

*На правах рукописи*



**Цветков Александр Витальевич**

**СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
РЕГУЛЯРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ ЦЕОЛИТОВ И  
МЕТАЛЛОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Псков 2023

Работа выполнена на кафедре физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Псковский государственный университет» (ПсковГУ).

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Соловьев Владимир Гаевич**

**Официальные  
оппоненты:** **Набережнов Александр Алексеевич,**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГБУН Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник  
отделения физики диэлектриков и  
полупроводников

**Старовойтов Антон Андреевич,**  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
университет ИТМО», старший научный сотрудник  
Международного научно-образовательного центра  
физики наноструктур

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
университет»

Защита состоится 24 ноября 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** С научной точки зрения актуальность темы диссертации обусловлена тем, что в современной физике конденсированного состояния большое внимание уделяется созданию и исследованию новых материалов с заданными свойствами. Один из путей решения данной проблемы связан с использованием наноструктур – систем малых частиц с размерами 1–100 нм. Уникальные физические свойства таких наночастиц, отсутствующие в макроскопических телах, представляют как научный, так и прикладной интерес.

Одним из способов получения наноструктур является метод диспергирования различных веществ в регулярных системах полостей и каналов пористых диэлектрических матриц (опалов, цеолитов, и др.), предложенный и разработанный профессором Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе В.Н. Богомоловым ещё в 70-е годы XX века.

Использование цеолитов и опалов для создания систем пониженной размерности имеет ряд преимуществ перед традиционными методами. Поры представляют собой элементы упорядоченных структур цеолитов и опалов, и на их долю в зависимости от типа цеолита или опала приходится 10–59 % от общего объёма матрицы. В этих полостях и соединяющих их каналах различными способами могут быть диспергированы исследуемые вещества. Малые размеры, высокая концентрация пор, их идентичность позволяют получать ансамбли одинаковых по размеру упорядоченно расположенных наночастиц. Данные факторы делают материалы на основе пористых диэлектрических матриц крайне интересными объектами исследования. Однако зависимость физических свойств матричных композитов от методов их приготовления и типа используемой матрицы недостаточно изучена.

На основе синтетических опаловых матриц, построенных из одинаковых субмикронных сфер и обладающих пространственной периодичностью, могут быть сконструированы также важнейшие объекты фундаментальных исследований в области современной фотоники – плазмон-фотонные гетерокристаллы. Они представляют собой различные комбинации слоёв фотонных кристаллов (ФК), находящихся в контакте с тонкими металлическими пленками. В таких гибридных металлодиэлектрических системах происходит перенос энергии вдоль границы металл - диэлектрик поверхностными плазмон-поляритонами, что позволяет существенно расширить функциональные возможности управления потоками электромагнитного (ЭМ) излучения. Практическая реализация подобных структур возможна, если морфология поверхности связного металлического покрытия отвечает решётке исходного ФК.

**Целью данной работы** являлось получение новых нанокомпозитов на основе пористых диэлектрических матриц (цеолитов, опалов, асбестов, пористого оксида алюминия) и установление влияния типов матриц, условий диспергирования вещества-гостя, а также последовательности расположения

слоев в гибридных металлодиэлектрических системах на оптические и электрические свойства нанокomпозиционных материалов.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

1. Изготовление новых нанокomпозиционных материалов на основе цеолитов, опалов и других пористых матриц путем диспергирования различных веществ (полупроводников – например, йода; металлов – например, серебра) в исходной матрице.
2. Определение электрических и оптических характеристик полученных матричных нанокomпозиционных материалов.
3. Установление закономерностей распространения электромагнитного излучения в фотонных и гибридных металлодиэлектрических плазмон-фотонных кристаллах на основе опалов.

**Научная новизна работы** заключается в развитии методов создания и модификации матричных нанокomпозиционных материалов. Электрическими и оптическими методами определены физические характеристики матричных композиционных материалов, полученных диспергированием различных веществ (полупроводников, металлов и полуметаллов) в системах полостей и каналов цеолитов (I/NaA, M–Bi), асбестов (I/асбест) и опалов (Ag / опал, Sn / опал), синтезом иодида меди в матрице пористого оксида алюминия.

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

**Практическая значимость результатов работы.** В диссертации показано, что оптические свойства нанокomпозитов Ag / опал, Sn / опал существенно зависят от условий введения (температуры, напряженности электрического поля, длительности процесса электротермодиффузии) вещества-гостя (металла) в матрицу опала. Последовательность слоёв в многослойной металлодиэлектрической гетероструктуре также существенно влияет на её оптические характеристики. Этот результат имеет практическое значение для развития технологии приготовления гибридных плазмон-фотонных гетерокристаллов, позволяющих расширить функциональные возможности фотонных кристаллов.

**Методы исследования.** Основные используемые методы: атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод оптической спектроскопии пропускания и отражения с угловым разрешением,

метод спектральной эллипсомерии, метод электротермодиффузии, измерение электрических характеристик образцов (в том числе – микрокристаллов) на постоянном и переменном токе.

**Достоверность проведенных исследований.** Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов обеспечивались комплексным характером исследования, корректностью использованных экспериментальных методик и воспроизводимостью результатов измерений, применением современных методов математической обработки экспериментальных данных на ЭВМ, сопоставлением с литературными данными по проблеме исследования, опорой на современные физические представления, соответствием экспериментальных результатов модельным представлениям.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов работы подтверждаются также согласованностью результатов теоретических и экспериментальных исследований, выполненных с применением современных взаимодополняющих методов исследования на экспериментальной базе ряда вузов и научных организаций ПсковГУ (г. Псков), РГПУ имени А.И. Герцена (г. Санкт-Петербург), Военной академии связи имени Маршала Советского Союза С.М. Будённого (г. Санкт-Петербург), Центра микроскопии им. Гунта Либерта Даугавпилсского университета (Латвия), университета Эрланген-Нюрнберг (Германия).

