

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Псковский государственный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Соловьев В. Г.

Псков, 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Перечень использованных в работе сокращений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	11
§ 1.1. Матричный метод получения наноструктур.....	11
§ 1.2. Фотонные кристаллы.....	13
§ 1.3. Поверхностные плазмон-поляритоны в металлодиэлектрических системах.....	18
Выводы из главы 1.....	27
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	28
§ 2.1. Структура цеолитов.....	28
§ 2.2. Структура цеолита типа А.....	34
§ 2.3. Структура цеолита типа Х.....	36
§ 2.4. Структура цеолита типа М (морденита).....	37
§ 2.5. Структура цеолитоподобных алюмофосфатов типа АFI и хризотил-асбестов.....	41
§ 2.6. Структура пористого оксида алюминия.....	42
§ 2.7. Структура опалов.....	43
§ 2.8. Методика исследования электрических свойств цеолитов и нанокомпозитов на их основе.....	49
§ 2.9. Методика исследования структуры и оптических свойств пористых диэлектрических матриц и нанокомпозитов на их основе.....	53
§ 2.10. Методика получения нанокомпозитов на основе пористых диэлектрических матриц.....	57
§ 2.11. Методы получения слоистых металлодиэлектрических систем на основе опалов.....	62
Выводы из главы 2.....	65

Глава 3. Электрические и оптические свойства матричных нанокомпозитов на основе цеолитов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия.....	66
§ 3.1. Электрические свойства матричных нанокомпозитов на основе цеолитов, асбестов и пористого оксида алюминия.....	66
§ 3.2. Оптические свойства цеолитов и матричных нанокомпозитов на их основе.....	84
§ 3.3. Оптические свойства матричных нанокомпозитов и металлодиэлектрических систем на основе опалов.....	87
Выводы из главы 3.....	106
Заключение.....	108
Перечень публикаций автора по теме диссертационной работы....	110
Список цитируемой литературы.....	114

Перечень использованных в работе сокращений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ГПУ – гексагональная плотноупакованная

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ДТА – дифференциальный термический анализ

ППП – поверхностный плазмон-поляритон

ПФГК – плазмон-фотонный гетерокристалл

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

ФЗЗ – фотонная запрещенная зона

ФК – фотонный кристалл

ЭМ – электромагнитное

ЕОА (extraordinary absorption) – аномальное поглощение

ЕОТ (extraordinary transmission) – аномальное пропускание

ML (monolayer) – монослой

SPP (surface plasmon polariton) – поверхностный плазмон-поляритон

TE (transverse electric) – поляризация ЭМ волны, при которой вектор напряженности магнитного поля лежит в плоскости падения, а вектор напряженности электрического поля перпендикулярен к ней

TM (transverse magnetic) – поляризация ЭМ волны, при которой вектор напряженности электрического поля лежит в плоскости падения, а вектор напряженности магнитного поля перпендикулярен к ней

Введение

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 ультрадисперсных сред (наноструктур) является метод диспергирования разнообразных 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, 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 излучения. Практическая реализация подобных структур возможна, если морфология поверхности связного металлического покрытия отвечает решётке исходного фотонного кристалла.

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 нанокомпозиционных материалов.

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

1. Изготовление новых нанокомпозиционных 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 нанокомпозиционных 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.

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

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.

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), ФТИ имени А.Ф. Иоффе (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).

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.).

Основное содержание работы опубликовано в 12 статьях, в том числе – в 7 статьях 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»).

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.

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.

Глава 1. Обзор литературы

§ 1.1. Матричный метод получения наноструктур

В последние десятилетия объектом пристального внимания во всем мире становятся нанотехнологии. Физические свойства наночастиц с размерами $\sim 1-100$ нм являются промежуточными между свойствами отдельных атомов и массивных твердых тел. Мезоскопические эффекты, возникающие при таком переходе от микроуровня к макроуровню, имеют фундаментальное научное значение и представляют большой прикладной интерес. Исследование сложных систем наночастиц (наноструктур) и создание новых наноконпозиционных материалов относится к числу важнейших, наиболее актуальных и приоритетных магистральных направлений развития современной физики конденсированного состояния.

Среди многочисленных методов получения наноструктур [1-10] широкие перспективы открывает предложенный В.Н. Богомоловым [11, 12] и G.D. Stucky [13] метод введения различных веществ в полости и каналы регулярных пористых диэлектрических матриц (цеолитов, опалов, асбестов и др.), дающий 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 позволяющий проводить экспериментальные исследования физических свойств матричных наноконпозиционных материалов.

При этом ввести наночастицы «вещества-гостя» в поры «матрицы-хозяина» можно разными методами [14, 15]: из раствора или из расплава под давлением, адсорбцией из газовой фазы, химическим синтезом. Два последних метода использованы в настоящей работе для получения в пористых матрицах наночастиц полупроводников – йода и иодида меди.

Йод (полупроводник с дырочным типом проводимости) часто рассматривается как модельный объект при создании и исследовании

различных наноструктур в физике твердого тела [16-25] и имеет перспективы практического применения в электронике [26], фотонике [27] и медицине [28] (цеолитные матрицы могут использоваться для адресной доставки лекарственных препаратов [29]).

Иодид меди (CuI) представляет собой широкозонный ($E_g = 3,1$ эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров, светодиодов [30], солнечных батарей [31, 32] и термоэлектрических преобразователей [33]. Нелегированный иодид меди обладает *p*-типом проводимости благодаря преобладанию собственных дефектов – катионных вакансий акцепторного типа, связанных с избытком йода в кристаллической решетке. В настоящее время проблемой является получение *n*-типа проводимости при комнатной температуре на пленках или кристаллах иодида меди [30].

Чистый иодид меди имеет при нормальном давлении три модификации [30, 34]. Низкотемпературная кубическая фаза γ -CuI при температуре 643–663 К переходит в β -фазу со слегка искаженной гексагональной плотноупакованной структурой вюрцита. В высокотемпературной суперионной α -фазе (стабильной при температурах $T > 673$ – 713 К) анионы йода образуют гранецентрированную элементарную ячейку, а катионы меди структурно разупорядочены. Эта фаза стабильна до температуры плавления CuI (878 К). При этом возможно сосуществование нескольких фаз одновременно при той или иной температуре, например, в случае достаточно быстрой кристаллизации материала.

Отметим, что электропроводность иодида меди при высоких температурах обусловлена, в основном, переносом заряда катионами Cu^+ (число переноса электронов при 673 К составляет $2 \cdot 10^{-5}$ [34]).

§ 1.2. Фотонные кристаллы

Фотонный кристалл (ФК) – это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях. Также встречается расширенное определение ФК: «фотонными кристаллами принято называть среды, у которых диэлектрическая проницаемость ε периодически меняется в пространстве с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света» [35-37].

В общем случае фотонные кристаллы 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. Наличие разрешённых и запрещённых зон в частотном электромагнитном спектре периодических структур было впервые теоретически показано ещё В.П. Быковым [38], но широкую известность ФК получили лишь в конце 80-х годов XX века после работ Э. Яблоновича [39] и С. Джона [40].

Теоретическое описание распространения ЭМ волн с частотой ω и скоростью c в ФК, основанное в общем случае на системе уравнений Максвелла, приводит к уравнению для вектора напряжённости магнитного поля ЭМ волны

$$\left[\vec{\nabla} \times \left\{ \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \left[\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right] \right\} \right] = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}), \quad (1.1)$$

которое является основным в теории фотонных кристаллов.

