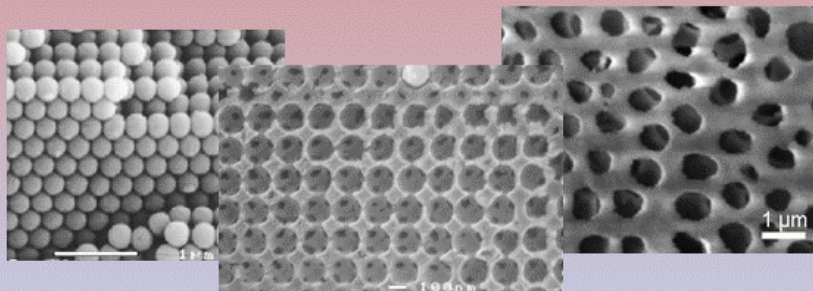


**Схема получения ФК Яблоновича путем высверливания упорядоченных отверстий в диэлектрическом материале (E. Yablonovitch et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 2295).**

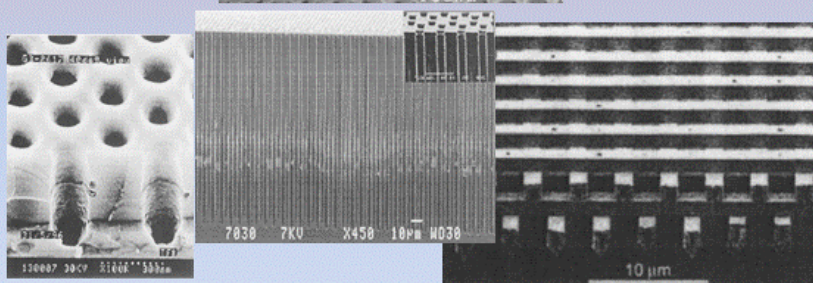
# Методы синтеза ФК



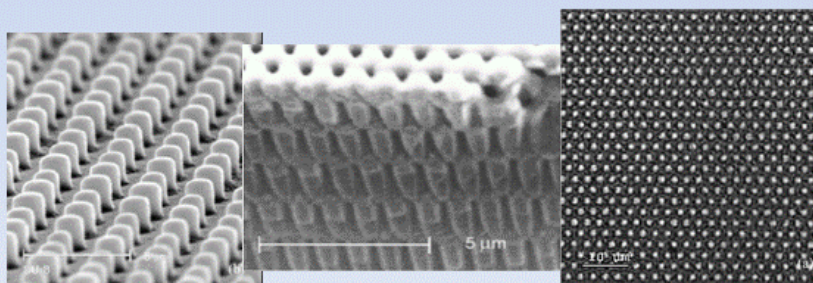
## САМОСБОРКА



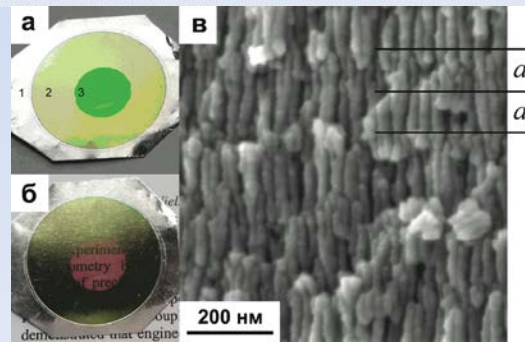
## ЛИТОГРАФИЯ



## ГОЛОГРАФИЯ



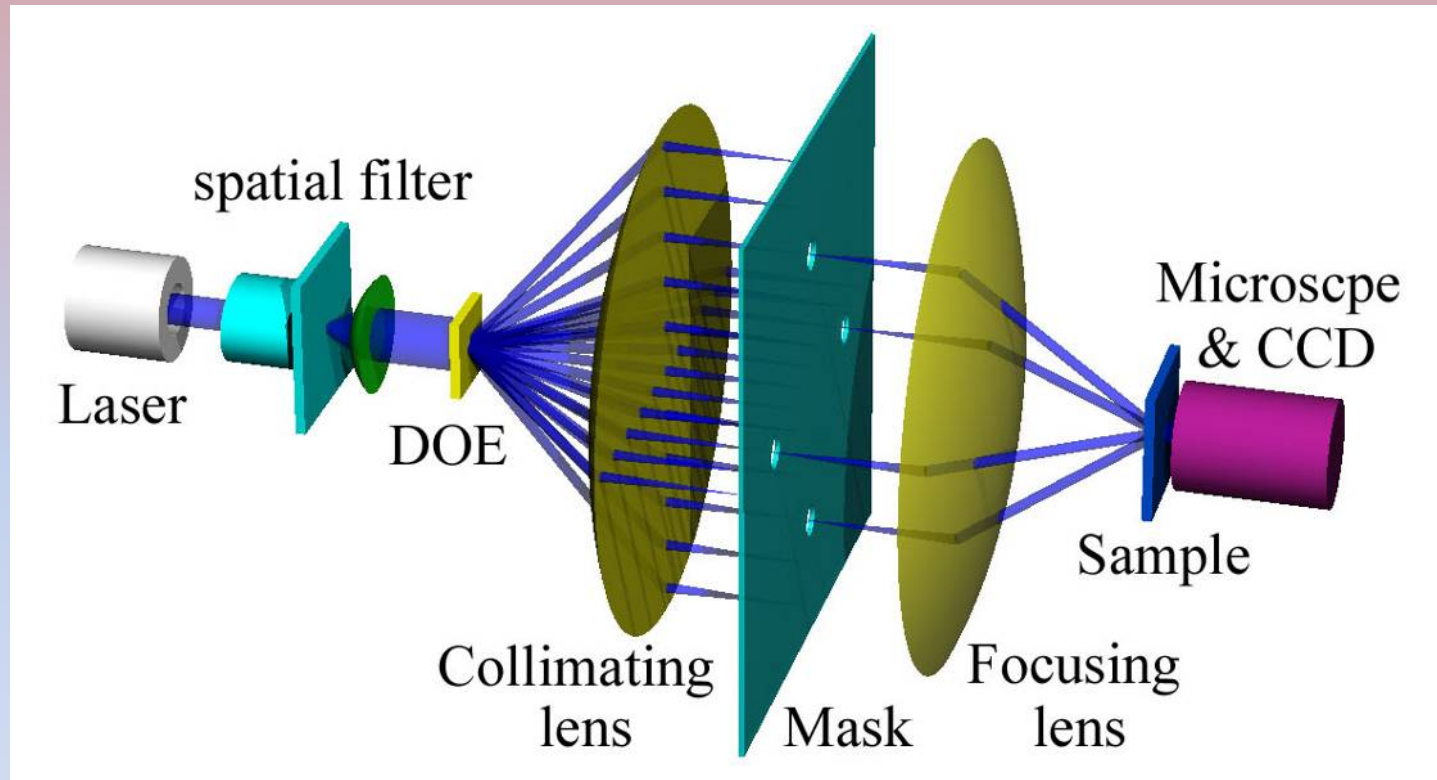
## АНОДНОЕ ТРАВЛЕНИЕ



# Preparation techniques

Method \ Advantage	Self-assembly	Lithography	Holography
2D/3D	<b>+/+</b>	<b>+/<math>\pm</math></b>	<b>+/+</b>
Large-scale	<b>+</b>	<b><math>\pm</math></b>	<b><math>\pm</math></b>
RIC	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>
No defects	<b>-</b>	<b>+</b>	<b><math>\pm</math></b>
Low cost	<b>++</b>	<b>-</b>	<b><math>\pm</math></b>

# Интерференционная литография

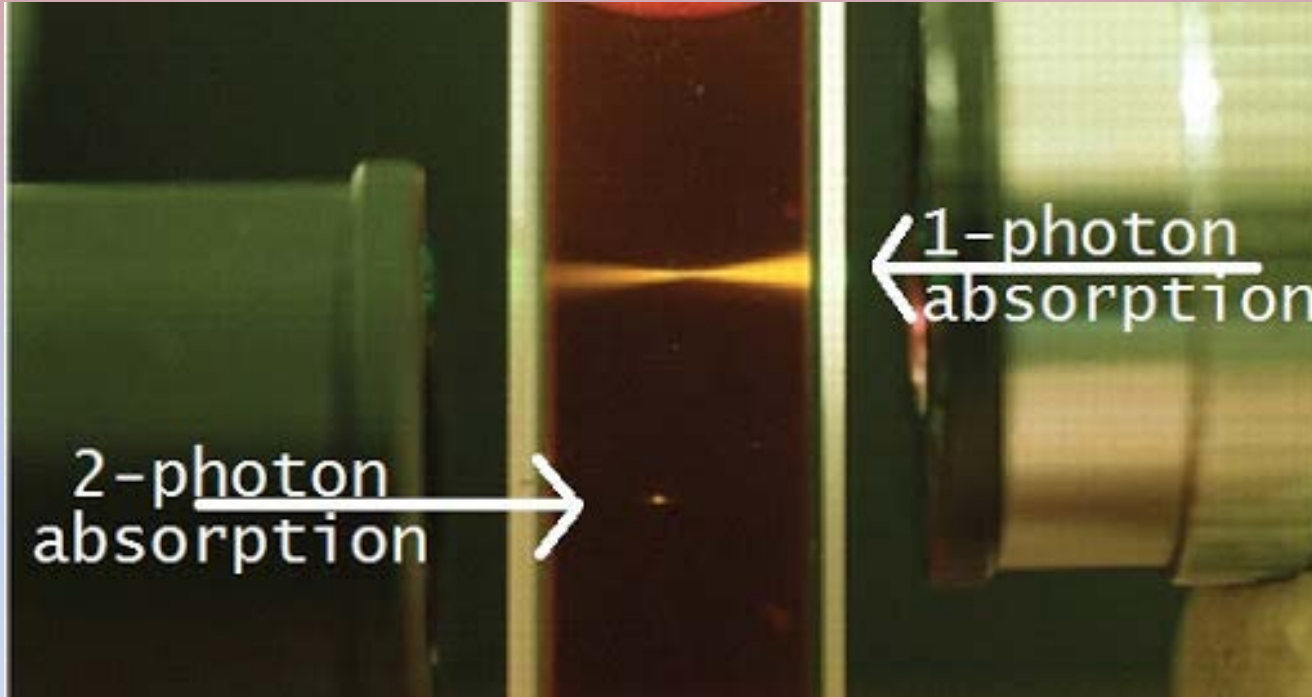


Установка четырехлучевого голографического синтеза двумерных фотонных кристаллов с использованием дифракционного элемента DOE.

$\lambda = 488 \text{ нм}$ .

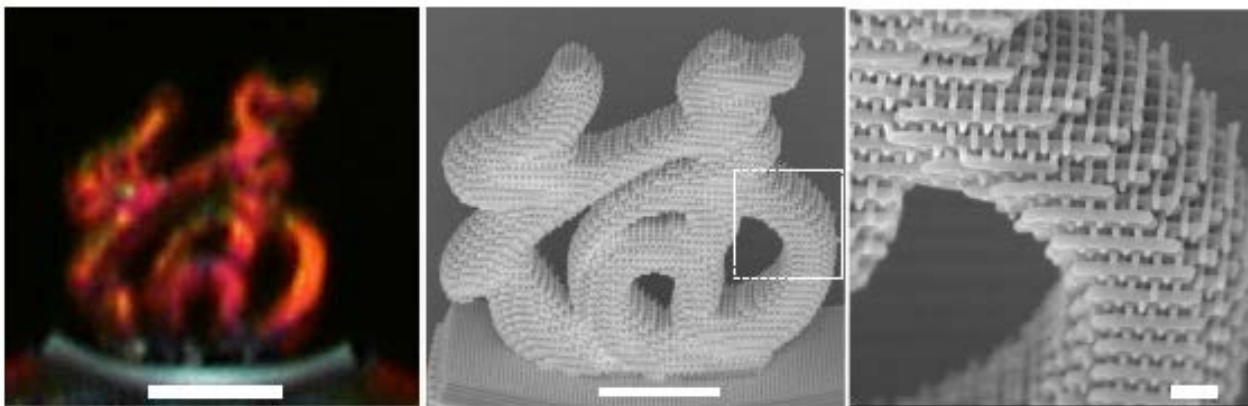
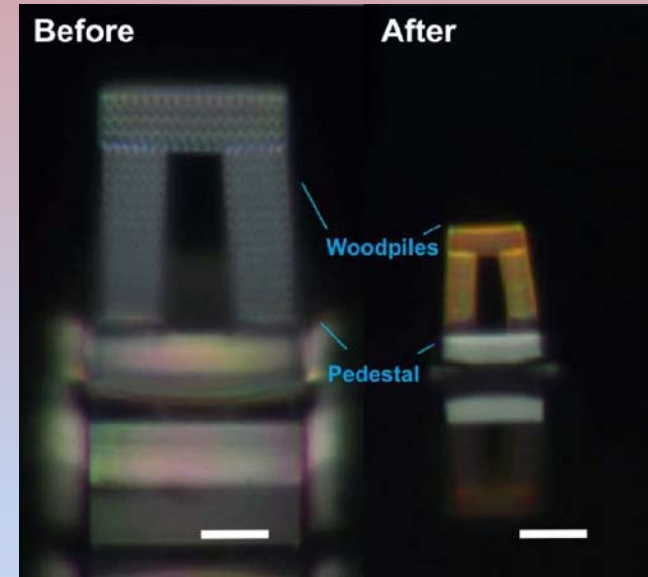
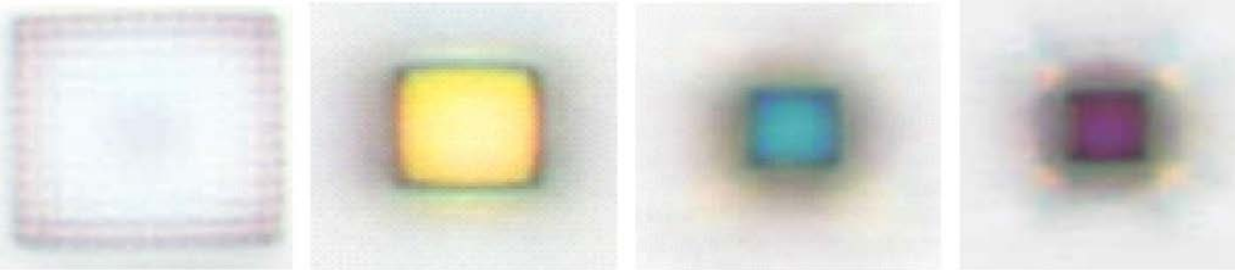
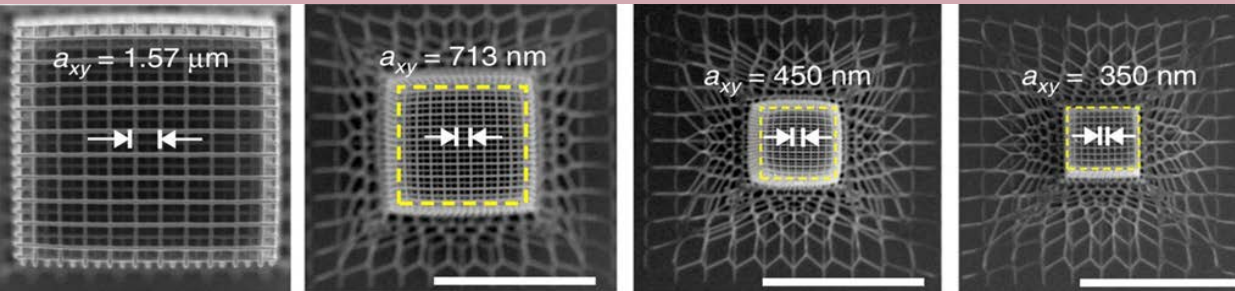
J. Li et al., Adv. Mater. **22** (2010) 2676.