**Личный вклад автора** состоит в выполнении основной экспериментальной части работы, анализе и математической обработке результатов экспериментов. Все основные результаты и выводы диссертации, отраженные в публикациях, принадлежат автору.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Структурный переход в подсистеме наночастиц йода наблюдается не только при его диспергировании в квазиодномерных каналах цеолитоподобной матрицы AFI, но и при заполнении наночастицами йода квазиодномерных каналов асбеста и трехмерной системы каналов цеолита NaA.
2. Оптические свойства новых образцов нанокomпозиционных материалов Ag / опал, Sn / опал, полученных методом электротермодиффузии, определяются условиями введения вещества-гостя (металла) в матрицу опала.
3. Условия получения матрицы пористого оксида алюминия определяют знак коэффициента Зеебека наноструктурированного иодида меди в используемой пористой матрице.
4. Аномалии пропускания и поглощения света в гибридных металлodieлектрических плазмон-фотонных гетероструктурах на основе опалов вызваны возникновением поверхностных плазмон-поляритонов.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на Первой Российской научной конференции «Радиофизика, фотоника и исследование

свойств вещества» (г. Омск, 2020 г.); 49 Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов (г. Витебск, Беларусь, 2016 г.); на IX, XI и XII Международных конференциях по фотонике и информационной оптике (г. Москва, 2020, 2022, 2023 гг.), на Международных молодежных конференциях «Физика.СПб» (г. Санкт-Петербург, 2016, 2022 гг.), на IV и V Международных молодежных школах-семинарах «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (г. Петрозаводск, Карелия, 2017, 2021 гг.); на 11 Международной научно-практической конференции "Environment. Technology. Resources" (г. Резекне, Латвия, 2017 г.), на VI Международной Азиатской школе-конференции "Physics and Technology of Nanostructured Materials" (г. Владивосток, 2022 г.), на научных конференциях студентов и аспирантов ПсковГУ (г. Псков, 2021, 2022 гг.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 статей, в том числе – 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ / индексируемых в международных базах данных. Исследования проводились при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-32-90003 «Экспериментальное исследование влияния типов пористых матриц и условий их заполнения наночастицами йода и серебра на электрические и оптические свойства нанокompозитов»).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, библиографического списка, включающего 98 литературных источников. Материал изложен на 124 страницах, иллюстрирован 74 рисунками, 2 таблицами.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, отмечена практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

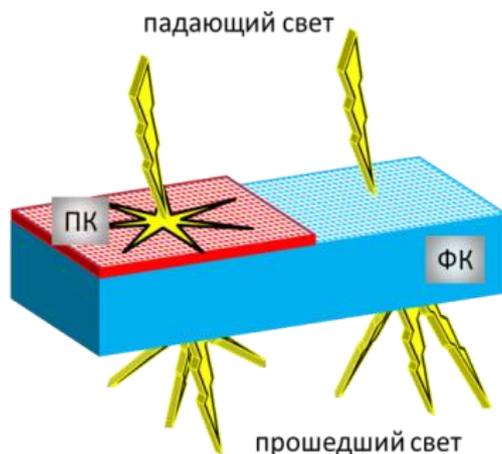
**В первой главе** проведен обзор литературы.

**В разделе 1.1.** проведен анализ методов получения наноструктур, описан метод, предложенный В.Н. Богомоловым [1, 2] и G.D. Stucky [3], который позволяет внедрять различные вещества в полости и каналы регулярных пористых диэлектрических матриц (цеолитов, опалов, асбестов и др.) и дает возможность получать ансамбли идентичных, упорядоченно расположенных наночастиц с высокой концентрацией (до  $5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ ) и ультрамалыми размерами (до 1 нм), и проводить экспериментальные исследования физических свойств матричных нанокompозиционных материалов.

**В разделе 1.2.** рассмотрено понятие фотонного кристалла (ФК), структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях [4–6]. Подобные кристаллы в общем случае представляют собой периодические или квазипериодические ансамбли наночастиц, обладающие развитой системой фотонных

энергетических зон, в которых запрещено существование электромагнитного (ЭМ) излучения с длинами волн, соизмеримыми с периодом структуры.

В разделе 1.3. рассмотрены поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) в металлодиэлектрических системах [7]. Распространение ППП представляет интерес для создания приборов различных типов. Использование плазмон-фотонных гетерокристаллов (ПФГК) позволяют расширить функциональные возможности систем по сравнению с обычными ФК (рис. 1) за счет переноса возбуждения вдоль границы металл - диэлектрик поверхностными плазмон-поляритонами [8].



**Рис. 1.** Управление потоками электромагнитного излучения с помощью обычного фотонного и плазмон-фотонного кристаллов (ФК и ПК соответственно) [8].

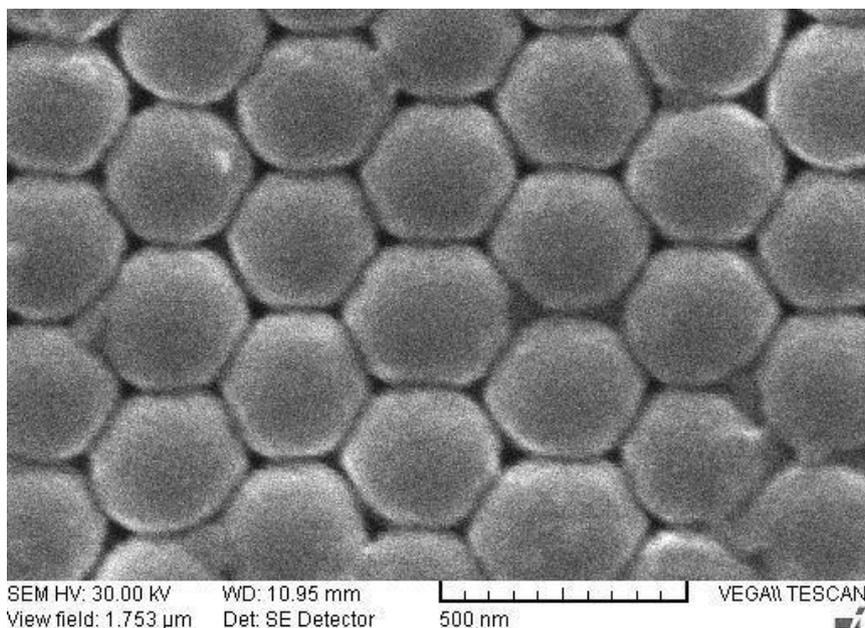
**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования.

В разделе 2.1. описана кристаллическая структура цеолитов, образованная тетраэдрами  $TO_4$  ( $T=Si, Al$ ), объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами. В них обычно находятся молекулы воды и катионы металлов I и II групп периодической системы, компенсирующие отрицательный заряд тетраэдрических групп  $AlO_4$ . В этих полостях и каналах с минимальными размерами  $\sim 1$  нм при создании матричного нанокomпозиционного материала формируются наночастицы вещества-гостя [9, 10].