Формирование зонной структуры в электромагнитном спектре ФК является отражением видимой аналогии в поведении фотонов в таких системах и электронов в кристаллических твердых телах и открывает широкие перспективы применения ФК на практике. Успехи современных

фотонных технологий позволяют надеяться, что в недалеком будущем свет придет на смену потоку электронов в коммуникационных и информационных системах. Поэтому фотонику можно рассматривать в перспективе как альтернативу электронике.

В реальной жизни человек с незапамятных времен имеет дело с фотонными кристаллами как естественного, так и искусственного происхождения. В процессе эволюции этот принцип давно используется живой природой: известно, например, что яркая переливающаяся окраска крыльев многих насекомых обусловлена именно их фотонно-кристаллической природой. Примерами искусственных одномерных ФК могут служить давно используемые в оптике многослойные диэлектрические зеркала и интерференционные фильтры. Современные нанотехнологии сделали возможным создание трёхмерных наноструктур с показателем преломления, меняющимся с периодичностью, соизмеримой с половиной длины волны видимого света. Подобные ФК в настоящее время имеют перспективное будущее, являясь объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований.

Фотонные кристаллы, обладающие возможностью периодического изменения показателя преломления, позволяют получить разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов, по аналогии с полупроводниковыми материалами, в которых наблюдаются разрешенные и запрещенные зоны для энергий носителей заряда. Это означает, что если на ФК падает фотон, обладающий определенной энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует запрещенной зоне данного ФК, то он не имеет возможности распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. Если же на ФК падает фотон, обладающий определенной энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует разрешенной зоне данного ФК, то он может распространяться в фотонном кристалле. Следовательно, ФК выполняет функцию оптического фильтра; благодаря

этим свойствам возникают яркие и красочные цвета опала, представляющего собой природный ФК.

Фотонные кристаллы с периодичностью в одном направлении (рис. 1.1, а) стали стартовыми в развитии модельных представлений об этих структурах. Однако возможность их практического применения существенно ограничивается в силу относительно узкого диапазона направлений падающего излучения. Одной из приоритетных задач фотоники являлась возможность создания ФК, обеспечивающих всенаправленную фотонную запрещенную зону, что было возможно только при использовании периодических структур больших размерностей. Таким образом, получили своё развитие исследования в области двумерных (рис. 1.1, б) и трёхмерных (рис. 1.1, в) фотонных кристаллов.

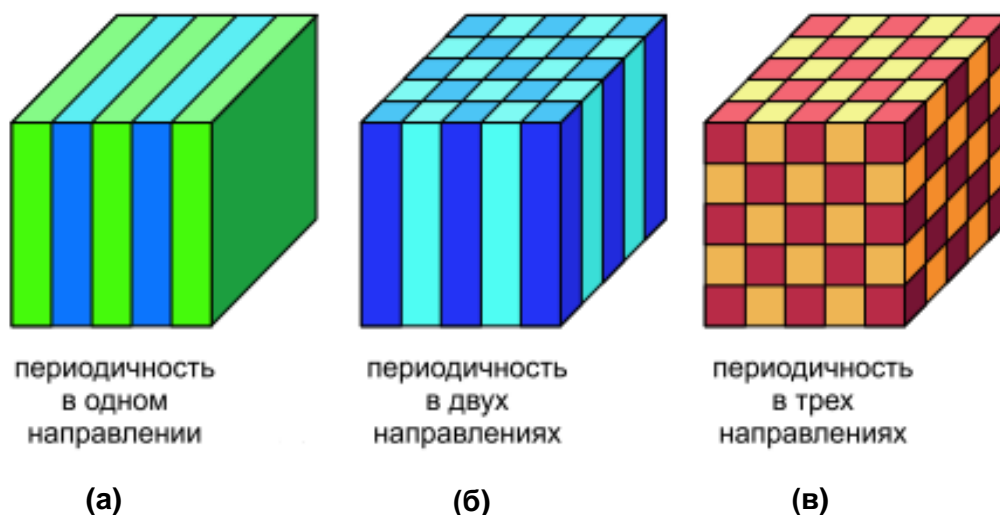


Рис. 1.1. Три типа фотонных кристаллов.

Практическая реализация фотонных кристаллов осуществлена самой природой. Как уже отмечалось, различная игра цветов окраски раковин моллюсков, крыльев некоторых видов бабочек и стрекоз, морских мышей и медуз, объясняется пространственно-периодическим строением структуры их поверхностных покровов [29]. Разработаны оригинальные

натурные модели, которые позволяют продемонстрировать фотонно-кристаллические свойства данных объектов и материалов. Например, в работе [41] трёхмерный ФК был получен из заготовки оргстекла в форме параллелепипеда путём просверливания периодически расположенных отверстий по трем направлениям под углами 35° к вертикали и 120° друг к другу (рис. 1.2 [41]). Период решётки такого кристалла a составил 1,22 см, что соответствует запрещенной зоне для электромагнитных волн с длиной порядка 3 см. Данный образец изготовлен по модели ФК, предложенной Э. Яблоновичем и названной яблоновитом.

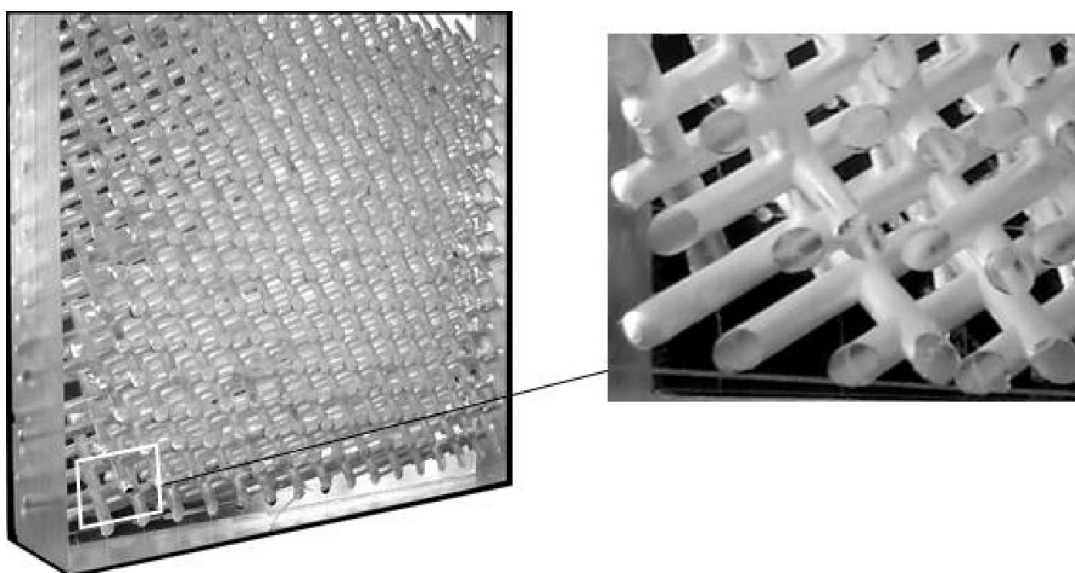


Рис. 1.2. Общий вид модели фотонного кристалла из оргстекла.

Хорошо видна структура воздушных каналов [41].