# Двухфотонная 3D-печать



**Двухфотонное поглощение позволяет повысить разрешающую способность лазерной 3D-печати**

# Двухфотонная 3D-печать



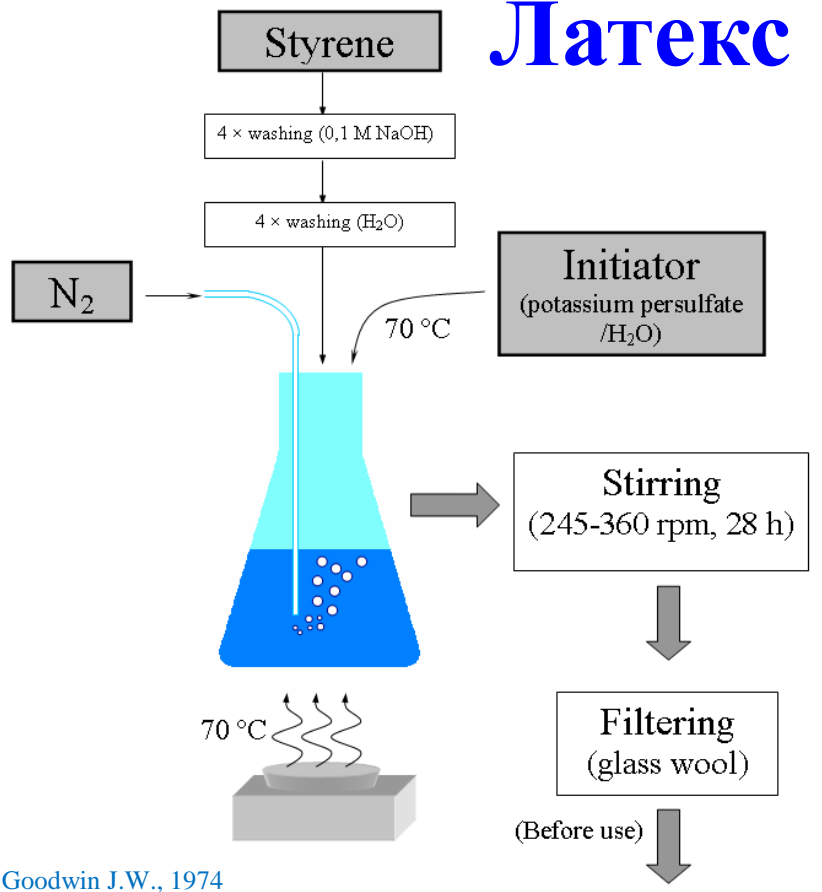
Y. Liu et al.,  
*Nature Commun.*,  
**10** (2019) 4340.

Двухфотонная 3D-печать с последующим сжатием структур при спекании.  
Масштабные метки – 10 и (для последней картинки) 1 мкм.

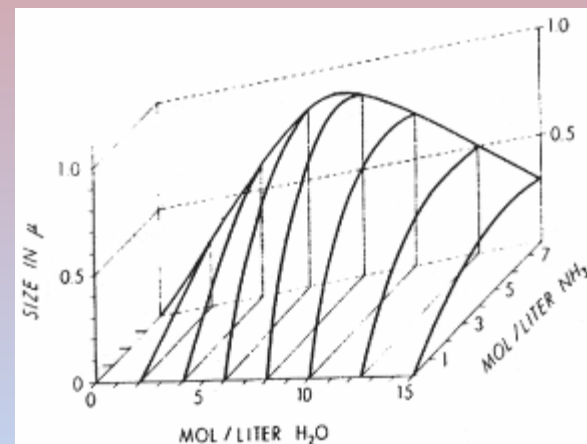
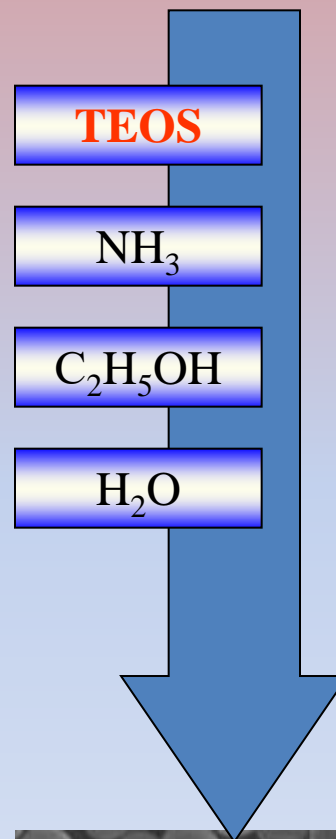
# Синтез коллоидных микросфер



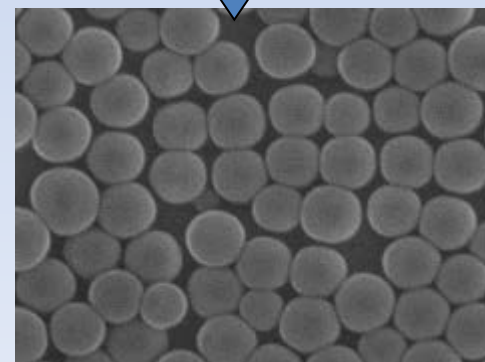
## Латекс



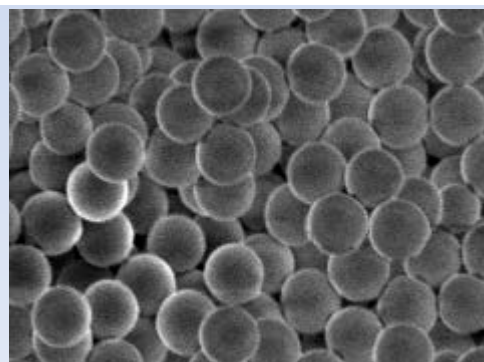
## Оксид кремния



Зависимость среднего размера частиц от концентрации аммиака и воды в реакционной смеси