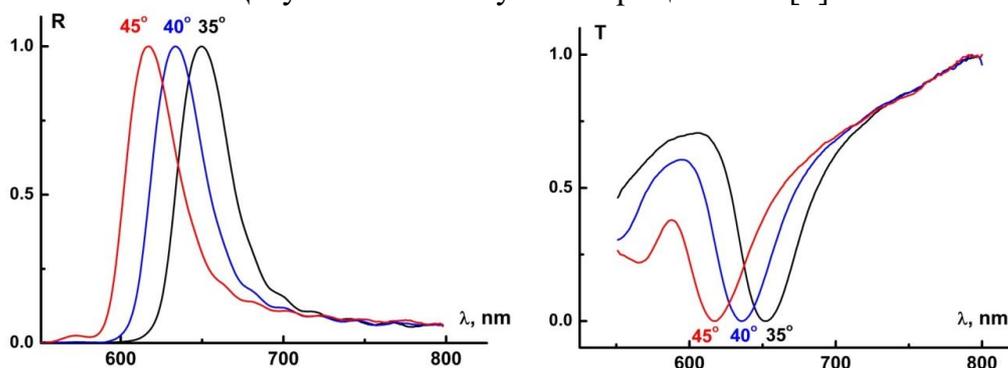
В разделах 2.2. – 2.5. описаны структуры цеолитов типов A, X и M (морденита), а также структура цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI и хризотил-асбестов. Компенсация электрического заряда в цеолитоподобных алюмофосфатах типа AFI осуществляется за счёт равного количества тетраэдров  $AlO_4$  и  $PO_4$  так, что полости и каналы свободны от дополнительных катионов металла, что облегчает введение в эти матрицы вещества-гостя. Хризотил-асбест представляет собой гидросиликат магнезия, содержащий трубки с внутренним диаметром около 5 нм, что на порядок превосходит диаметр квазиодномерных каналов матрицы AFI.

В разделе 2.6. описана структура пористого оксида алюминия (ПОА), который был получен в работе [11] с помощью специальной электрохимической обработки оксида алюминия.

В разделе 2.7. рассмотрена структура опалов. Природный опал (водосодержащий коллоидный гидроксид кремния) представляет собой минерал с химической формулой  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Упорядоченная ГЦК структура синтетических опалов (рис. 2) образована плотно упакованными глобулами из оксида кремния или полиметилметакрилата (ПММА) с диаметрами порядка половины длины волны видимого света и способна играть роль трехмерной дифракционной решётки для ЭМ излучения этого спектрального диапазона.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение ГЦК упаковки глобул в матрице опала [6].

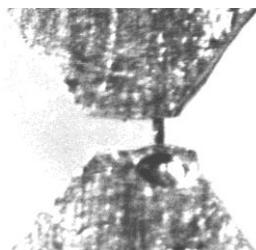


**Рис. 3.** Нормированные спектры отражения  $R(\lambda)$  и пропускания  $T(\lambda)$  ПММА плёнки опала при различных углах падения света на образец [6].

Ввиду брэгговской дифракции на этой решетке свет с определёнными длинами волн  $\lambda$  не проникает в опал, что приводит к образованию фотонных запрещенных зон и проявляется в виде максимумов в спектрах отражения и коррелирующих с ними минимумов в спектрах оптического пропускания образцов (рис. 3). Таким образом, опалы могут рассматриваться как фотонные кристаллы.

Таким образом, регулярные пористые диэлектрические матрицы на основе цеолитов, асбестов и опалов обладают большими возможностями в плане создания новых нанокompозитов с заданными свойствами.

В разделе 2.8. описана методика исследования электрических свойств цеолитов и нанокompозитов на их основе. При этом наряду со стандартными методами изучения электрических свойств образцов в виде прессованных таблеток, использование которых сопряжено со структурными нарушениями и необходимостью учёта электрических свойств границ между отдельными зёрнами поликристалла, применялись методы измерения электрофизических свойств монокристаллических образцов цеолитов [9, 10]. Эти экспериментальные методики дают возможность измерять ток, протекающий через микроскопические монокристаллы различных типов, в зависимости от времени и величины приложенного напряжения, а также фиксировать изменение электрических характеристик наноструктур на основе цеолитов при освещении и нагревании (в частности, измерять термо-э.д.с. импульсным методом [10]). Микрофотография одной из измерительных ячеек представлена на рис. 4.



**Рис 4.** Микрофотография монокристалла нанокompозиционного материала размером 150 мкм × 30 мкм, установленного между индиевыми электродами на кварцевой подложке.

В разделе 2.9. рассмотрена методика исследования структуры и оптических свойств пористых диэлектрических матриц и нанокompозитов на их основе. Структура этих образцов исследовалась в работе с использованием атомно-силовых (АСМ) и сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) VEGA // LMU Tescan (Центр микроскопии им. Гунта Либерта Даугавпилсского университета, Латвия) и ZEISS FIB-SEM GEMINI (университет Эрланген-Нюрнберг, Германия).

Оптические свойства ФК и ПФГК изучались методом брэгговской спектроскопии с угловым разрешением на экспериментальных установках, созданных на базе спектрометров Ocean Optics QE65000 и USB650 Red Tide. Эллипсометрические измерения проводились с помощью спектроэллипсометра «Эллипс-1891». Спектры диффузного отражения порошков цеолитов и нанокompозитов на их основе измерялись с помощью спектрофотометра СФ-16 с приставкой диффузного отражения ПДО-1. В качестве эталона применяли оксид магния. Оптическое поглощение образцов в относительных единицах рассчитывалось по спектрам диффузного отражения порошков  $R_d(\lambda)$  с помощью классической функции Гуревича-Кубелки-Мунка  $F(R_d) = (1 - R_d^2)/(2R_d)$  [6].

**В разделе 2.10.** описана методика получения нанокomпозиционных материалов на основе пористых диэлектрических матриц. Введение йода (полупроводника с дырочным типом проводимости) в пористые матрицы проводилось методом адсорбции в течение 11–12 ч при температурах 582 – 592 К и парциальном давлении паров йода от 3,5 до 3,6 атм. В результате были получены образцы нанокomпозитов I / NaA, I / KA, I / ПОА, I / асбест и I / опал, причем кристаллы I / A, в отличие от прозрачных в видимой области исходных цеолитных матриц, имели светло-коричневую окраску.

Наночастицы иодида меди в матрице ПОА были получены методом химического синтеза – путем встречной диффузии реагентов ( $\text{CuSO}_4$  и KI). При этом вещество-гость заполняет около 15% объема нанокomпозита CuI / ПОА.