На данный момент существуют различные искусственные способы получения фотонных кристаллов: сборка периодических структур из отдельных наноблоков, формирование систем регулярно расположенных узких каналов в исходном образце, полимеризация материала в пучностях трехмерной интерференционной картины и др. Однако, наиболее простым, эффективным и естественным методом создания фотонных кристаллов для видимого диапазона света является метод, разработанный в ФТИ

имени А.Ф. Иоффе В.Н. Богомоловым [12, 42], предложившим использовать для этой цели синтетические аналоги природного опала, в которых глобулы из SiO_2 или полиметилметакрилата упакованы в гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру (рис. 1.3).

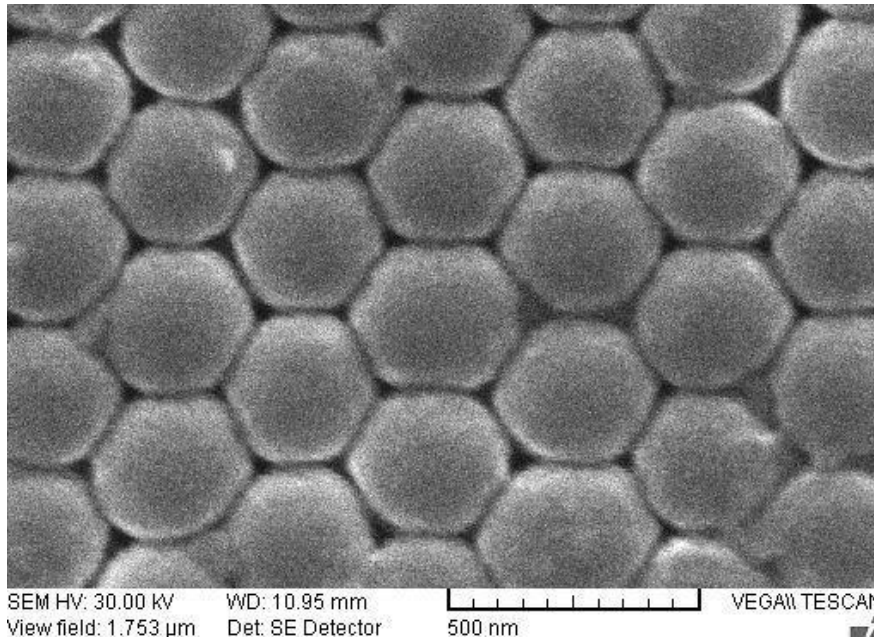


Рис. 1.3. Электронно-микроскопическое изображение ГЦК упаковки сфер из кремнезема в матрице опала [43].

Характерной отличительной особенностью спектров отражения ФК является наличие ярко выраженного брэгговского резонанса первого порядка ($k = 1$). Его угловая дисперсия для ФК на основе опалов при не слишком больших углах падения ($\theta < 40^\circ$) может быть описана уравнением:

$$\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 \sin^2\theta. \quad (1.2)$$

Формулу (1.2) легко получить, используя законы Вульфа-Брэггов ($2a \cos\beta = k\lambda/n$) и Снеллиуса ($n \sin\beta = \sin\theta$). При этом введены следующие обозначения: β – угол преломления света в опале, $a = 0,816D$ – межплоскостное расстояние для плоскостей ГЦК структуры опала (период решетки), D – диаметр сфер, n – эффективный показатель преломления исследуемого фотонного кристалла.

Таким образом, ГЦК структура опала, построенная из плотно упакованных сфер субмикронных размеров, выступает как трехмерная дифракционная решетка для видимого света. Благодаря этому опалы рассматривают как фотонные кристаллы, способные управлять потоком электромагнитного излучения.

§ 1.3. Поверхностные плазмон-поляритоны в металлодиэлектрических системах

В основу разработки многих устройств современной фотоники, управляющих потоками ЭМ излучения, положены плазмон-фотонные гетерокристаллы (ПФГК) [43-45], которые представляют собой различные комбинации слоёв ФК, находящихся в контакте с тонкими металлическими пленками. Использование ПФГК позволяют расширить функциональные возможности систем по сравнению с обычными ФК (рис. 1.4) за счет переноса возбуждения вдоль границы «металл – диэлектрик» поверхностными плазмон-поляритонами (ППП) [46].

Распространение ППП представляет интерес для создания приборов различных типов: волноводных структур в сверхвысокочастотном [47], терагерцовом [48] и видимом [49] диапазонах, новых типов лазеров [50] и светодиодов [51], волоконно-оптических рефрактометров [52], сенсоров [53, 54], оптических логических элементов [55], высокоскоростных оптических каналов передачи данных [56], а также для снижения потерь в брэгговских решетках [57], уменьшения размеров, повышения рабочей частоты и эффективности устройств обработки и передачи информации [58].

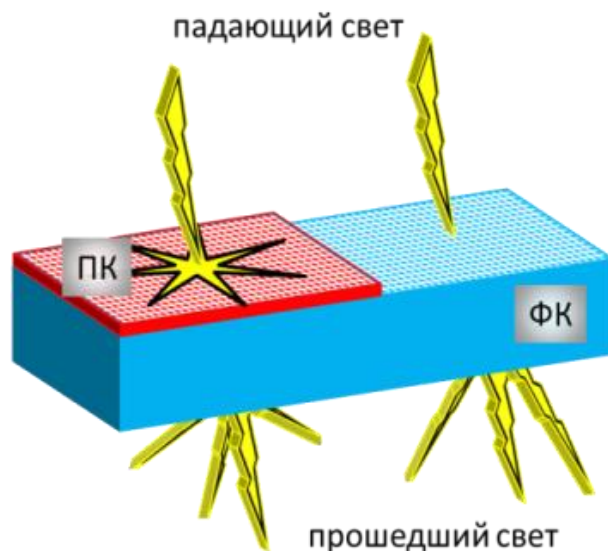


Рис. 1.4. Управление потоками электромагнитного излучения с помощью обычного фотонного и плазмон-фотонного кристаллов (ФК и ПК соответственно) [44].

Рассмотрим кратко, следуя [49], распространение поверхностных ЭМ волн вдоль плоской границы раздела, совпадающей с плоскостью XOY (рис. 1.5), двух сред – идеального металла (среда 1, $z < 0$) и идеального диэлектрика (среда 2, $z > 0$).

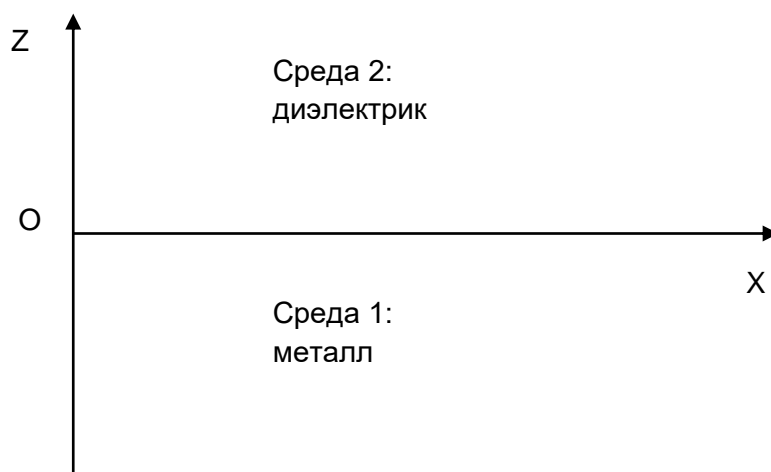


Рис. 1.5. Распространение ЭМ волны вдоль границы раздела сред.