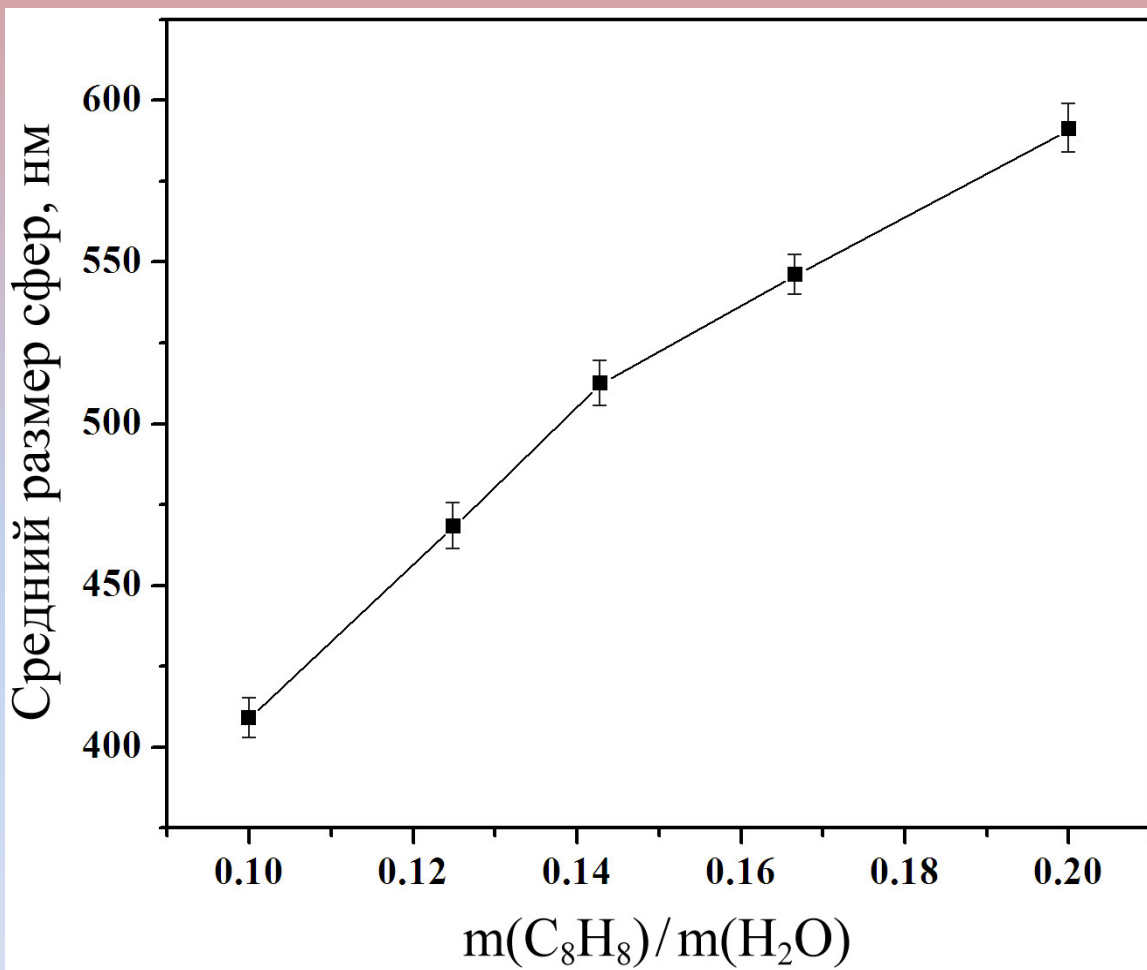


Параметры:  
 $d = 200-500$  нм,  
 $\sigma \sim 5\%$



Параметры:  
 $d = 400-1500$  нм,  
 $\sigma \sim 5\%$

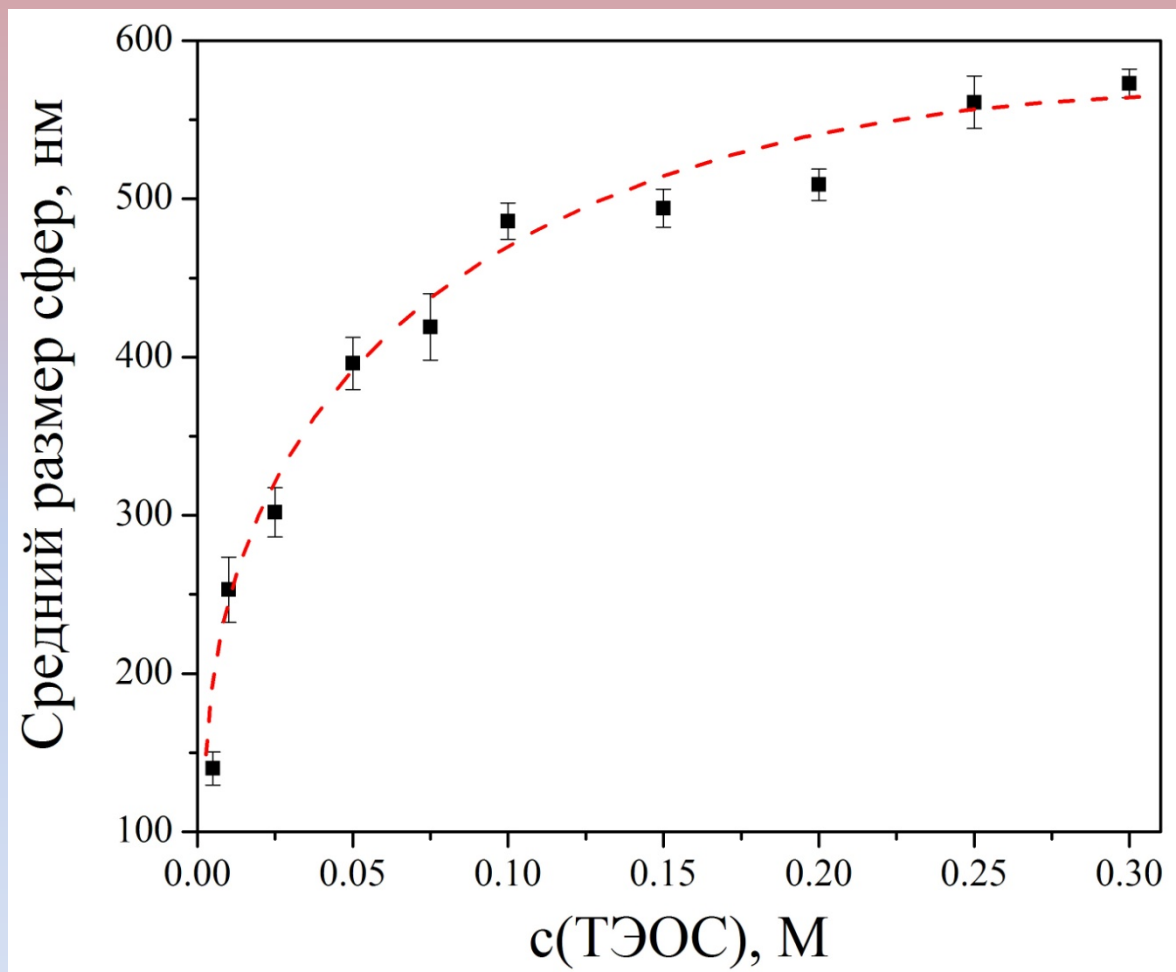
# Синтез коллоидных микросфер



**Зависимость среднего размера полистирольных микросфер от массового соотношения «стирол-вода» в реакционной смеси объемом 550 мл при фиксированной концентрации  $c(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 7,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл.**



# Синтез коллоидных микросфер



**Зависимость среднего размера микросфер  $\text{SiO}_2$  от концентрации ТЭОСа в реакционной смеси 7,75М  $\text{H}_2\text{O}$  и 1М  $\text{NH}_4\text{OH}$ .**

# Синтез коллоидных микросфер

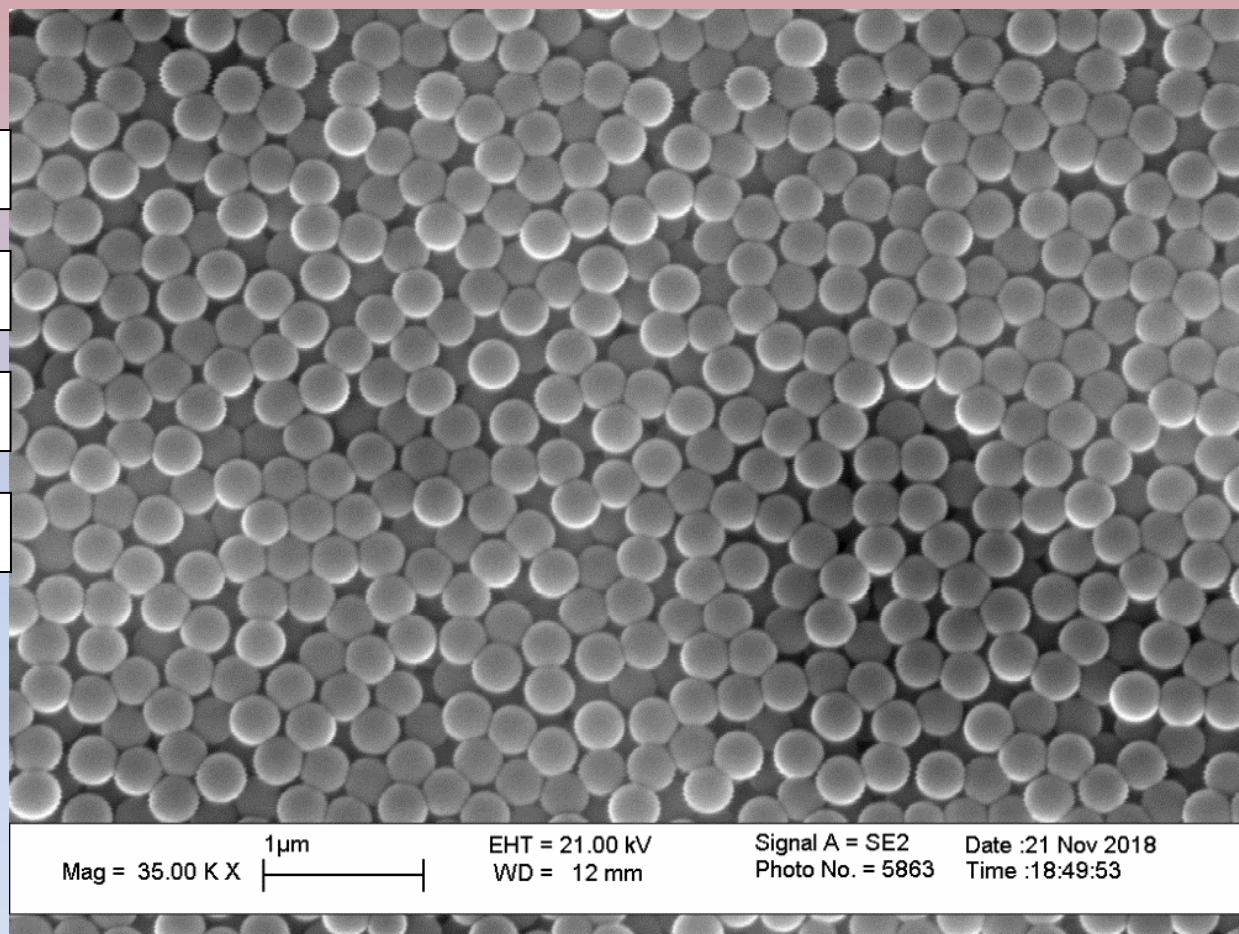


$C_8H_8$  (5.4 г)

$H_2O$  (290 г)

$K_2S_2O_8$  (0,36 г)

$T = 70^{\circ}C$  ;  $t = 20$  час



Синтез микрочастиц полистирола по методике J. Shao et al.,  
The Journal of The Textile Institute **105** (2014) 938.

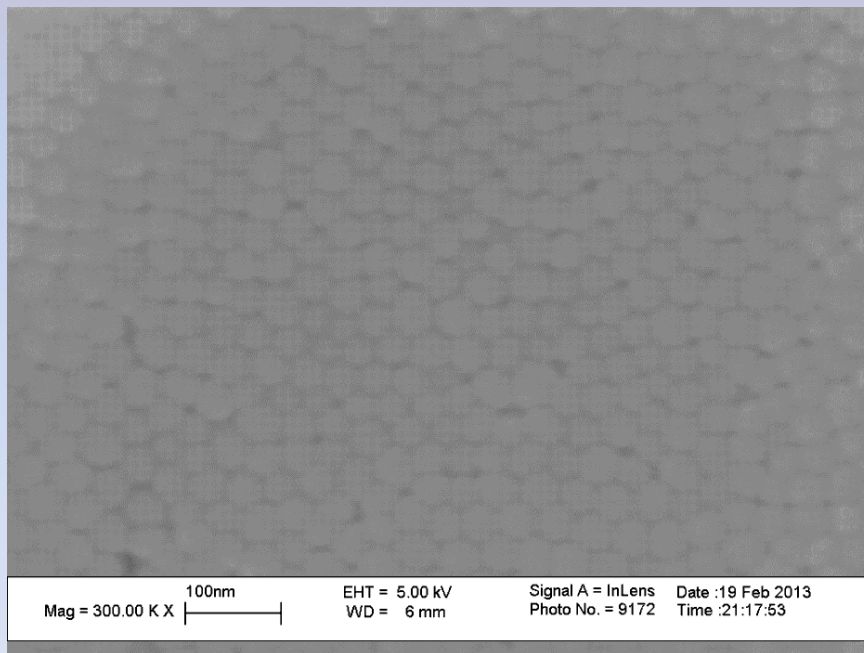
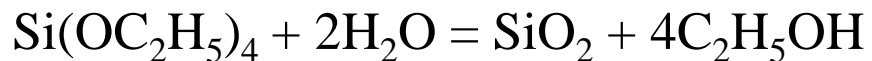
# Синтез коллоидных микросфер



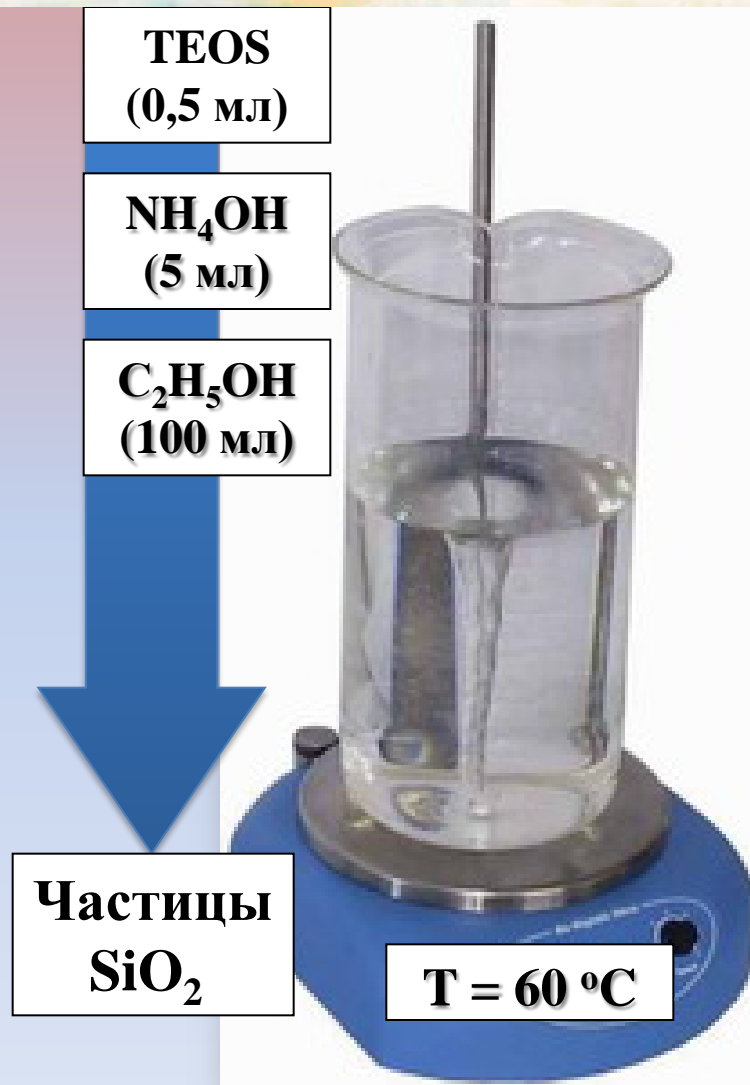
## Синтез зародышей SiO<sub>2</sub> методом