Введение серебра в «массивные» опаловые матрицы осуществлялось методом электротермодиффузии, который давно применяется в физике твердого тела для введения металлов в различные диэлектрики (например, в ионные кристаллы). Во время первой серии экспериментов (опыт № 1) серебро вводилось в поры опаловой матрицы методом электротермодиффузии с серебряного анода в течение 2,5 ч при напряженности электрического поля 1,7 кВ/см и постоянной температуре 664 К; при этом сила тока через образец, закрепленный между серебряными прижимными электродами в специальном станке, увеличилась с течением времени в 500 раз (от 2,6 мкА до 1,3 мА), выйдя на насыщение. Во время второй серии экспериментов (опыт № 2) серебро вводилось в поры опаловой матрицы методом электротермодиффузии с серебряного анода в течение 4 ч при напряженности электрического поля 1,1 кВ/см и температуре 707 К; при этом сила тока через образец оставалась малой, и ее величина менялась незначительно (от 0,4 мкА до 2,6 мкА). Аналогичным методом был получен новый нанокomпозит Sn / опал.

**В разделе 2.11.** описаны методы получения слоистых металлодиэлектрических систем на основе опалов. В процессе получения плёнок осуществлялся перенос монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) из суспензии на подложку с возможностью их последующей самоорганизации.

Слоистые металлодиэлектрические системы были получены [6] нанесением пленок металла (серебра) и диэлектрика (оксида кремния) методом магнетронного распыления с помощью установки ATC ORION SERIES SPUTTERING SYSTEM на стеклянную подложку или выращенный на ней монослой (ML) опаловых глобул из ПММА.

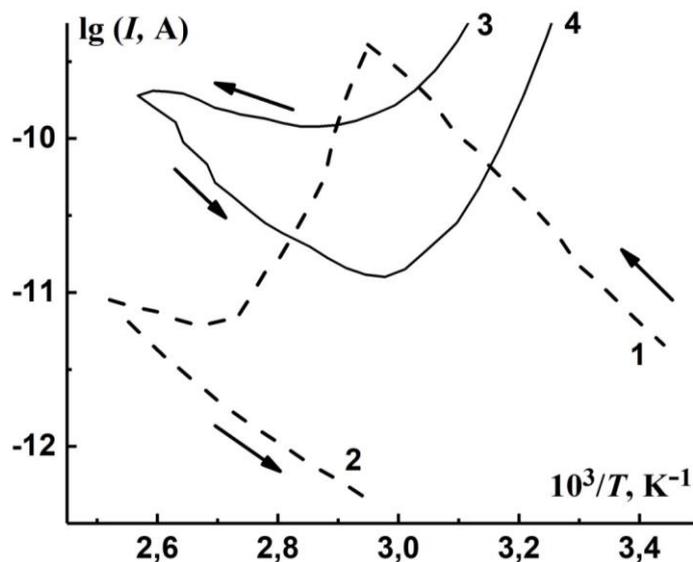
**В третьей главе** описаны электрические и оптические свойства матричных нанокomпозитов на основе цеолитов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия.

**В разделе 3.1.** представлены результаты исследования электрических свойств матричных нанокomпозитов на основе цеолитов, асбестов и пористого оксида алюминия.

Ранее было установлено [12], что в системе I / AFI при температуре 343 К наблюдается структурный переход, связанный с распадом квазиодномерных

йодных цепочек на отдельные молекулы  $I_2$ , что приводит к уменьшению проводимости. В разделе 3.1 показано, что подобный структурный переход наблюдается и в нанокompозите  $I/NaA$ , но в заполненной наночастицами йода трехмерной системе каналов цеолита  $NaA$  (как и в нерегулярных широких каналах ПОА) этот эффект проявляется не столь ярко, как в упорядоченной системе узких квазиодномерных параллельных каналов алюмофосфата типа  $AFI$ .

Температурная зависимость проводимости образцов  $I/асбест$  (рис. 5) существенно отличается от соответствующей зависимости для образцов  $I/AFI$ . В первом случае с возрастанием температуры проводимость сначала уменьшается, а при достижении температуры  $\sim 343\text{--}353\text{ K}$  начинает увеличиваться; при охлаждении характер процесса повторяется. При повторном нагревании и охлаждении минимум силы тока смещается в низкотемпературную область, по-видимому, вследствие выхода йода из каналов асбеста. Различный характер температурных зависимостей проводимости образцов  $I/AFI$  и  $I/асбест$  может быть связан с тем, что в узком канале матрицы  $AFI$  йод образует лишь одну квазиодномерную цепочку. В широком канале матрицы хризотил-асбеста образуется множество квазиодномерных цепочек йода. С ростом температуры образца  $I/асбест$  тепловые колебания йодных цепочек создают дополнительные препятствия движению электронов проводимости по цепочкам, что приводит к снижению проводимости. В нанокompозите  $I/асбест$  в каждом канале молекулы йода окружены множеством соседей, поэтому распад цепочек не приводит к разрыву электрической цепи (как в нанокompозите  $I/AFI$ ), а лишь к изменению путей протекания тока. Как показывает эксперимент (рис. 5, кривые 4 и 3), вероятность восстановления цепочек при охлаждении образца  $I/асбест$  довольно велика.



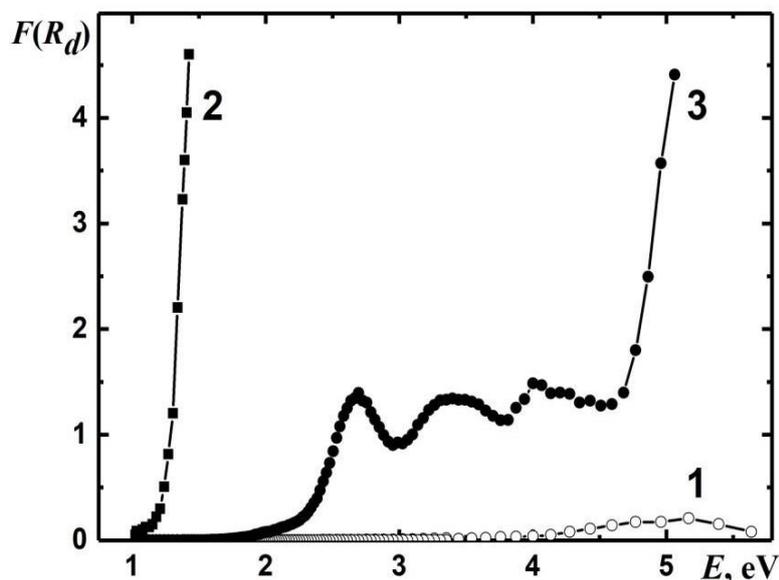
**Рис. 5.** Температурные зависимости тока, протекающего при постоянном напряжении вдоль каналов образцов  $I/AFI$  (1, 2) и  $I/асбест$  (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4).