Если напряженности электрического и магнитного полей ЭМ волны зависят от времени по гармоническому закону, то решая уравнения Максвелла в дифференциальной форме при отсутствии внешних зарядов ($\rho=0$) и токов ($j=0$) для неферромагнитных материалов ($\mu=1$), можно получить уравнения Гельмгольца, допускающие лишь два типа решений с различной поляризацией распространяющихся ЭМ волн:

- I). p – поляризация, или ТМ (transverse magnetic) – поляризация, когда ненулевыми являются лишь проекции E_x , E_z , H_y , так что вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} ЭМ волны лежит в плоскости падения XOZ , а вектор напряженности магнитного поля \mathbf{H} перпендикулярен к ней;
- II). s – поляризация, или ТЕ (transverse electric) – поляризация, когда ненулевыми являются лишь проекции E_y , H_x , H_z : вектор напряженности магнитного поля \mathbf{H} лежит в плоскости падения XOZ , вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} перпендикулярен к ней.

Учитывая граничные условия (при переходе из среды 1 в среду 2 должны сохранять непрерывность тангенциальные составляющие векторов \mathbf{H} и \mathbf{E}), в случае ТМ – поляризации можно получить важное соотношение:

$$-k_1/\varepsilon_1 = k_2/\varepsilon_2. \quad (1.3)$$

Учитывая, что волновые числа k_1 и k_2 положительны, мы приходим к выводу: распространение поверхностных ЭМ волн вдоль границы раздела металл - диэлектрик возможно лишь в случае, когда действительные части диэлектрических проницаемостей этих сред имеют разные знаки. Поскольку для диэлектрика $\varepsilon_2 > 0$, то для металла должно быть $\varepsilon_1 < 0$, что в свою очередь, возможно лишь на частотах, меньших плазменной частоты

$$\omega_p \left(\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right).$$

Дальнейший расчет показывает [49], что поверхностных ЭМ волн с ТЕ – поляризацией не существует; они могут существовать только с ТМ – поляризацией. Именно в этом случае говорят о распространении вдоль границы раздела металл - диэлектрик поверхностных плазмон-поляритонов (ППП, или в английском варианте – SPP = surface plasmon polariton), схематично представленных на рис. 1.6 [58].

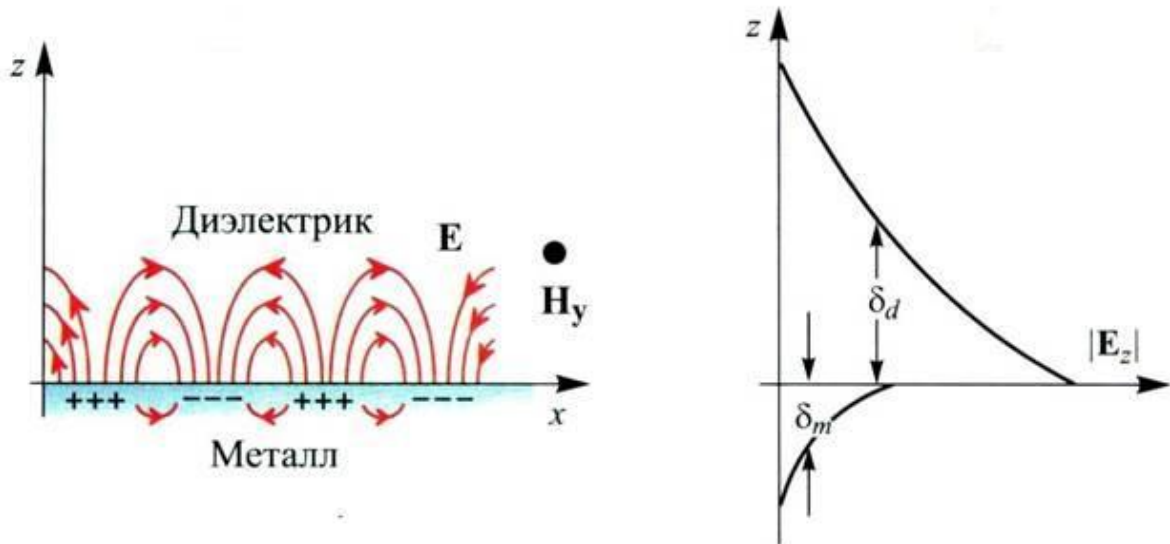


Рис. 1.6. Распределение полей ППП на границе раздела металл - диэлектрик [58].

Можно показать [49], что закон дисперсии для рассматриваемого ППП, распространяющегося вдоль границы раздела двух сред, имеет вид;

$$\beta = k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.4)$$

График функции (1.4) представлен на рис. 1.7 [58].

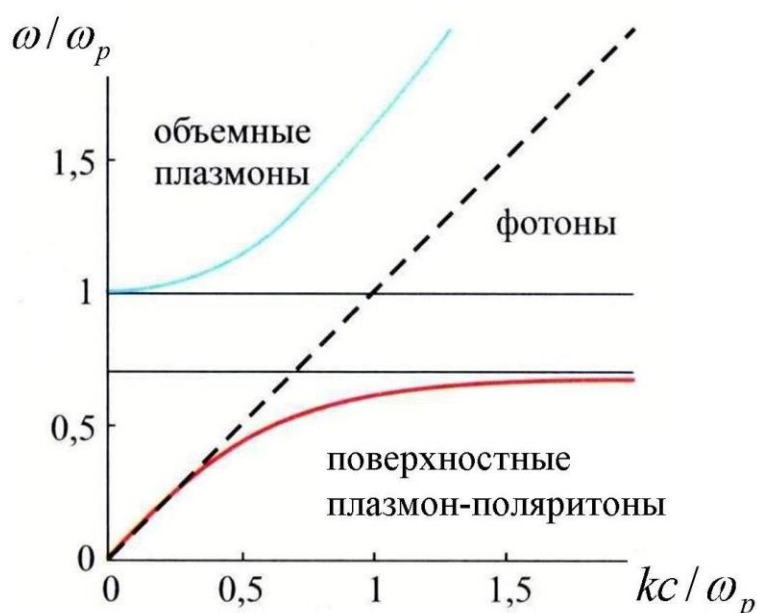


Рис. 1.7. Законы дисперсии для фотонов, объемных плазмонов и поверхностных плазмон-поляритонов [58].

Как известно, поверхностные плазменные волны на границе между металлом и диэлектриком нельзя возбудить прямым образом с помощью ЭМ волн, распространяющихся в одной из сред. Поэтому для возбуждения ППП используются специальные экспериментальные методы [43, 49], разработанные А. Отто, Э. Кречманном и другими исследователями.

Основная идея метода Отто, основанного на явлении нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), схематически представлена на рис. 1.8. Прежде чем войти в среду 2 с показателем преломления (ПП) n_2 , падающая световая волна сначала попадает в призму (или полуцилиндр) из материала с ПП $n_p > n_2$. Согласно закону Снеллиуса для преломления света на границе раздела «материал призмы (стекло) – среда 2 (воздух)» тангенциальная компонента волнового вектора сохраняется при переходе через границу раздела. Если угол падения превышает предельное значение, то возникает полное внутреннее отражение, когда нормальная компонента k_{2n} волнового вектора в среде 2 становится чисто мнимой, и

ЭМ волна быстро затухает в этой среде в направлении оси Z. Однако, если расстояние между призмой и поверхностью металла порядка длины световой волны, ЭМ волна с тангенциальной компонентой волнового вектора, превышающей величину $\omega n_2/c$, может достичь поверхности металла и возбудить ППП на границе раздела сред 1 и 2 (экспериментально это проявляется в виде минимума в спектре отраженного призмой света).