**Штобера** (W. Stöber, A. Fink, E. Bohn.

J. of Colloid and Interface Sci. 26 (1968) 62).



**Диаметр наночастиц  $d \sim 30\text{-}40$  нм**



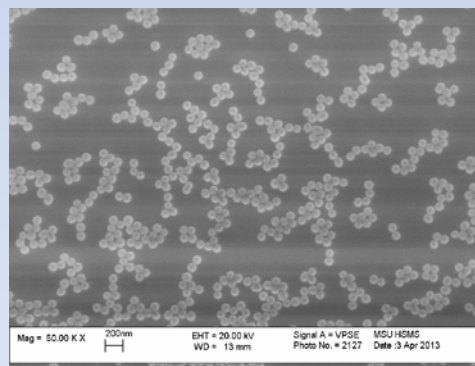
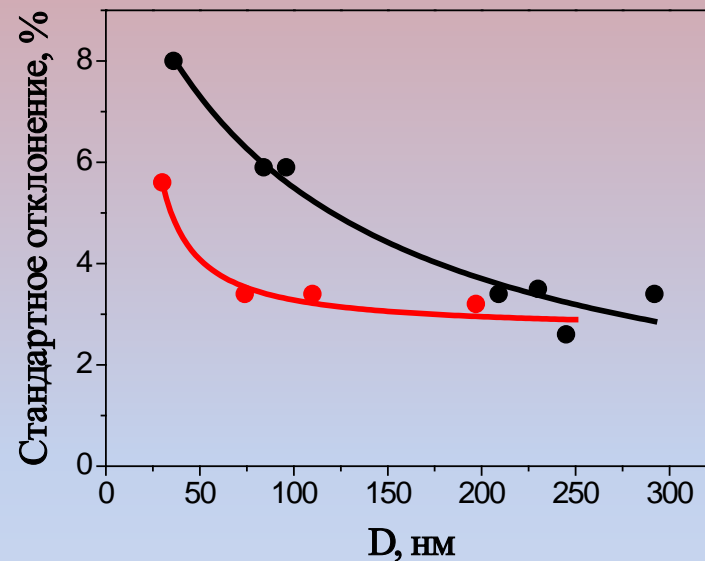
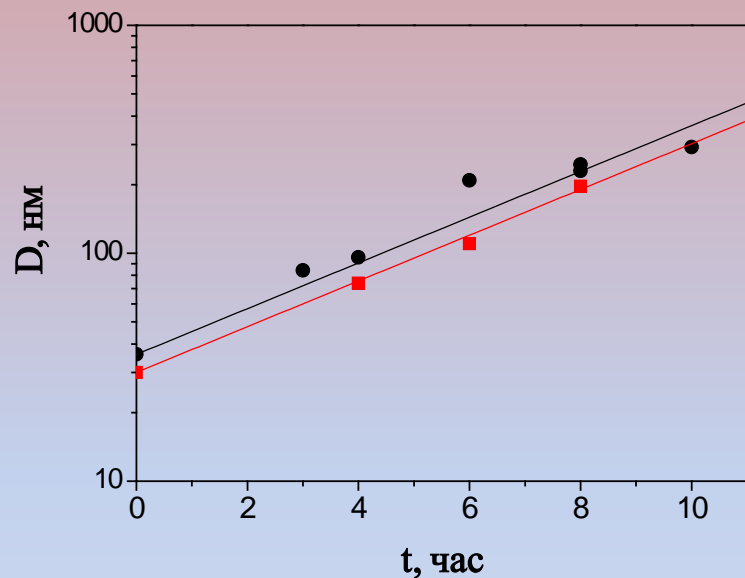


## Доразращивание зародышей

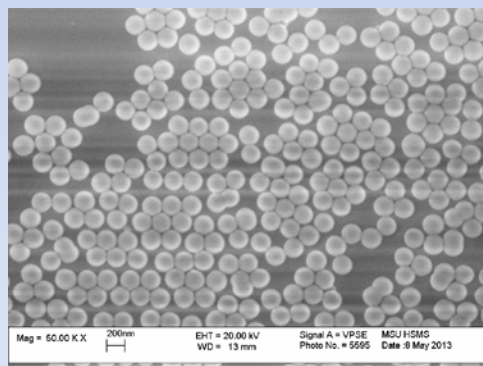
(Климонский С.О. и др. // Доклады РАН 457 (2014) 50):

- добавление TEOS маленькими порциями через каждые 10 минут;
- удвоение количества введенного TEOS каждый час;
- удвоение диаметра микрочастиц  $\text{SiO}_2$  каждые 3 часа;
- $\text{pH} > 9$ ;
- периодическое разбавление раствора новыми порциями спирта во избежание агрегации.

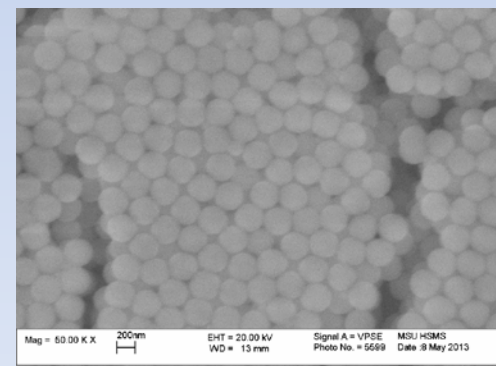
# Синтез коллоидных микросфер



**d = 84 нм**



**d = 209 нм**

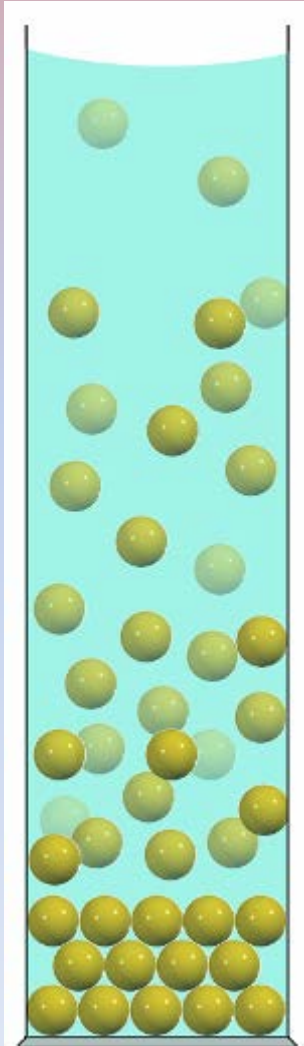


**d = 292 нм**

# Синтез коллоидных кристаллов



## Естественная седиментация

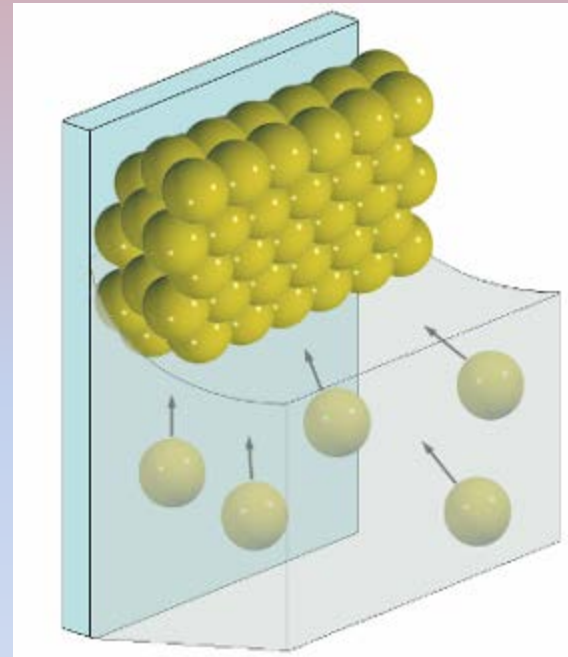


(«объемные образцы»)

**Температура:**  
*комнатная*

**Продолжительность:**  
*1-9 месяцев*

## Вертикальное осаждение



(«пленочные образцы»)

**Температура:**  
*45-50 °C*

**Продолжительность:**  
*несколько дней*

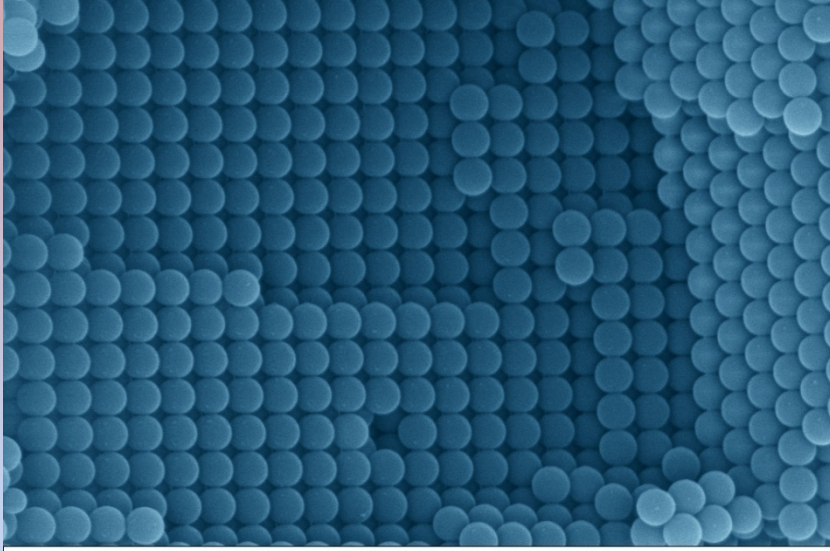
# Синтез коллоидных кристаллов



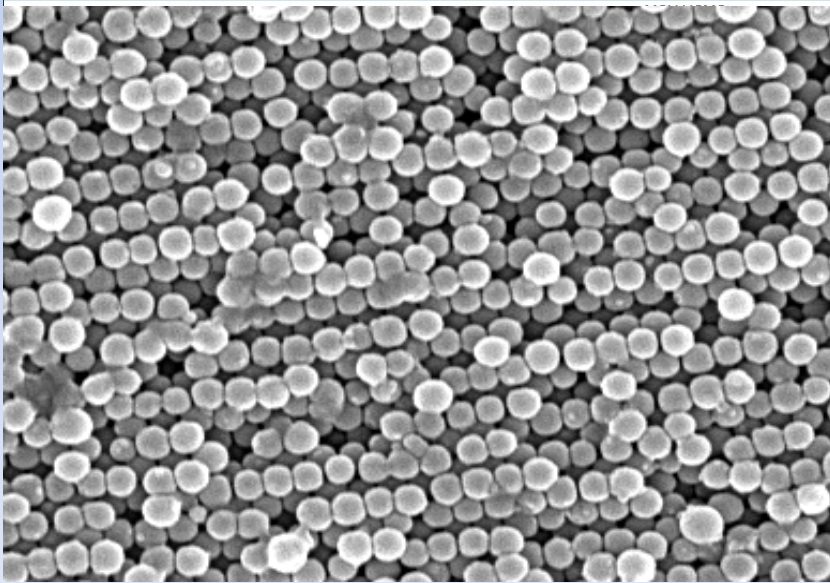
Электронно-микроскопическое изображение коллоидного кристалла на основе полистирольных микросфер, полученного методом естественной седиментации. Отмечены кристаллографические плоскости, характерные для ГЦК структуры.

# Различные плоскости ГЦК-структуры

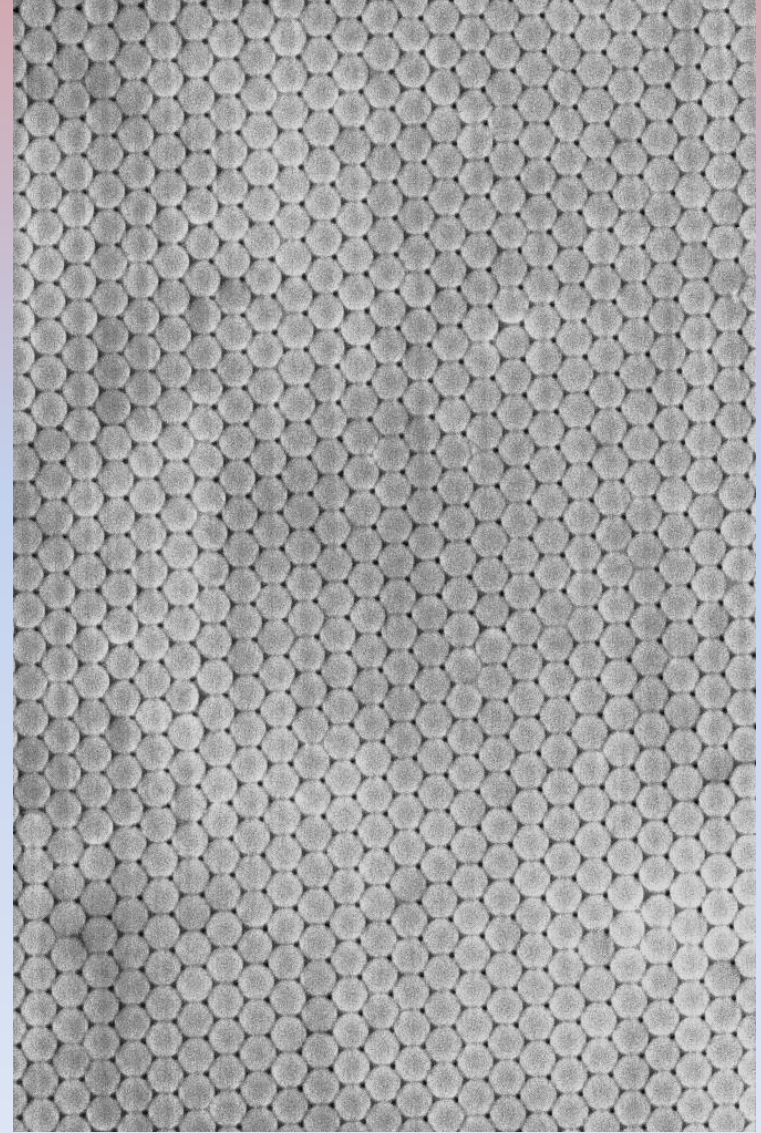
(100)



(110)