В разделе 3.1 описаны также результаты исследования электрофизических свойств наноструктурированного иодида меди, синтезированного в матрице ПОА, в сравнении со свойствами поликристаллического «массивного» полупроводника CuI. Обнаружено изменения знака удельной термо-э.д.с. наноструктурированного иодида меди в матрице ПОА в зависимости от условий получения пористой матрицы. В случае, когда ПОА был получен анодированием в щавелевой кислоте, коэффициент Зеебека менял свой знак: образцы CuI / ПОА демонстрировали *n*-тип проводимости при комнатной температуре. Этот эффект может быть связан с возрастанием концентрации собственных дефектов донорного типа (анионных вакансий и междоузельных катионов меди) при длительном химическом синтезе CuI в ПОА. Образцы CuI / ПОА на основе пористого оксида алюминия, полученного анодированием в ортофосфорной кислоте, заполнялись иодидом меди в течение более короткого промежутка времени и сохраняли дырочный тип проводимости, характерный для массивного CuI.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе образца нанокompозита M–Vi, полученного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 80-е годы XX века диспергированием висмута в канальной цеолитной матрице морденита, показали, что этот нанокompозит обладает стабильными физическими характеристиками и сохраняет анизотропию проводимости даже после 30-летнего хранения в атмосферных условиях. Этот экспериментальный результат вновь подтверждает важное преимущество матричного метода получения нанокompозитов: диэлектрическая матрица цеолита служит «контейнером», удерживающим наночастицы в пространстве в определенном порядке, обеспечивая устойчивость системы на протяжении большого промежутка времени [1].

В разделе 3.2. описаны результаты исследования оптических свойств цеолитов и матричных нанокompозитов на их основе. Как показывает рис. 6, исходная матрица цеолита типа NaA прозрачна в исследованной области спектра.

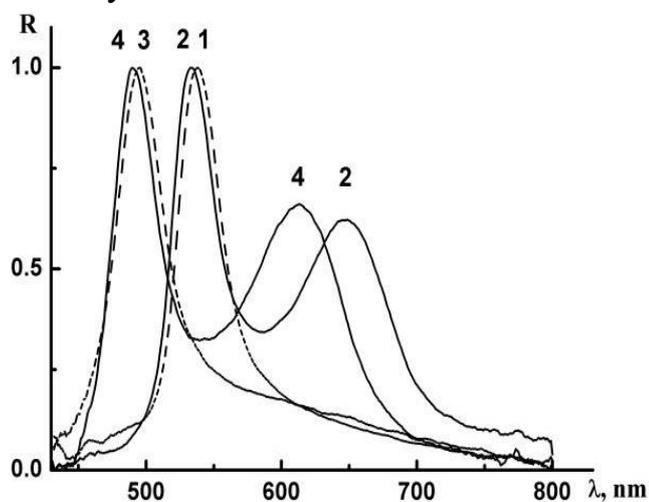
Край поглощения массивного вещества - гостя хорошо согласуется со значением ширины запрещенной зоны кристаллического йода (~1,25 эВ). Спектр поглощения образца нанокompозита I / NaA демонстрирует значительный «синий» сдвиг края поглощения по сравнению со спектром «массивного» йода, обусловленный квантовым размерным эффектом, и три полосы поглощения с максимумами вблизи 2,70, 3,44 и 4,13 эВ, коррелирующие с линиями поглощения молекулярного йода.



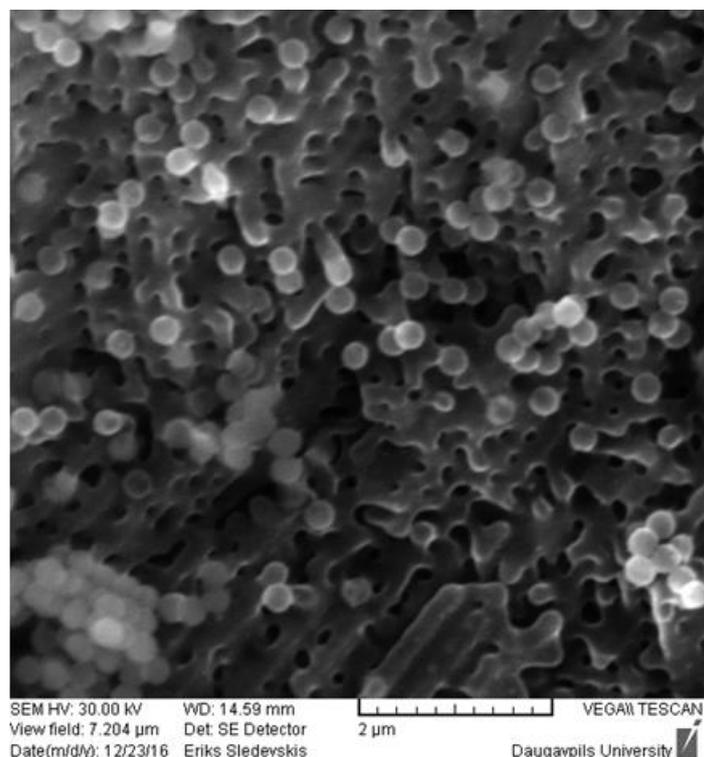
**Рис. 6.** Графики функции Гуревича-Кубелки-Мунка, построенные на основе спектров диффузного отражения порошков цеолита типа NaA (1), «массивного» йода (2) и нанокompозита I / NaA (3).

В разделе 3.3. представлены результаты исследования оптических свойств матричных нанокompозитов и металлодиэлектрических систем на основе опалов.

Форма спектров отражения нанокompозита Ag / опал, полученного методом электротермодиффузии, существенно зависит от условий введения серебра в опаловую матрицу. При небольшой напряженности электрического поля  $E$  плотность тока, протекающего через образец в процессе электротермодиффузии, почти не меняет своего значения на протяжении опыта. В этом случае в спектрах отражения нанокompозита Ag / опал наряду с полосой исходной опаловой матрицы возникает более слабая длинноволновая полоса (рис. 7), связанная, по-видимому, с появлением наночастиц серебра на поверхности опаловых глобул.