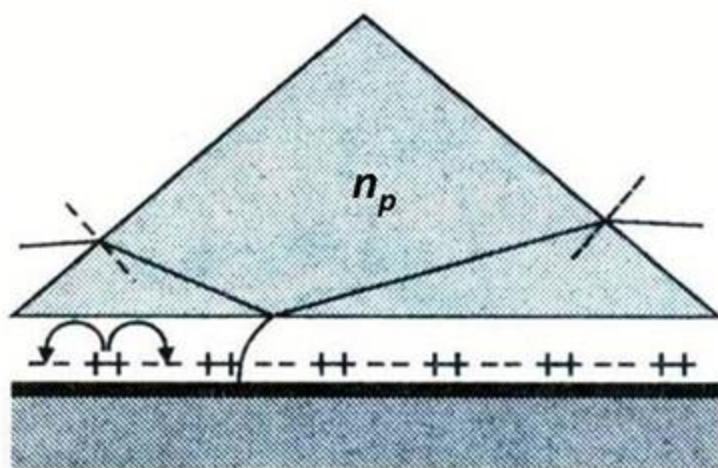


Рис. 1.8. Метод Отто [49].

В методе Кречманна (рис. 1.9) тонкая пленка металла (среда 1) наносится непосредственно на поверхность призмы. Фотоны «туннелируют» из среды с ПП n_p через тонкий слой металла и возбуждают ППП на границе раздела сред 1 и 2.

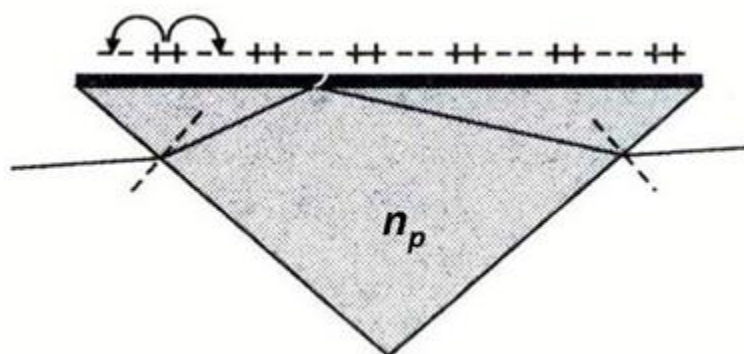


Рис. 1.9. Метод Кречманна [49].

Еще одним интересным методом, обеспечивающим условия одновременного выполнения законов сохранения энергии и импульса при возбуждении ППП, является решеточный ввод [49], при использовании которого на границе раздела металл-диэлектрик создается периодический рельеф. Такой периодический рельеф был реализован нами при нанесении пленки металла на периодически расположенные опаловые глобулы (рис. 1.10). В этом случае при падении света на дифракционную решетку с периодом a закон сохранения импульса можно записать в виде [43]:

$$\beta = k_x + 2\pi l/a, \quad (1.5)$$

где β и k_x – проекции волнового вектора ППП и падающей световой волны на границу раздела соответственно, l – целое число. При этом возможен и обратный процесс [49]: ППП, распространяющиеся вдоль поверхности, модулированной с помощью дифракционной решетки, могут взаимодействовать со светом и, следовательно, испускать ЭМ волны. Таким образом, с помощью решеточного ввода излучения можно возбуждать ППП, которые будут способствовать усилению светового поля [49], причем структурирование входной и выходной сторон металлодиэлектрической системы позволяет усиливать пропускание T : на длинах волн λ , отвечающих условию возбуждения ППП, в спектре $T(\lambda)$ в этом случае наблюдаются отчетливые максимумы (этот эффект известен как аномальное пропускание света – extraordinary transmission (EOT)).

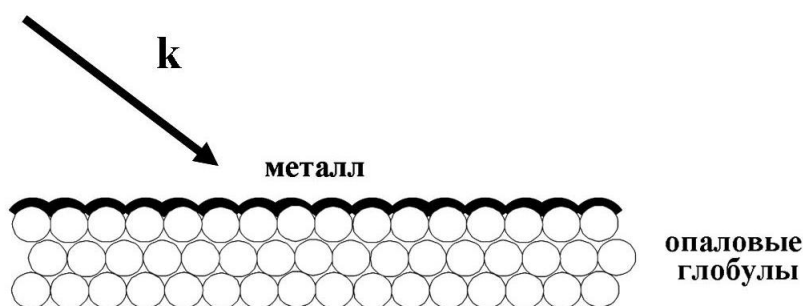


Рис. 1.10. Использование периодического рельефа на границе раздела сред для возбуждения ППП [43, 49].

Использование опалов в качестве ФК позволяет технологически достаточно просто выполнить условие фазового синхронизма (1.5) и обеспечить соответствие морфологии связного металлического покрытия особенностям поверхности исходного ФК путем создания периодического рельефа на границе раздела сред. Авторами монографии [43] описан метод нанесения непрерывной профилированной металлической пленки на глобулы опала, при реализации которого слой металла повторяет рельеф поверхности, определяемый сферической формой опаловых глобул (рис. 1.11, *а*), но не формирует плоскую наружную поверхность, заполняя неровности и попадая в промежутки между сферами (рис. 1.11, *б*).

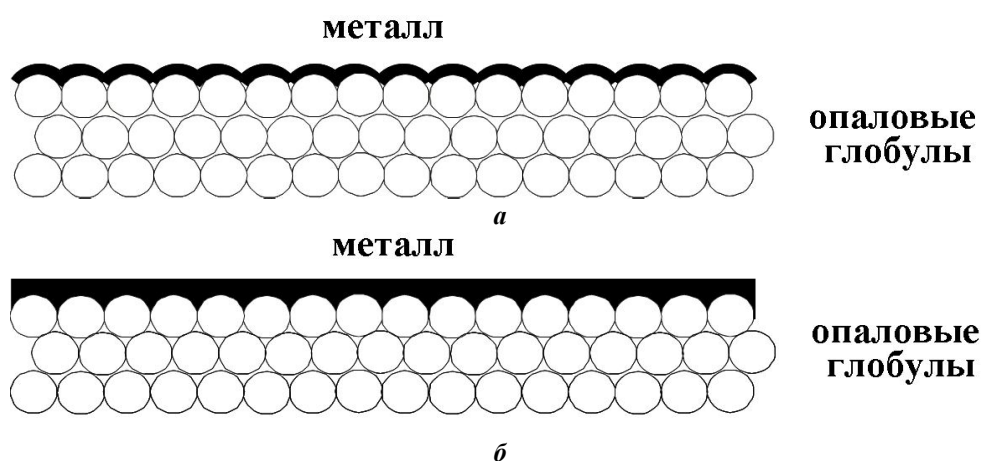


Рис. 1.11. Возможные способы распределения металла на поверхности опала [43].