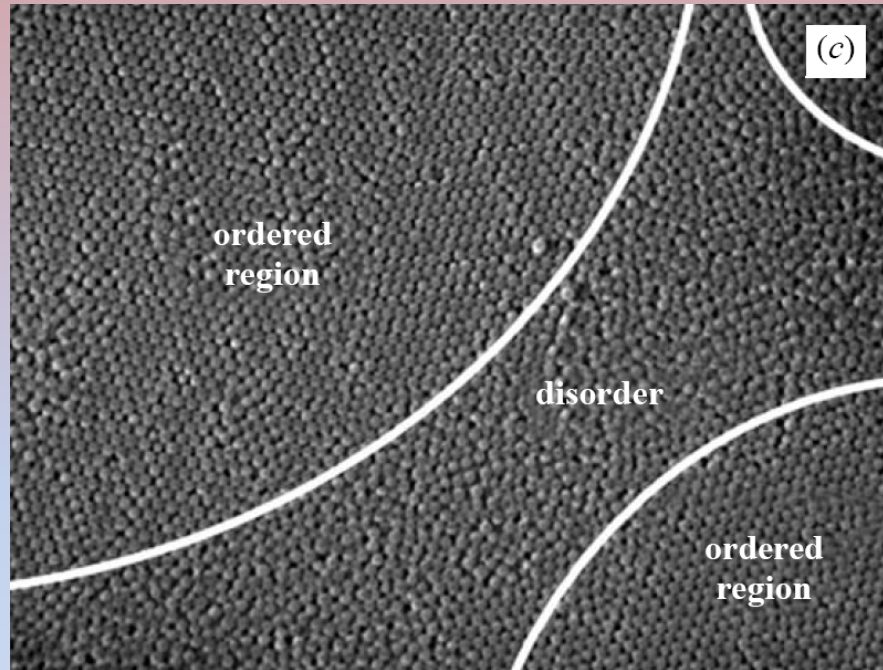


(111)



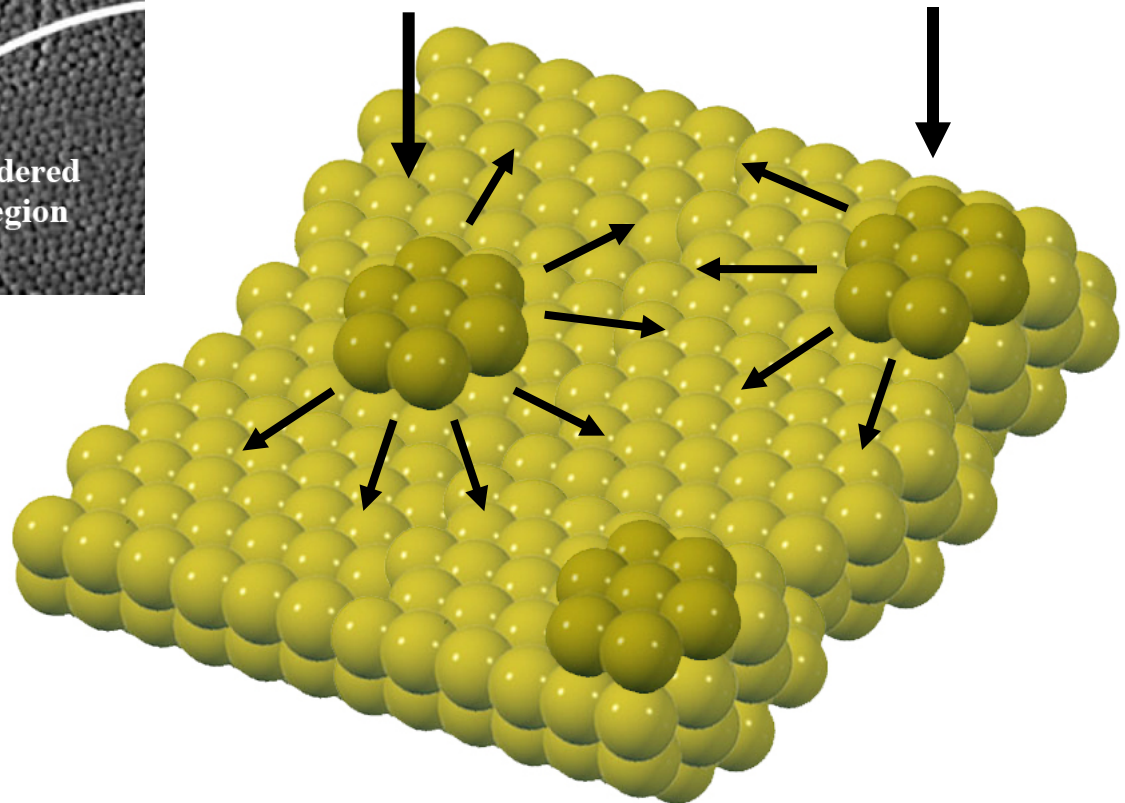


# Образование доменов



*Доменная структура*

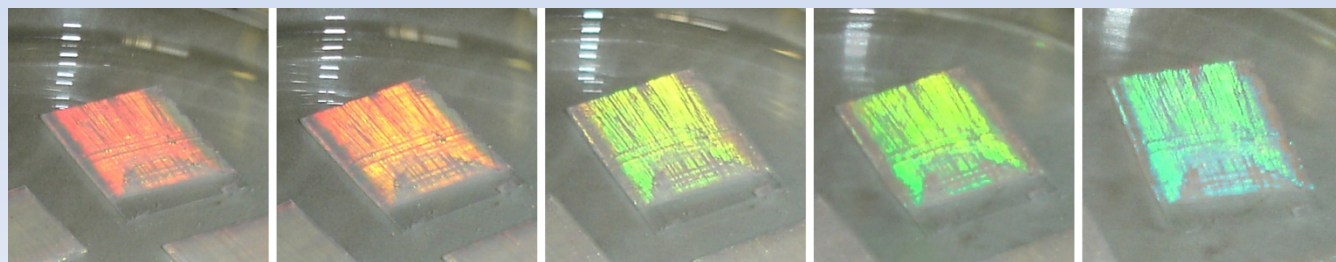
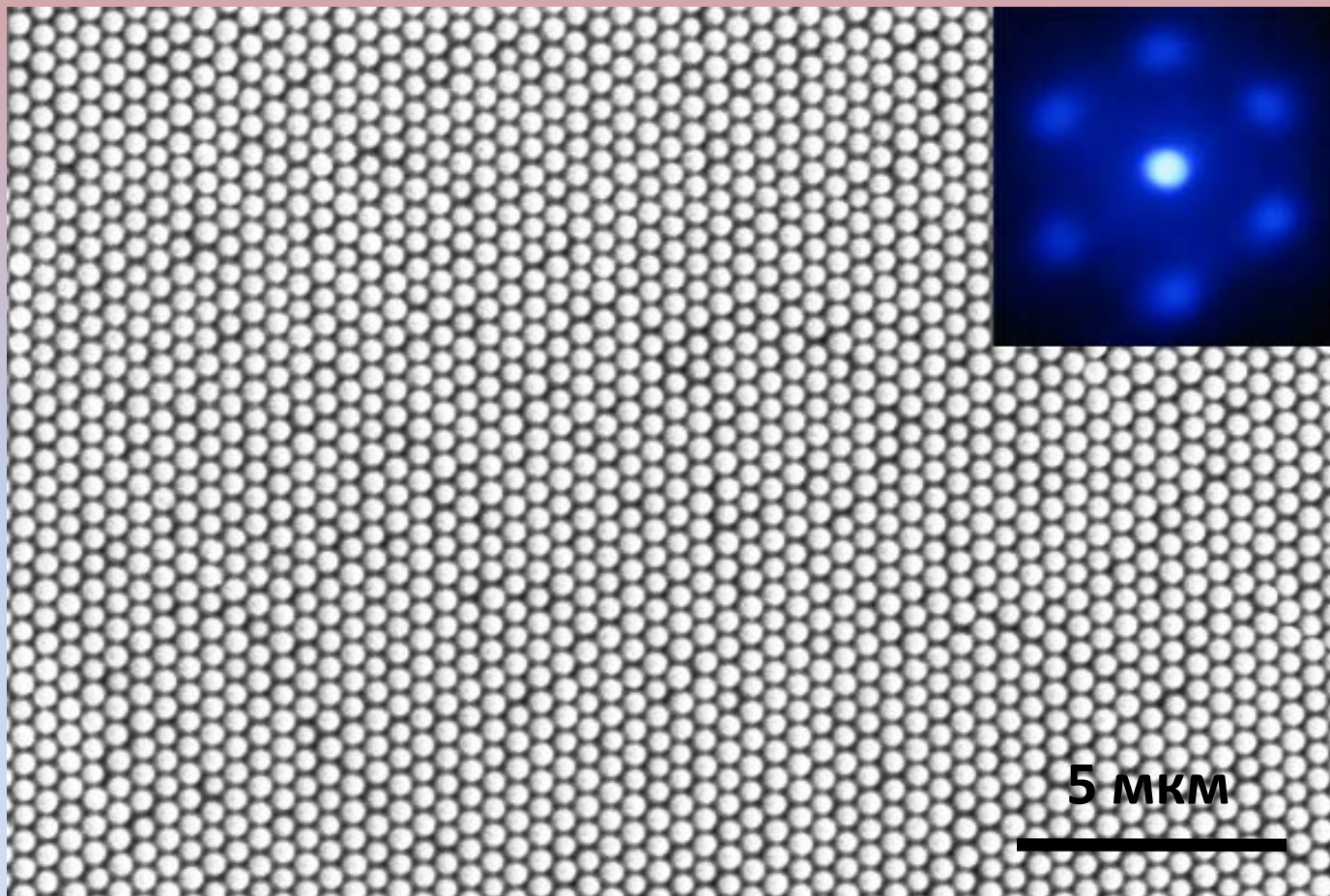
*Зародыши «кристаллизации»*



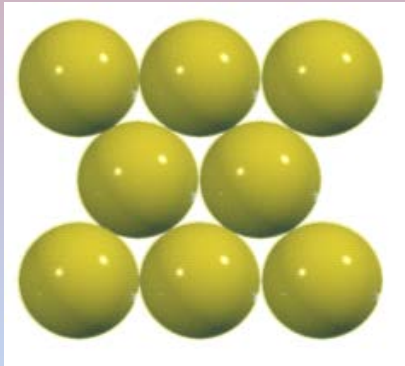
# Синтез коллоидных кристаллов



Вертикальное  
осаждение:

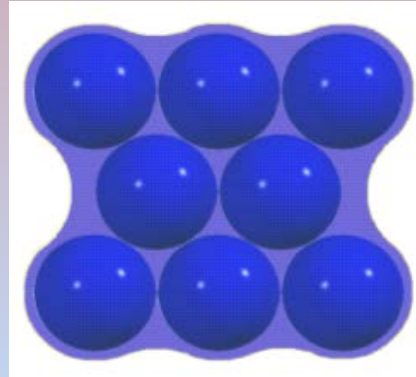


# Темплатные методы синтеза инвертированных опалов



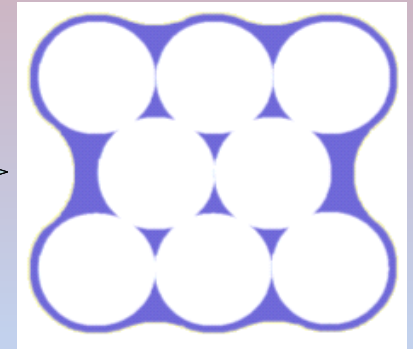
(A)

1 →



(Б)

2 →

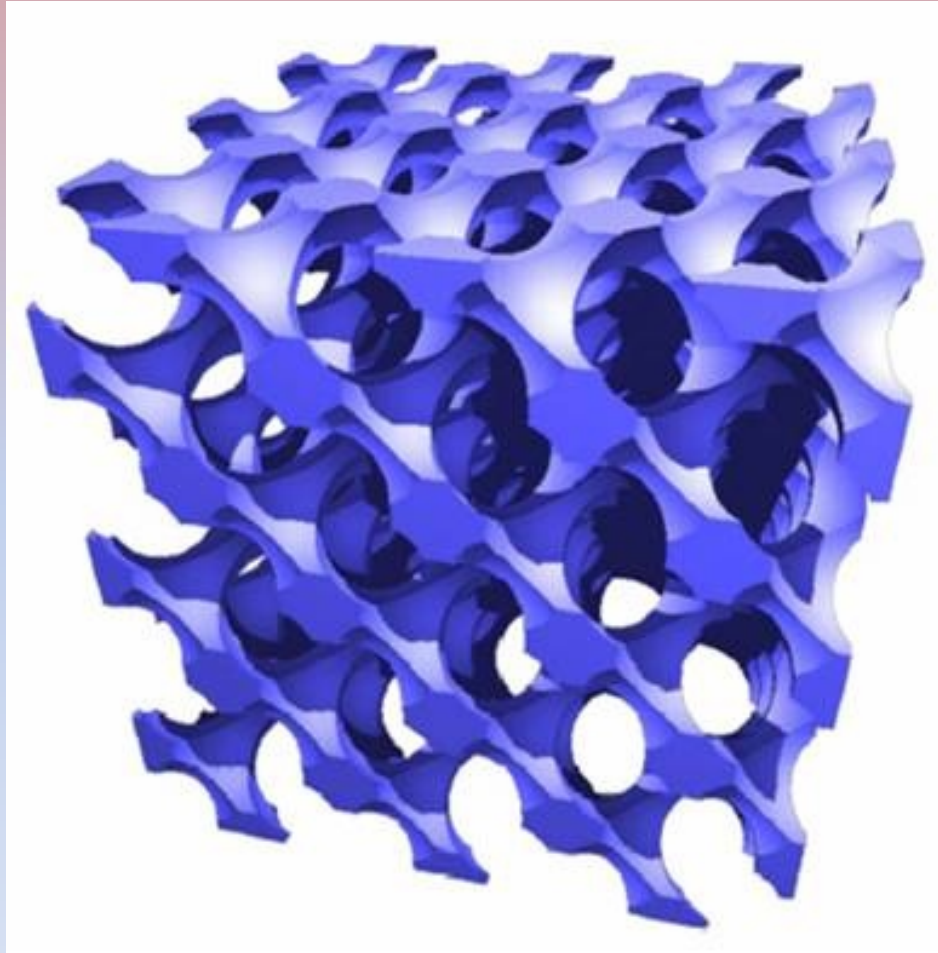


(B)

**Схема темплатного синтеза инвертированных опалов.**

(A) – синтез темплата, (Б) – заполнение пустот прекурсором,  
(B) – удаление темплата.