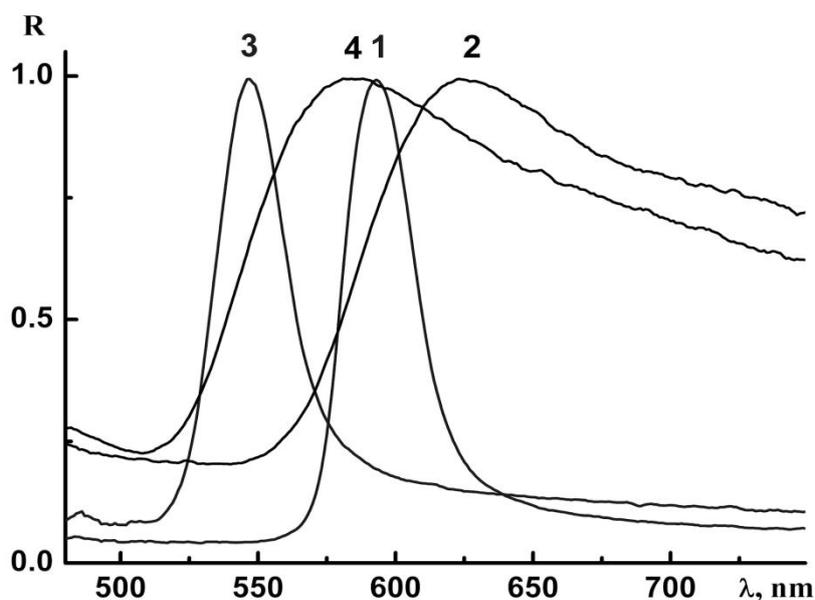


**Рис. 7.** Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокompозиционного материала Ag / опал (2, 4) при углах падения света  $15^\circ$  (1, 2) и  $35^\circ$  (3, 4). Образец получен при напряженности поля 1,1 кВ/см.



**Рис. 8.** СЭМ – изображение дендритов в образце нанокompозита Ag / опал.

С другой стороны, при достаточно большой величине  $E$ , когда плотность тока в процессе электротермодиффузии возрастает в 500 раз, в образце возможно образование дендритов (рис. 8), рассеяние света на которых может приводить к образованию несимметричных полос в спектрах отражения нанокompозита Ag / опал (рис. 9).



**Рис. 9.** Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокompозиционного материала Ag / опал (2, 4) при углах падения света  $15^\circ$  (1, 2) и  $35^\circ$  (3, 4). Образец получен при напряженности поля 1,7 кВ/см.

Этот эффект может быть объяснен созданием условий для наблюдения резонанса Фано, возникающего вследствие интерференции двух колебательных процессов. В данном случае в роли одного из них, по-видимому, выступает острый брэгговский дифракционный резонанс в ФК, а второй представляет собой широкополосное излучение, рассеянное на случайных нарушениях структуры матрицы опала и неоднородностях (дендритах) в местах проникновения серебра в опаловую матрицу [6].

Аналогичные (хотя и менее ярко выраженные) физические явления наблюдались нами и в нанокompозитах Sn / опал, полученных введением олова методом электротермодиффузии в опаловую матрицу.

После обработки нанокompозита Ag / опал в парах йода нами был обнаружен также «синий» сдвиг максимума в спектре отражения. Этот необычный эффект может представлять интерес при разработке технологии создания ФК с заданными оптическими свойствами. Следует отметить, что введение в опаловую матрицу серебра, йода [13] и иодида серебра [14] по отдельности приводит лишь к стандартному длинноволновому смещению максимума в спектре отражения, связанному с увеличением эффективного показателя преломления композита при введении в матрицу вещества-гостя.

Возможность возбуждения и распространения ППП в исследуемых слоистых металлодиэлектрических системах на основе опалов определяется, главным образом, границей раздела металл - диэлектрик, периодический рельеф которой позволяет согласовать волновые векторы фотона и ППП. В связи с этим нами проведены сравнительные исследования оптических свойств двух видов ПФГК, отличающихся последовательностью приготовления чередующихся металлических и диэлектрических слоев и морфологией границы раздела металл – диэлектрик:  $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$  (рис. 10) и  $Ag/ML/Ag/SiO_2$  (рис. 11).

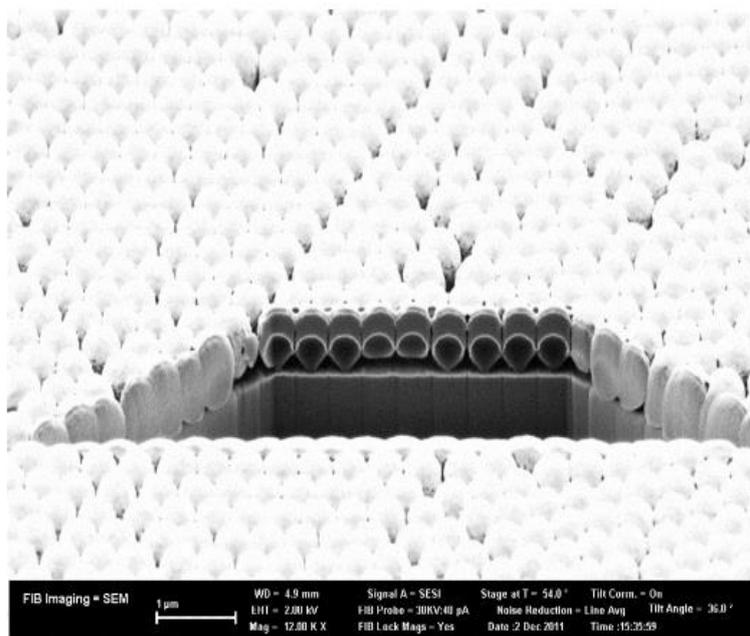


Рис. 10. СЭМ-изображение ПФГК  $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ .

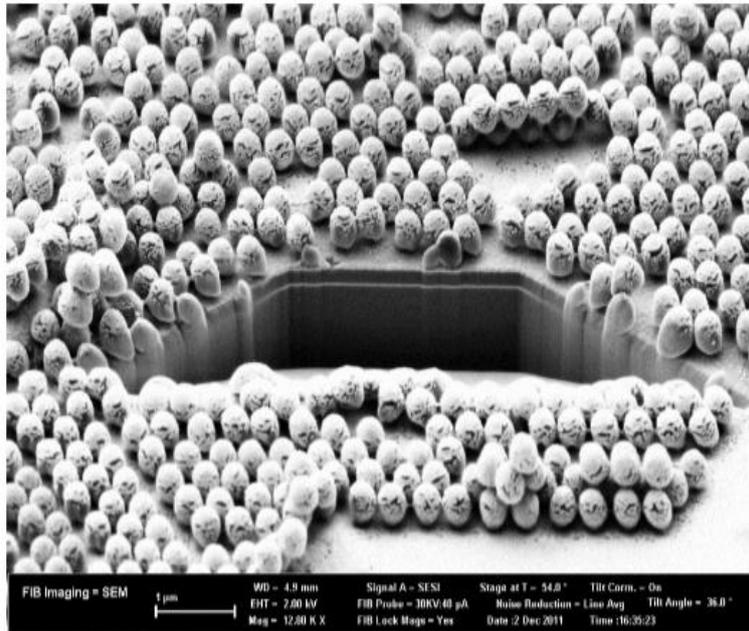
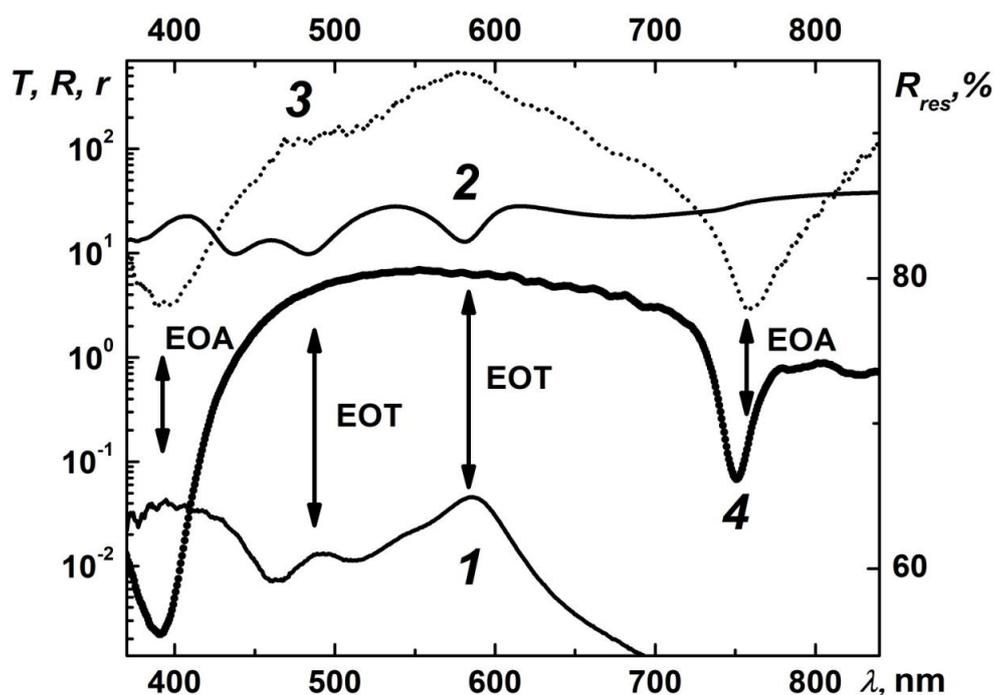


Рис. 11. СЭМ-изображение ПФГК  $Ag/ML/Ag/SiO_2$ .

В спектре пропускания  $T_1(\lambda)$  ПФГК  $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$  (рис. 12, кривая 1) проявляются полосы аномального пропускания света (extraordinary transmission, ЕОТ), коррелирующие с положением минимумов в спектрах отражения образца (рис. 12, кривая 2) и обусловленные ППП, распространяющимися вдоль границ раздела «профилированный слой серебра - монослой опаловых глобул» и «профилированный слой серебра - воздух». Спектральная зависимость величины  $r(\lambda) = T_1(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda))$  – отношения коэффициента пропускания  $T_1(\lambda)$  ПФГК  $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$  к произведению коэффициентов пропускания  $T_2(\lambda)$  ПФГК  $Ag/ML/Ag$  и резонатора  $T_3(\lambda)$   $Ag/SiO_2/Ag$ , также представленная на рис. 12 (кривая 3), – демонстрирует кроме того глубокие минимумы аномального поглощения (extraordinary absorption, ЕОА), положение которых совпадает с минимумами в спектре отражения резонатора (рис. 12, кривая 4) при всех углах падения света на образец.

В ПФГК  $Ag/ML/Ag/SiO_2$  (рис. 11) с обратной последовательностью слоев, когда монослой опаловых глобул контактировал с плоской (а не профилированной, повторяющей его морфологию) серебряной пленкой резонатора, ППП не возбуждались, и описанные выше заметные эффекты ЕОТ и ЕОА не наблюдались. В этом случае ПФГК  $Ag/ML/Ag$  и резонатор  $Ag/SiO_2/Ag$  действовали на поток ЭМ излучения как два последовательно расположенных «пассивных» оптических элемента, что подтверждалось результатами эксперимента, согласно которым  $r = T_1(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda)) \approx 1$ .



**Рис. 12.** Спектры пропускания ( $T_1(\lambda)$ , кривая 1) и отражения ( $R_1(\lambda)$ , кривая 2) ПФГК  $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$  в сравнении со спектральной зависимостью отношения  $r(\lambda) = T_1(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda))$  (кривая 3) и спектром отражения резонатора  $Ag/SiO_2/Ag$  с толщиной слоя  $SiO_2$   $d = 250$  нм ( $R_{res}(\lambda)$ , кривая 4).

Таким образом, эксперимент показал, что наряду с аномальным пропусканием света (ЕОТ) существует также его аномальное поглощение (ЕОА) в области максимального пропускания резонатора, что может быть связано с различными условиями возбуждения ППП на границах раздела «профилированный слой металла - монослой опаловых глобул».

Расчёты, проведённые на основе анализа полученных в работе экспериментальных данных, позволили также оценить период двумерной дифракционной решетки из опаловых глобул и указать возможные направления распространения поверхностных плазмон-поляритонов в металлодиэлектрических плазмон-фотонных гетерокристаллах.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Изготовлены новые нанокпозиционные материалы  $I/NaA$  и  $I/асбест$  путем введения йода в матрицы цеолита типа А и асбеста. Установлено, что структурный переход в подсистеме наночастиц йода, диспергированного в квазиодномерных каналах цеолитоподобной матрицы  $AFI$ , наблюдается также и в заполненных наночастицами йода системах каналов асбеста и цеолита типа А.

2. Показано, что особенности спектров брэгговского отражения новых нанокпозиционных материалов, полученных методом электротермодиффузии, существенно зависят от величины напряженности электрического поля при введении металла в опаловую матрицу.

3. Обнаружено изменение знака удельной термо-э.д.с. наноструктурированного иодида меди в матрице пористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте, в сравнении с коэффициентом Зеебека «массивного» CuI.