В литературе [59, 60] указывается, что, меняя способ и условия напыления металла на поверхность опала в зависимости от поставленной задачи, можно получить также не только сплошную, но и островковую пленку (массивы наночастиц) металла на опаловых глобулах (рисунки 1.12 и 1.13). При этом согласно результатам экспериментов, проведенных в работе [60], ППП не возбуждались в случаях, когда серебро осаждалось на опаловые глобулы не сплошным слоем, а в виде отдельных, далеко отстоящих друг от друга кластеров, что препятствовало «перетеканию» плазмон-поляритонов.

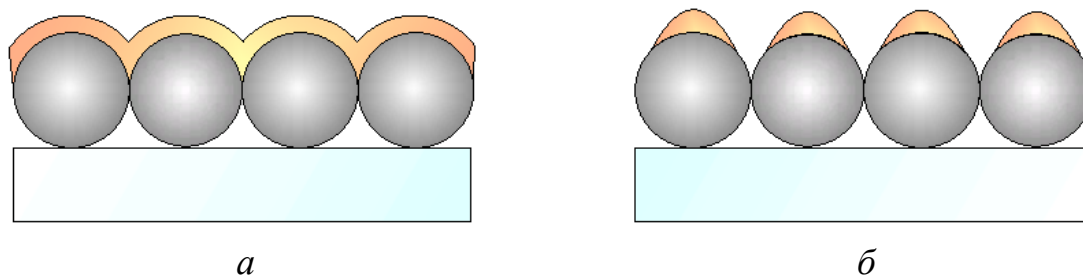


Рис. 1.12. Варианты структур, получаемых при осаждении тонкой пленки Au на опаловую матрицу: *a* — сплошная пленка; *б* — массивы частиц [59].

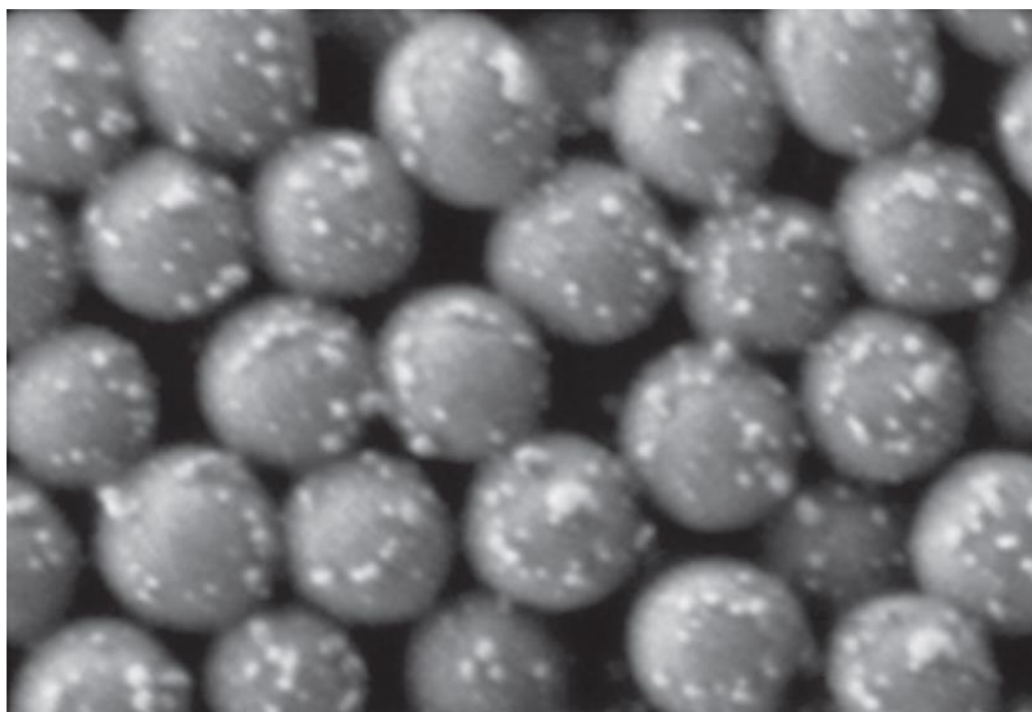


Рис. 1.13. Электронно-микроскопическое изображение кластеров Ag, распыленных ионным пучком на микросферы SiO₂ (угол между подложкой и мишенью – 45°, время напыления – 10 мин) [60].

Выводы из главы 1

1. Регулярные пористые диэлектрические матрицы на основе цеолитов, асбестов и опалов обладают большими возможностями в плане создания новых нанокomпозиционных материалов с заданными свойствами.
2. Научный и практический интерес представляет проблема получения новых матричных нанокomпозитов, в том числе – путем диспергирования полупроводников (йода и иодида меди) в пористых диэлектрических матрицах.
3. Фотонные кристаллы (ФК) при распространении света с длиной волны, сопоставимой с периодом модуляции показателя преломления, могут иметь запрещённые энергетические состояния (фотонные запрещённые зоны), что проявляется в возникновении максимумов в спектрах отражения и минимумов в спектрах пропускания.
4. Создание плазмон-фотонных гетерокристаллов (ПФГК) позволяет расширить функциональные возможности управления потоками электромагнитного (ЭМ) излучения благодаря дополнительным эффектам переноса энергии вдоль границы металл-диэлектрик за счёт поверхностных плазмон-поляритонов (ППП).
5. Практическая реализация ПФГК возможна путём нанесения тонких металлических покрытий на периодическую поверхность опаловой матрицы, что позволяет технологически достаточно просто обеспечить соответствие морфологии напылённого металлического покрытия особенностям поверхности исходного ФК и выполнение условия фазового синхронизма, необходимого для возбуждения ППП на границе раздела металл-диэлектрик.

Глава 2. Объекты и методы исследования

§ 2.1. Структура цеолитов

В 1756 году Ф. Кронстедт впервые заметил вспучивание (увеличение объема исследуемого образца, которое сопровождается выделением воды – дегидратацией) стильбита (минерала семейства гидратированных силикатов алюминия) при нагревании. По этой причине он ввел термин "цеолит" (в переводе с греческого "кипящий камень"). Подобное свойство характерно и для других минералов этого семейства: морденита, шабазита, клиноптилолита, фожазита, структуру которых образует кристаллический алюмосиликатный каркас, отрицательный заряд которого компенсируется катионами натрия, калия, кальция или магния. В отличие от кристаллогидратов, также выделяющих воду при нагревании, цеолиты поглощают и выделяют не только воду, но и другие разнообразные молекулы и без изменения кристаллической структуры. Поглощение молекул различных веществ цеолитами в отличие от координационного связывания в кристаллогидратах связано с явлением адсорбции – концентрированием вещества из газовой фазы на поверхности твердого тела (адсорбента) или в объеме образуемых его структурой пор.

Важно подчеркнуть, что процесс дегидратации цеолитов, обладающих жестким и стабильным в широком диапазоне температур каркасом, пронизанным регулярной системой связанных друг с другом полостей и каналов, является обратимым. Это отличает цеолитные матрицы и композиты на их основе от композитов с нерегулярной (стохастической) структурой, в которых расположение структурных элементов носит случайный или разупорядоченный характер. Примерами композиционных материалов на основе нерегулярных пористых матриц могут служить исследованные нами образцы твердого сапропеля (многовековых донных отложений пресноводных водоёмов, содержащих

большое количество органических веществ), обезвоживание которых, как показал эксперимент, носит необратимый характер (электрические характеристики сапропеля «помнят» предысторию образца, что можно рассматривать как эффект «памяти» [61]).