# Темплатные методы синтеза инвертированных опалов



**Структура инвертированного опала (компьютерное моделирование).**

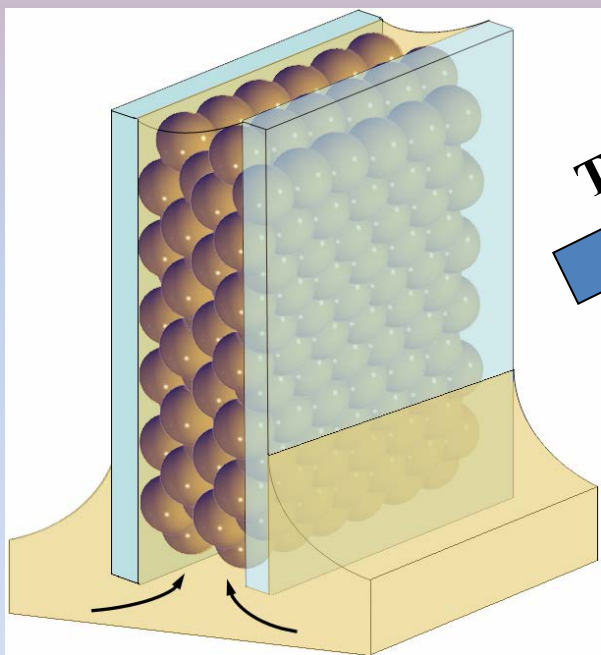
# Темплатные методы синтеза инвертированных опалов



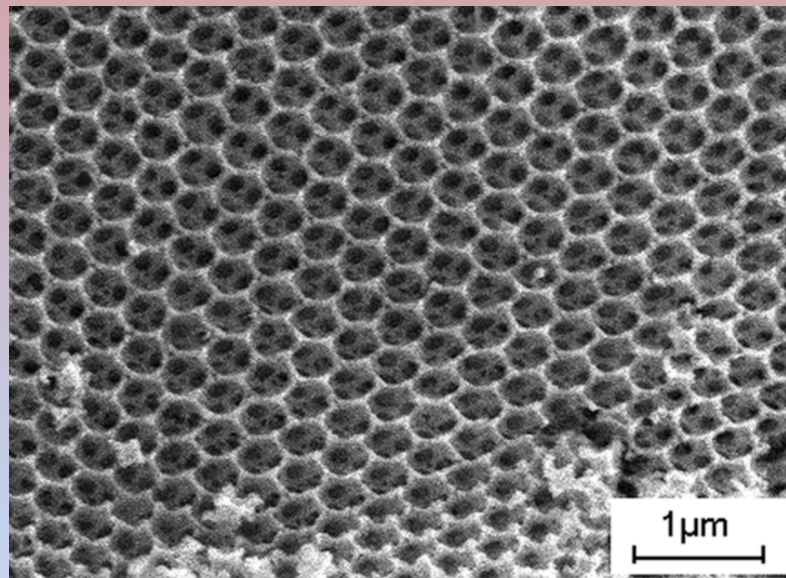
## Условия синтеза оксидных инвертированных опалов

Состав инвертированного опала	Состав раствора прекурсора	Температура и продолжительность отжига
$\text{SiO}_2$	6 мл $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 4 мл EtOH, 3 мл $\text{H}_2\text{O}$ , 1 мл HCl	550 °C, 10 ч
$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ – гептан (1:1)	400-600 °C, 10 ч
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Насыщенный водно-спиртовой (1:1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	300-600 °C, 10 ч
ZnO	Насыщенный водно-спиртовой (1:1) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	300-600 °C, 10 ч
$\text{WO}_3$	Золь $\text{WO}_3$ в этиловом спирте, синтез	400-600 °C, 10 ч
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	Насыщенный водно-спиртовой (1:1) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	300-600 °C, 10 ч
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Насыщенный водно-спиртовой (1:1) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	300-600 °C, 10 ч
MgO	Насыщенный водно-спиртовой (1:1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	300-600 °C, 10 ч

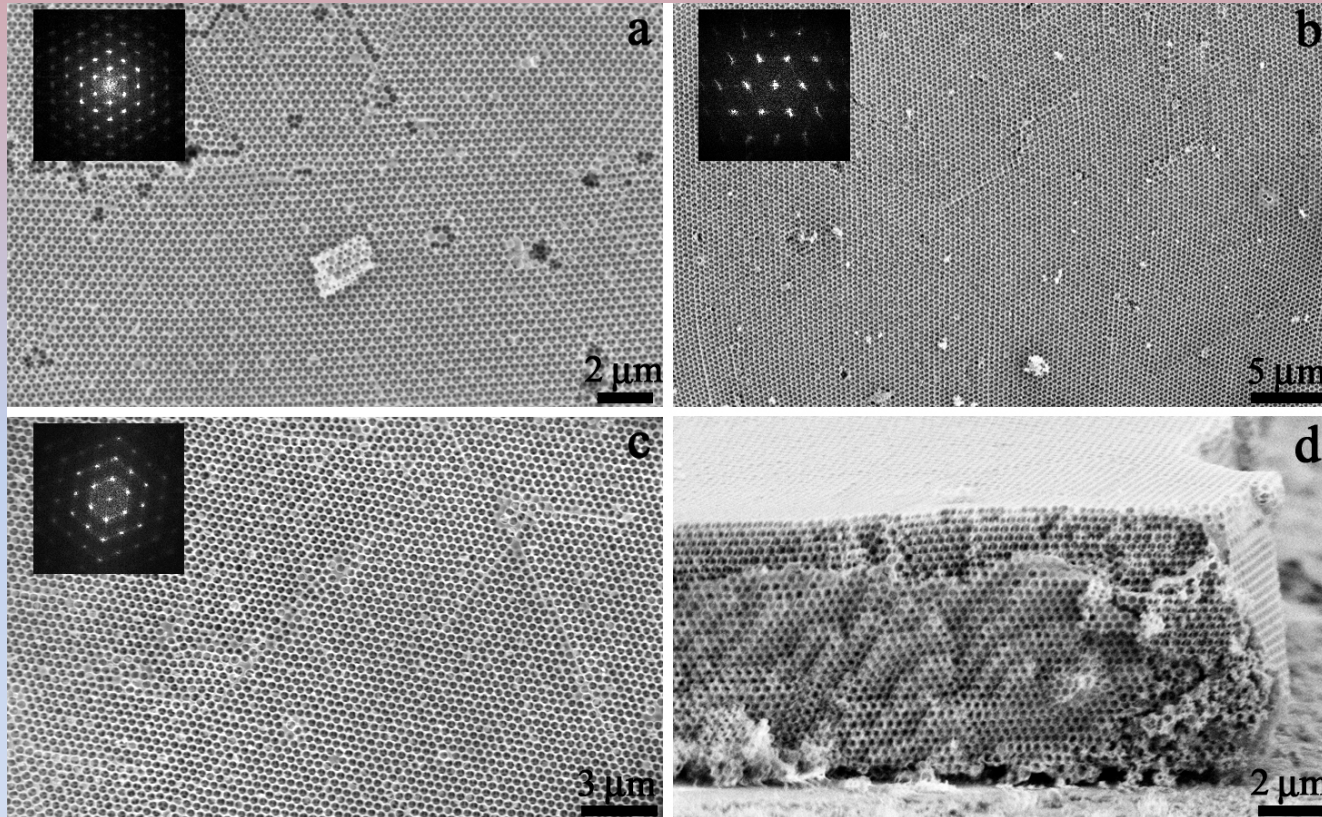
# Инвертированный опал из $\text{TiO}_2$



$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$   
500 °C, 1ч



# Темплатные методы синтеза инвертированных опалов

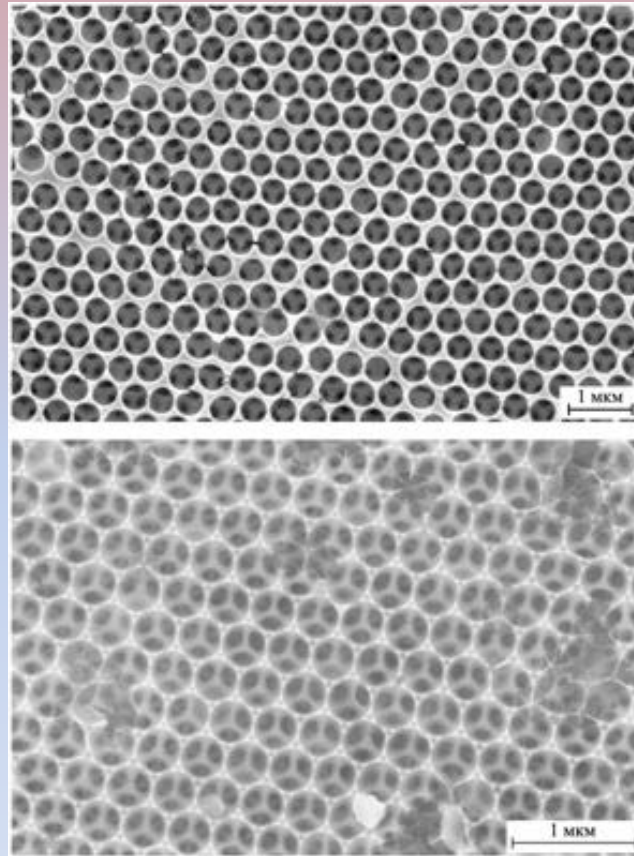


Электронно-микроскопические изображения инвертированных опалов на основе (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{TiO}_2$  и (c)  $\text{SiO}_2$ .

На вставках показаны Фурье-образы изображений.