4. Использование опалов в гибридных металлodieлектрических системах эффективно обеспечивает выполнение условия фазового синхронизма, необходимого для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела металл – диэлектрик.

5. Металлodieлектрические системы на основе опалов демонстрируют широкие возможности в плане создания новых гибридных структур с заданными свойствами и управления потоками электромагнитного излучения посредством обеспечения условий для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов различных типов, что может представлять интерес для разработчиков при создании оптических систем фотоники и наноплазмоники.

### **Перечень публикаций автора по теме диссертационной работы:**

Список работ в журналах, рекомендованных ВАК РФ / индексируемых в международных базах данных:

- A1. **Cvetkov A.V.**, Gango S.E., Ivanova M.S., Khanin S.D., Lukin A.E., Solovyev V.G., Trifonov S.V., Veisman V.L. Electrical and optical properties of iodide nanoparticles embedded into zeolite porous matrices // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 929. P. 012042 (1–6).
- A2. Alexeeva N.O., Gango S.E., Puchkov N.I., Solovyev V.G., **Cvetkov A.V.** Electrical properties of copper iodide nanoparticles embedded into porous alumina matrix // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1038. P. 012060 (1–4).
- A3. Ванин А.И., Кумзеров Ю.А., Романов С.Г., Соловьев В.Г., Ханин С.Д., **Цветков А.В.**, Яников М.В. Передача и преобразование электромагнитного излучения фотонно-кристаллическими металлodieлектрическими системами на основе опалов // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 12. С. 1919–1925.
- A4. Ванин А.И., Кумзеров Ю.А., Соловьев В.Г., Ханин С.Д., Ганго С.Е., Иванова М.С., Прохоренко М.М., Трифонов С.В., **Цветков А.В.**, Яников М.В. Электрические и оптические свойства нанокомпозитов, полученных введением йода в пористые диэлектрические матрицы // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 299–305.
- A5. Ханин С.Д., Ванин А.И., Кумзеров Ю.А., Соловьев В.Г., **Цветков А.В.**, Яников М.В. Реализация физических подходов к конструированию функциональных металлodieлектрических систем на основе опалов в фотонике // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. № 2. С. 291–296.
- A6. **Cvetkov A.V.**, Khanin S.D., Kumzerov Yu.A., Puchkov N.I., Solovyev V.G., Vanin A.I., Yanikov M.V. Peculiar properties of surface plasmon-polaritons excitation in metal-dielectric structures based on opals // St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics. 2022. V. 15. No. 3.1. P. 27–31.

A7. Puchkov N.I., Solovyev V.G., **Cvetkov A.V.**, Yanikov M.V. Propagation of surface plasmon-polaritons in metal-dielectric structures based on opals // St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics. 2023. V. 16. No. 1.1. P. 126–130.

Основные публикации в других изданиях:

A8. Гусев К.В., Иванова М.С., Кастрюлина Т.Г., Соловьёв В.Г., **Цветков А.В.** Оптические и электрические свойства морденита // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. 2015. № 6. С. 125–134.

A9. Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Гусев К.В., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Трифонов С.В., **Цветков А.В.**, Цема Г.С. Влияние наночастиц йода на электрические свойства цеолитов типа А // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. 2016. № 8. С. 138–148.

A10. Алексеева Н.О., Ганго С.Е., Пучков Н.И., Соловьёв В.Г., **Цветков А.В.** Получение и экспериментальное исследование электрических и оптических свойств наноструктурированного иодида меди в матрице пористого оксида алюминия // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. 2017. № 10. С. 102–110.

A11. Ханин С.Д., Ванин А.И., Кумзеров Ю.А., Соловьёв В.Г., **Цветков А.В.**, Яников М.В. Особенности распространения электромагнитного излучения в фотонно-кристаллических металлодиэлектрических системах на основе опалов // Техника радиосвязи. 2021. № 4 (51). С. 89–99.

A12. Ванин А.И., Панькова С.В., Соловьёв В.Г., **Цветков А.В.**, Яников М.В. Эволюция оптических спектров пропускания металлодиэлектрических структур на основе опалов // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 1. С. 83–93.

**Цитируемая литература:**

1. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
2. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // Il Nuovo Cimento. 1995. V. 17D. № 11–12. P. 1349–1354.
3. Stucky G.D., Mac Dougall J.E. Quantum confinement and host/guest chemistry: Probing a new dimension // Science. 1990. V. 247. No. 4943. P. 669–677.
4. Photonic crystals: Advances in design, fabrication, and characterization / Ed. by K. Busch, S. Lölkes, R.B. Wehrspohn, and H. Föll. Wiley-VCH, 2004. 354 p.
5. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic crystals – molding the flow of light. Princeton University press, 2008. 286 p.

6. Ванин А.И., Кумзеров Ю.А., Лукин А.Е., Соловьёв В.Г., Ханин С.Д., Яников М.В. Передача и преобразование электромагнитного излучения в фотоннокристаллических структурах и металлодиэлектрических композиционных системах на основе опалов. Псков: Псков. гос. ун-т, 2017. 115 с.
7. Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. NY: Springer, 2007. 223 p.
8. Romanov S.G., Korovin A.V., Regensburger A., Peschel U. Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals // *Advanced Materials*. 2011. V. 23. P. 2515–2533.
9. Solovyev V.G., Ivanova M.S., Pan'kova S.V., Trifonov S.V., Veisman V.L. Preparation and physical properties of zeolite, zeolite-like single crystals and zeolite-based nanocomposite materials // *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications* / Ed. T.W. Wong. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 5. P. 77–99.
10. Кумзеров Ю.А., Соловьёв В.Г., Ханин С.Д. Физика регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами. Псков: ПГПУ, 2009. 288 с.
11. Alexeeva N.O. Dielectric properties of sodium nitrite particles embedded into porous alumina // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. V. 461. P. 012023.
12. Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьёв В.Г. Экспериментальное исследование электрофизических свойств микрообразцов нанокомпозитов I/AFI // *Нанотехника*. 2011. № 2. С. 78–82.
13. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьёв В.Г., Цема Г.С. Получение и экспериментальное исследование оптических свойств наноструктурированного йода в пористой матрице опала // *Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки*. 2013. Вып. 3. С. 165–169.
14. P'inskii A.V., Aliev R.A., Kurdyukov D.A., Sharenkova N.V., Shadrin E.B., Golubev V.G. Opal-AgI photonic crystal controlled by the superionic phase transition // *Physica status solidi (a)*. 2006. V. 203. no. 8. P. 2073–2077.

Подписано в печать 22.09.2023. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 223.

Издательство Тверского государственного университета

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.