Поглотительная способность природных цеолитов (адсорбционный объем) невелика. Кроме того, они, как правило, адсорбируют только малые по размерам молекулы – воду, кислород, из-за этого их часто не использовали как адсорбенты. Несмотря на это, присутствие катионов делает цеолиты способными к ионному обмену в водной среде. Поэтому природные цеолиты использовали для уменьшения жесткости воды.

Первые попытки получить синтетические цеолиты были сделаны более 100 лет назад. Первый синтез силикатов в гидротермальных условиях был осуществлен Шафотле в 1845 г. В 1862 г. Сент-Клер Девиль создал синтетический калиевый филлипсит при нагревании силиката и алюмината калия при 200°C. В близких условиях при температуре до 170°C был получен синтетический шабазит. В 1948 г. профессором Р. Баррером начаты работы по синтезу цеолитов. В 50-х годах в лаборатории Р. Баррера был осуществлен синтез морденита, шабазита, филлипсита, фожазита, стронциевых и бариевых цеолитов. Опытами Баррера были намечены пути синтеза в условиях пониженных температур (100°C) при нормальном давлении. Д. Брек с сотрудниками смогли найти условия получения основных цеолитов общего назначения типа NaX и NaA. В нашей стране исследования по синтезу цеолитов были начаты еще в 1957 г. в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (ГрозНИИ), там же в 1961 г. был осуществлен первый промышленный синтез цеолита. С целью координации работ по синтезу, изучению свойств, промышленному производству и применению цеолитов в Советском Союзе в 1959 г. была создана Комиссия по цеолитам под председательством академика М.М. Дубинина (позже реорганизована в

Научный совет по адсорбентам). Историческая роль в области синтеза цеолитов в нашей стране принадлежит ученым ГрозНИИ (Я.В. Мирскому, В.В. Пирожкову, М.Г. Митрофанову, Н.Ф. Мегедь и др.).

В дальнейшем цеолиты начали находить все более широкое применение. В настоящее время ежегодное потребление цеолитов измеряется миллионами тонн. Области применения цеолитов весьма разнообразны – от обычного бытового использования до очистки радиоактивной местности и создания нанокompозитов на их основе.

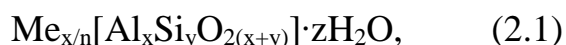
Цеолиты [62-67] и родственные им микропористые вещества являются материалами с постоянно расширяющимся множеством структур, составов и областей использования. Они представляют собой водные алюмосиликаты, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . В синтетических цеолитах алюминий и кремний можно заменить на атомы галлия, германия и фосфора.

Особенностью архитектуры кремнеалюмоокислородных каркасов цеолитов, отличающей их от родственных по химическому составу полевых шпатов, является наличие в них системы регулярных каналов и сообщающихся полостей с минимальными размерами, сравнимыми с размерами молекул. Максимальные размеры каналов и полостей в цеолитах могут достигать 1.0–1.5 нм. Благодаря наличию каналов и полостей, в которых находятся компенсирующие заряд каркаса катионы и молекулы воды, в кристаллической решетке цеолитов, в отличие от полевых шпатов, обеспечиваются возможности встречной диффузии ионов и гетеровалентного ионного обмена. Способность цеолитов к обмену катионов является одним из их характерных свойств. Обычно это катионы элементов с валентным интервалом от I до V: Na, K, Mg, Ca, Fe, Cr, Mn, Cu и др. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов довольно подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на

другие катионы. Характерной особенностью всех цеолитов является также присутствие воды во внутрикристаллических каналах как в виде обособленных молекул, занимающих фиксированное положение в решетке, так и в виде ассоциатов. В одних цеолитах внутрикристаллическая (или цеолитная) вода может быть постепенно и обратимо удалена при нагревании без разрушения структуры их кремнеалюмоокислородного каркаса, а в других (как в природных, так и синтетических цеолитах) катионный обмен или дегидратация сопровождается структурными изменениями решетки. Значительная подвижность, как катионов, так и молекул воды обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации.

Таким образом, характеристика цеолита включает три компонента: топологию каркаса, катионы, компенсирующие отрицательный заряд решетки из-за наличия алюминия, и цеолитная вода.

Общая формула цеолитов имеет вид:



где n – валентность катиона металла, z – число молекул цеолитной воды, x – число атомов Al, y – число атомов Si. Часть формулы, находящаяся в квадратных скобках, описывает состав каркаса, причем отношение $R=y/x$ в зависимости от структуры цеолита принимает различные значения (обычно от 1 до 5). Число z молекул воды в формуле определяется объемом полостей и каналов.

Первичной структурной единицей цеолитов является тетраэдр TO_4 , где T – это многозарядный ион, обычно Al^{+3} или Si^{+4} . Как и в других алюмосиликатах, в цеолитах Al, так же, как и Si, находится в тетраэдрической координации по кислороду и замещает Si в общем кремнеалюмоокислородном каркасе. Эти тетраэдры могут через общие ионы кислорода связываться в различные комплексы. Разные типы

алюмосиликатов образуются как в результате различного способа соединения тетраэдров в одномерные, двумерные или трехмерные структуры (вторичная структура), так и в результате замещения дополнительных катионов. В кристаллохимии цеолитов рассматривают 35 основных типов каркасов, а число возможных структур бесконечно.

Важной особенностью алюминия в тетраэдрическом окружении в каркасных структурах цеолитов является обязательное присутствие катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Это обстоятельство связано с необходимостью компенсации избыточного отрицательного заряда алюмокислородных тетраэдрических групп заряда групп $(AlO_4)^-$, в которых атом алюминия за счет привлечения одного дополнительного электрона образует равноценные ковалентные связи с каждым из четырех окружающих его атомов кислорода.

Из целого ряда имеющих довольно сложную структуру синтетических и природных цеолитов наиболее распространенными и широко изученными являются цеолиты типа А, Х и Y (два последних типа являются синтетическими аналогами природного фожазита).

Трехмерный кристаллический алюмосиликатный каркас цеолитов типа А, Х и Y построен из одних и тех же элементарных звеньев – тетраэдров TO_4 (рис. 2.1). 24 таких тетраэдра объединены в кубооктаэдр, или усеченный октаэдр, представляющий собой основную структурную единицу цеолитов. Каждый кубооктаэдр включает восемь шестиугольных граней октаэдра и шесть квадратных граней куба, в 24 вершинах которого расположены атомы кремния и алюминия, соединенные между собой 36 атомами кислорода. Центры кубооктаэдров расположены в позициях углеродных атомов в структуре алмаза и соединяются между собой с помощью либо 6 четырехчленных (цеолит А), либо 8 шестичленных (цеолиты Х и Y) кислородных окон с диаметром 0.20 – 0.25 нм. Кубооктаэдры образуют кристаллический каркас цеолитов (рис. 2.2).

Пространства внутри кубооктаэдров носят название малых полостей, или содалитовых ячеек, с диаметром $d = 0.65$ нм, а пространства, образованные внешними поверхностями кубооктаэдров и окон, – больших полостей с диаметром $d = 1.20–1.30$ нм. Каждая большая полость связана с 4 другими полостями двенадцатичленными кольцами с диаметром $d = 0.8$ нм, а с 4 содалитовыми ячейками – шестичленными кислородными кольцами с диаметром $d = 0.22–0.24$ нм. Элементарная ячейка цеолитов типа X и Y содержит 8 кубооктаэдров и соответственно относящихся к ним 16 шестичленных кислородных мостиков, а также по 8 больших и малых полостей.