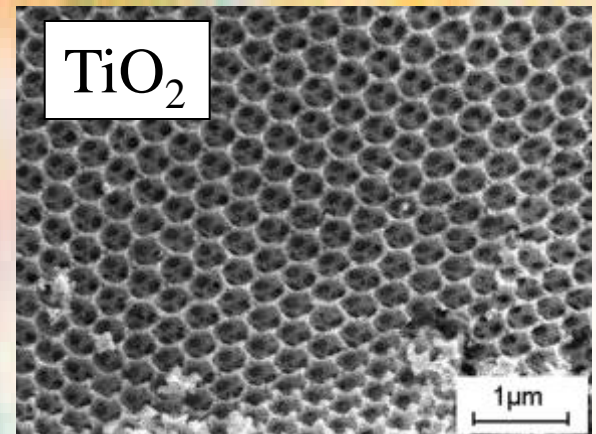
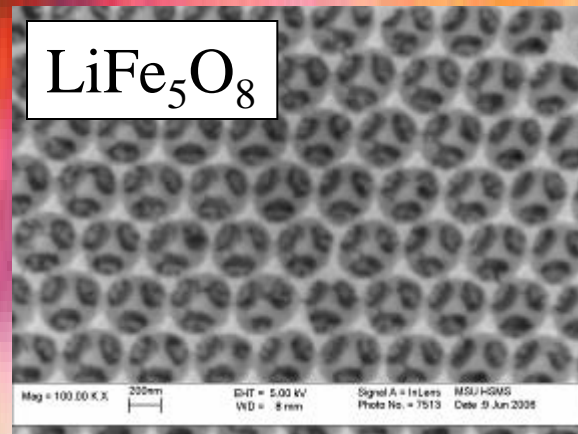
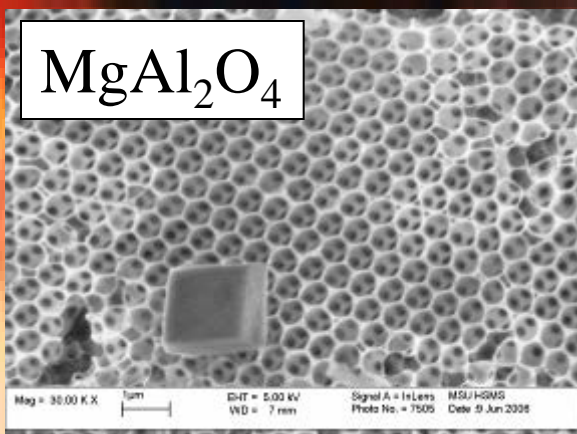
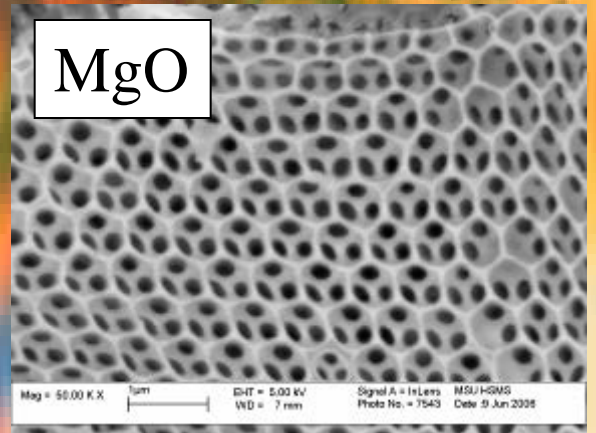
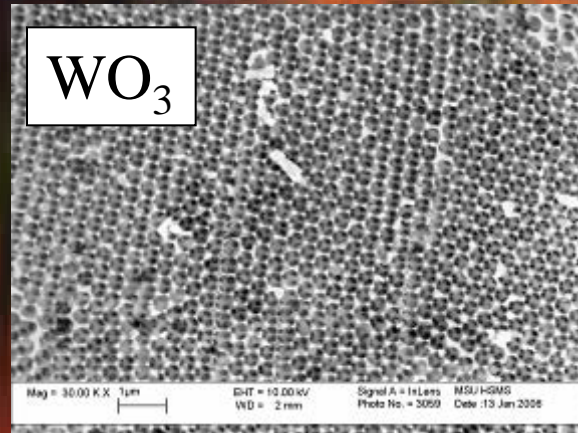
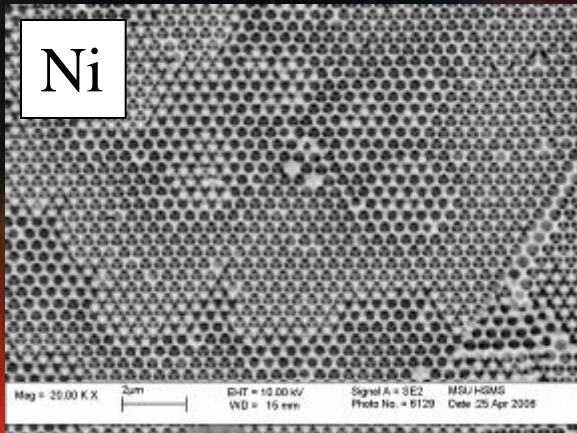
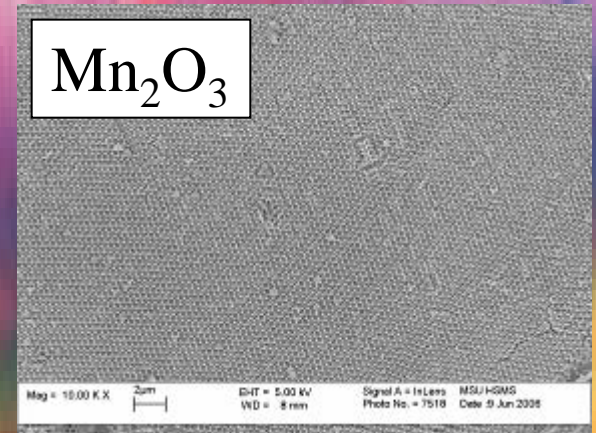
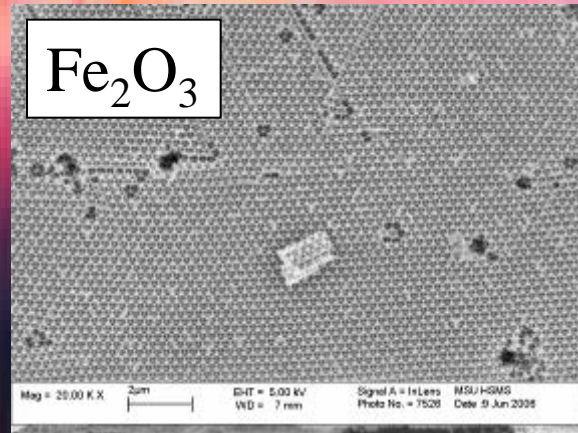
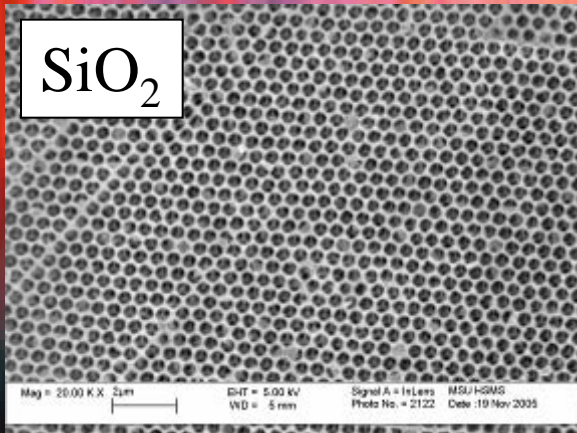
(d) Изображение скола инвертированного опала на основе  $\text{TiO}_2$  (A.S. Sinitskii et al., *Europhysics Letters*, **89** (2010) 14002).

# Темплатные методы синтеза инвертированных опалов



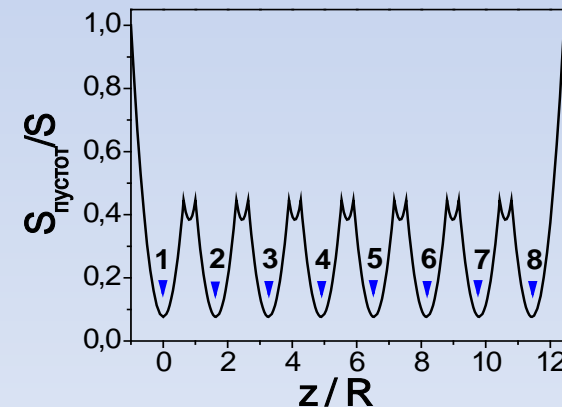
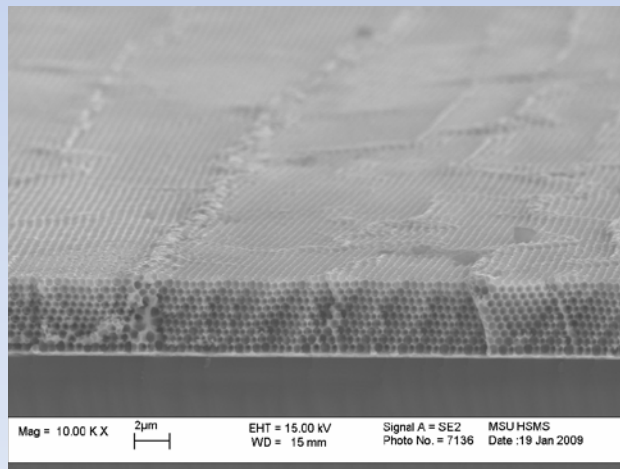
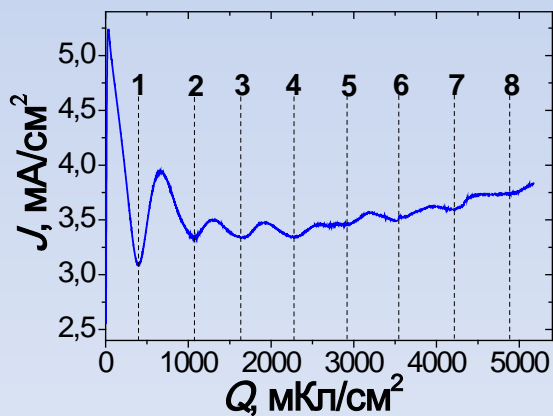
**Электронно-микроскопические изображения инвертированных опалов на основе ZnO (сверху), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (снизу).**



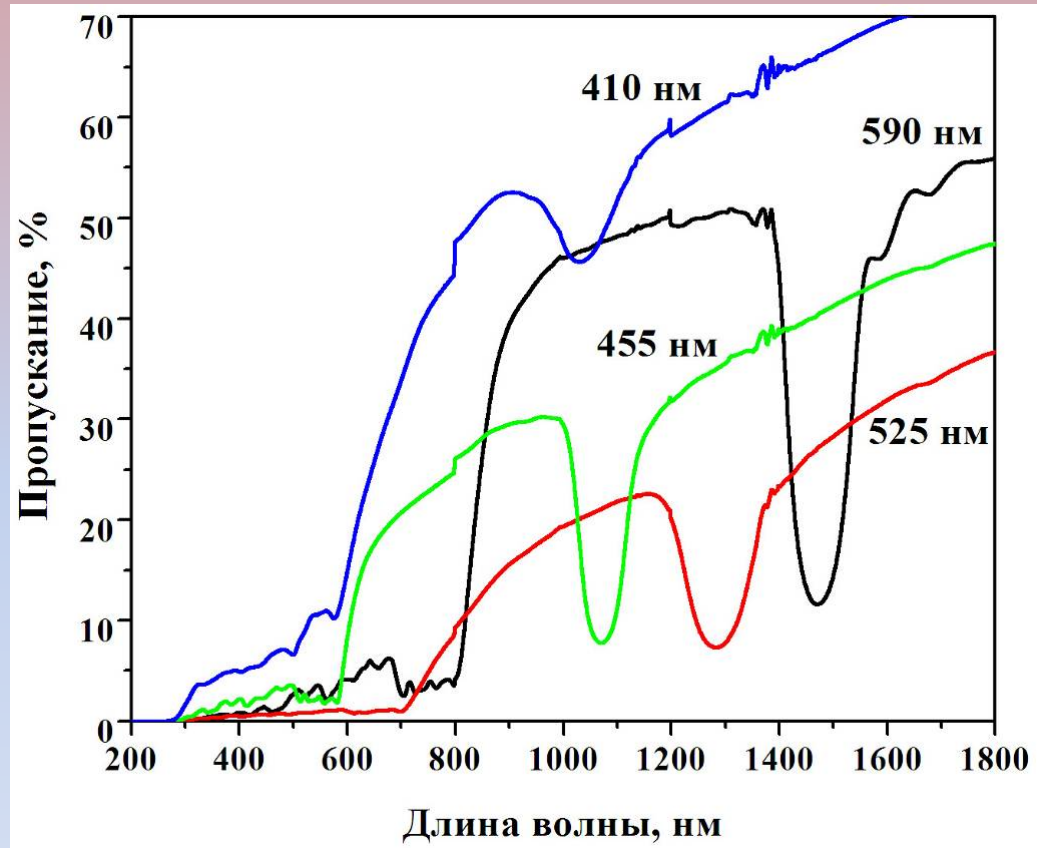


# Электроосаждение металлических фотонных кристаллов

Осаждаемый металл	Состав электролита	Потенциал осаждения, В
Ni	0,6 M NiSO <sub>4</sub> , 0,1 M NiCl <sub>2</sub> , 0,3 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 3,5 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,9
Co	0,2 M CoSO <sub>4</sub> , 0,3 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 3,5 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,9
Pd	0,05 M PdCl <sub>2</sub> , 0,5 M HCl, 3,5 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,1

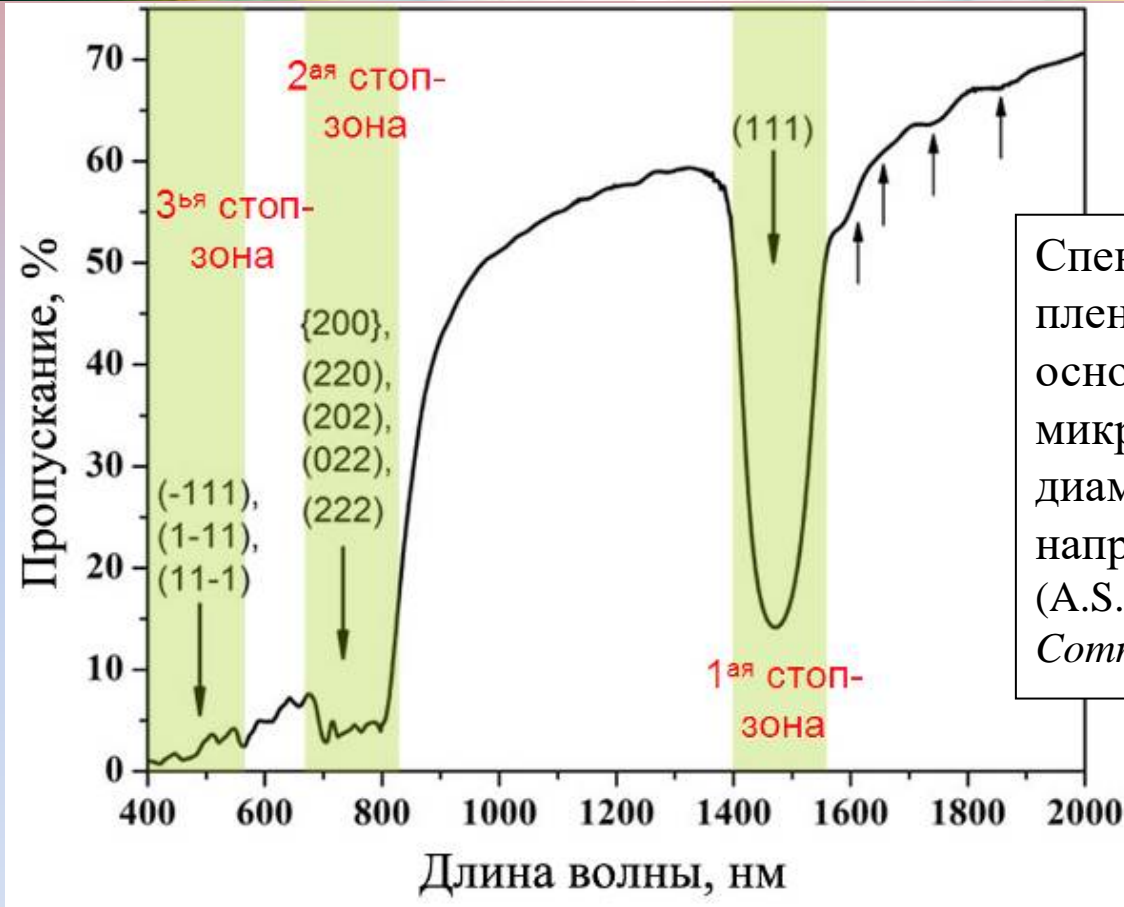


# Оптические свойства опалов



**Спектры пропускания пленочных коллоидных кристаллов на основе полистирольных микросфер со средним диаметром 590, 525, 455 и 410 нм (нормальное направление).**

# Оптические свойства опалов

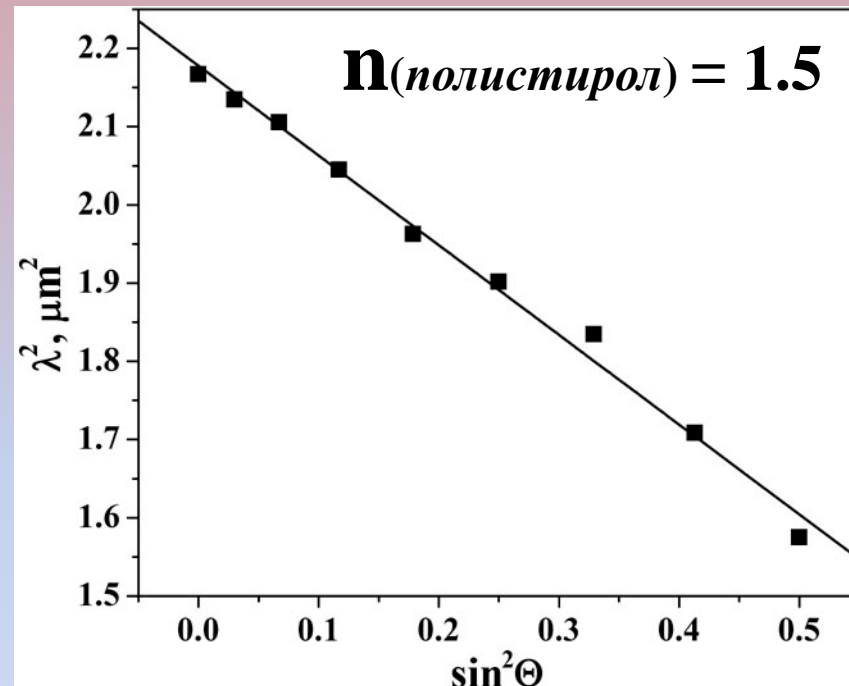
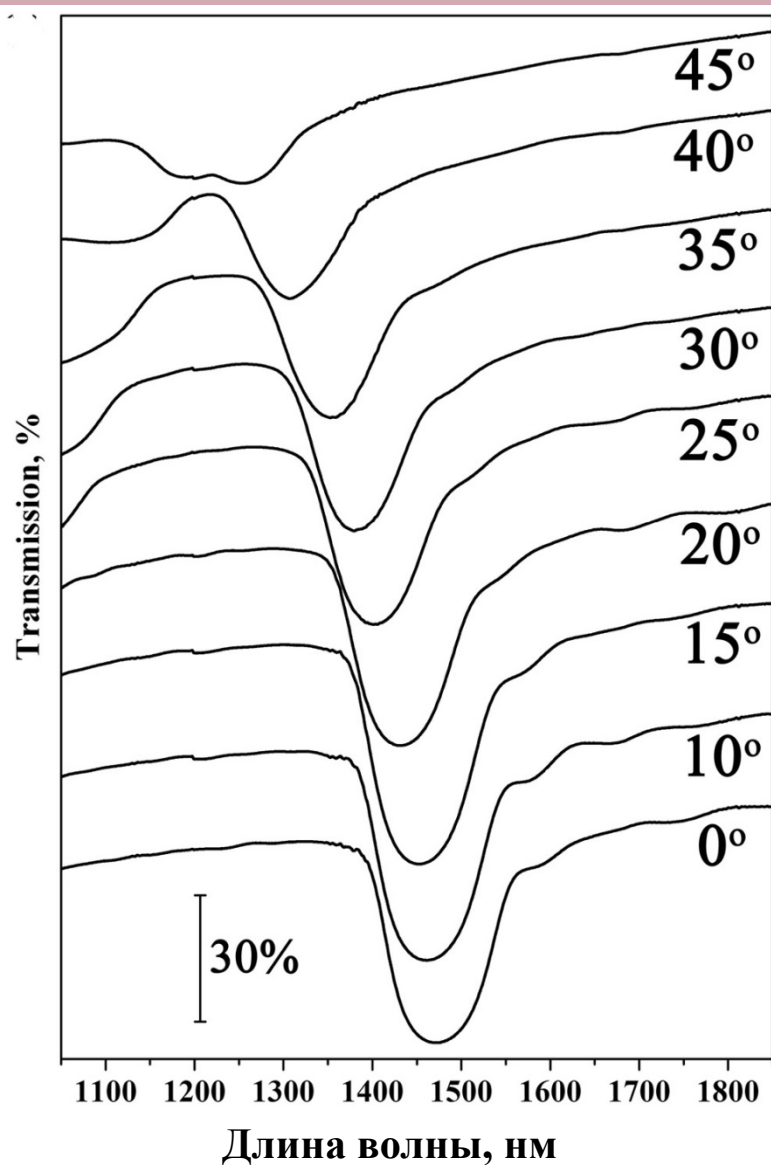


Спектр пропускания пленочного опала на основе полистирольных микросфер со средним диаметром 590 нм в направлении  $\langle 111 \rangle$  (A.S. Sinitskii et al., *Mend. Commun.*, **17** (2007) 4).

Положение стоп-зоны:

$$\lambda = \frac{2D}{m} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \Theta} \quad , \quad \text{где } n = [n_{PS}^2(\lambda) \cdot f_{PS} + n_{air}^2 \cdot (1 - f_{PS})]^{\frac{1}{2}}, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

# Оптические свойства опалов

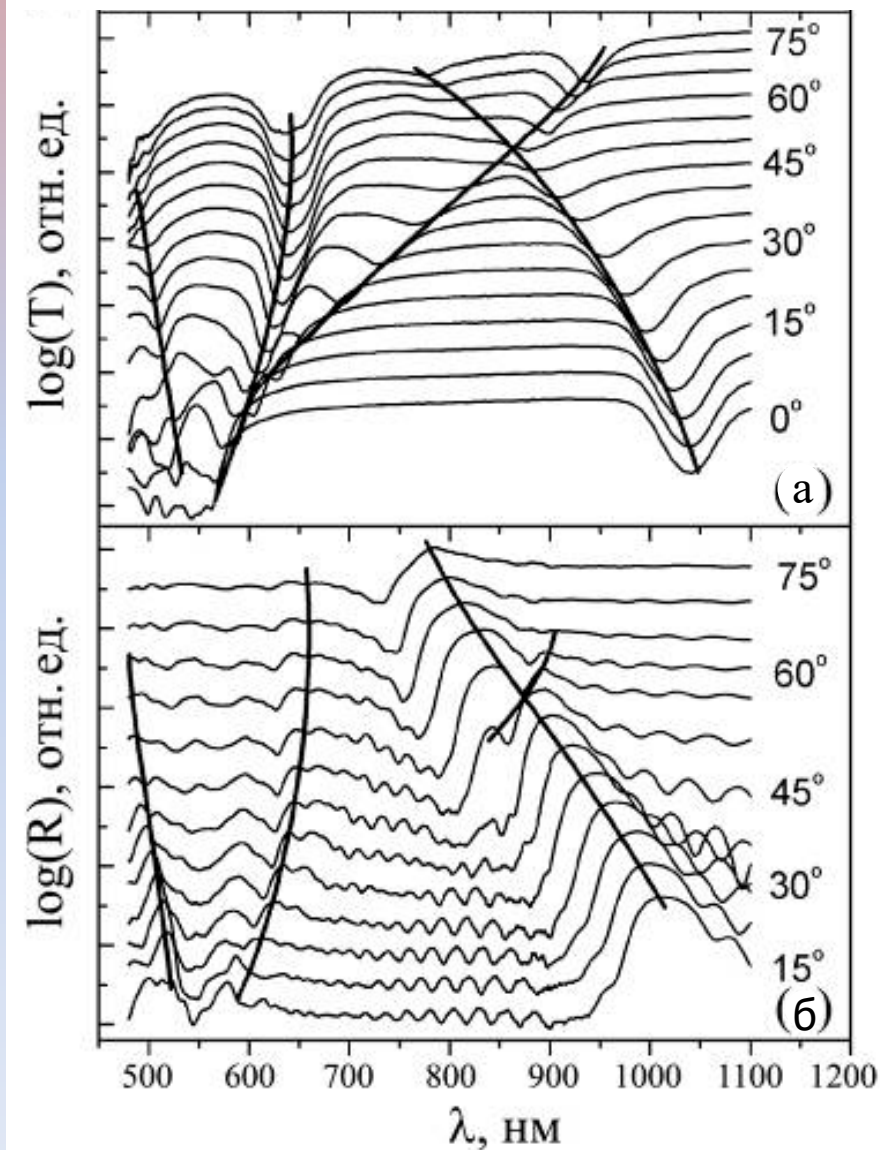


Модифицированный закон Вульфа-Брэгга

$$\lambda = \frac{2D}{m} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \Theta}$$

где  $n = [n_{PS}^2(\lambda) \cdot f_{PS} + n_{air}^2 \cdot (1 - f_{PS})]^{1/2}$

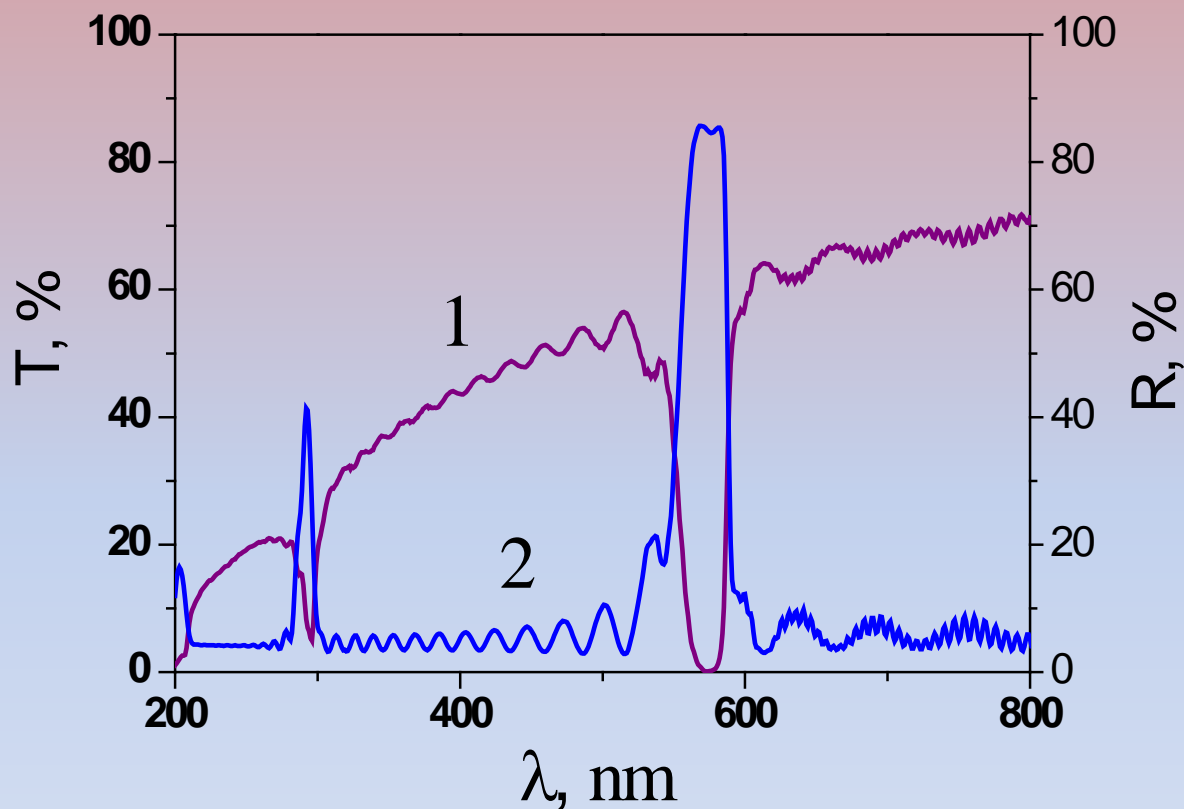
# Оптические свойства опалов



**Движение стоп-зон в зависимости от угла наблюдения по отношению к нормали в спектрах пропускания (а) и отражения (б) пленки опала из полистирола (диаметр микрочастиц 410 нм).**

A.S. Sinitskii et al., *Mend. Commun.*, **17** (2007) 4.

# 1D-фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия



**1** – спектр пропускания в нормальном направлении;  
**2** – спектр отражения под углом  $8^\circ$  от лицевой стороны образца.

В.С. Горелик, С.О. Климонский, В.В. Филатов, К.С. Напольский.  
*Оптика и спектроскопия* **120** (2016) 562.