Для математического описания топологии алюмосиликатных каркасов цеолитов упрощают атомную модель следующим образом. Если заменить каждый тетраэдр точкой, находящейся в его центре, и соединить соседние точки, то каркас цеолита будет иметь вид трехмерной сетки, в каждом узле которой соединяются четыре линии. При этом атомы кислорода находятся вблизи середины каждого отрезка, не совпадая с ней.

В настоящее время известно около 50 природных и более 100 разновидностей искусственных цеолитов. Рассмотрим структуру и свойства некоторых цеолитных матриц, наиболее часто используемых для создания нанокомпозитов на их основе.

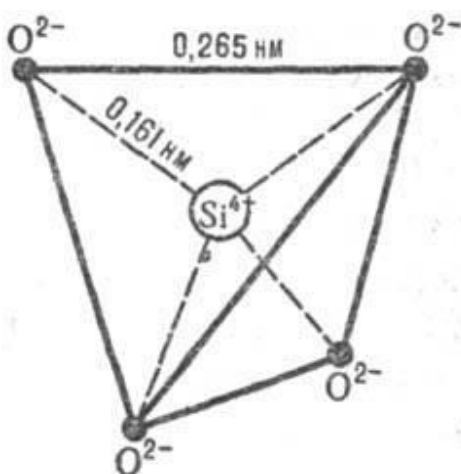


Рис. 2.1. Элементарный правильный кремнекислородный тетраэдр SiO_4^{4-} .

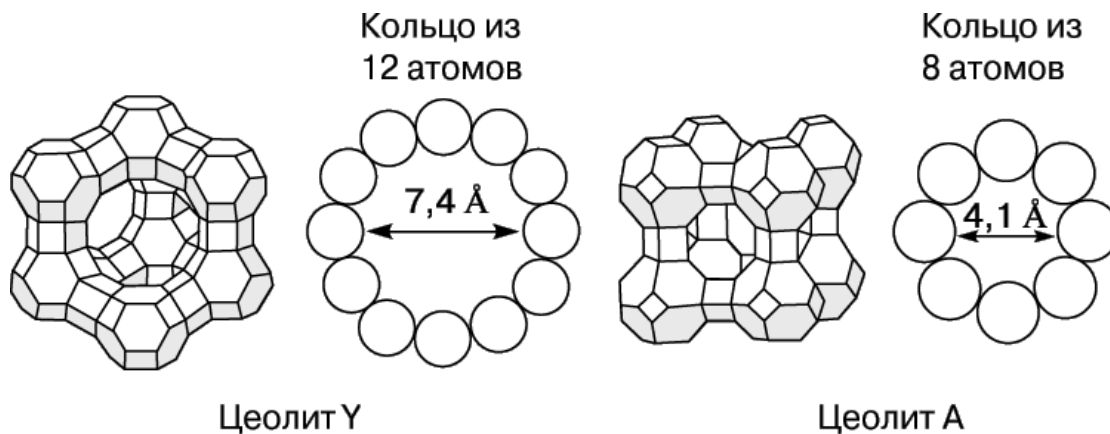
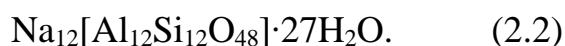


Рис. 2.2. Кристаллическая структура цеолитов типов Y и A.

§ 2.2. Структура цеолита типа A

Цеолит типа A часто используется в качестве регулярной пористой матрицы для создания нанокпозиционных материалов, поскольку его каркас обладает трехмерной системой пересекающихся каналов. Идеализированный состав элементарной ячейки цеолита A описывается следующей химической формулой [63]:



Алюмосиликатный каркас цеолита A (рис. 2.3) можно построить из простых кубов, образованных восемью тетраэдрами, и усеченных октаэдров, образованных 24 тетраэдрами. На середине ребер элементарной кубической ячейки с длиной ребра 1,23 нм располагаются кубические единицы, а в вершинах элементарной ячейки получаются усеченные октаэдры, внутри которых имеются полости с диаметром 0,66 нм. В центре элементарной ячейки образуется большая полость (так называемая α -ячейка), диаметр которой равен 1,14 нм. Каждая α -ячейка соединяется с 8 окружающими её β -ячейками посредством шестичленных окон диаметром 0,22 нм, а также с шестью α -ячейками восьмичленными окнами диаметром 0,43 нм. Таким образом возникает система пересекающихся каналов.

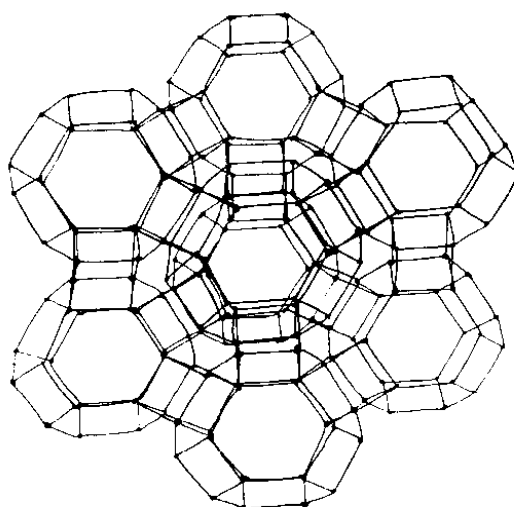
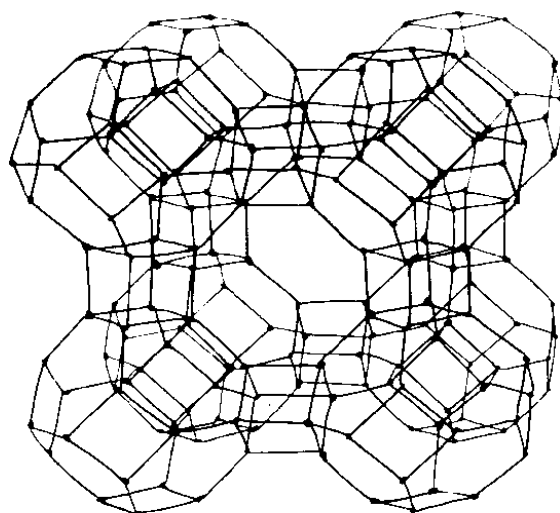
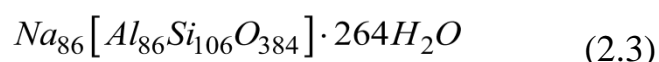


Рис. 2.3. Элементарная ячейка цеолита типа А (рисунки отвечают двум кристаллографическим направлениям).

Чаще всего цеолит А синтезируется в натриевой форме, другие катионные формы получают ионным обменом в водном растворе. Дегидратация цеолита типа А происходит при температуре около 400°С, причем каркас может оставаться стабильным до 700°С. Доля свободного объема в дегидратированном цеолите А составляет около 47% от объема кристалла.

§ 2.3. Структура цеолита типа X

Важнейшее преимущество цеолита типа X (и подобного ему цеолита типа Y) состоит в том, что он относится к наиболее «открытым» каркасным структурам: свободный объём в дегидратированном кристалле достигает 50% от его общего объёма. Идеализированный состав элементарной ячейки цеолита X описывается следующей химической формулой [63]:



Элементарная ячейка цеолита Y представлена на рис. 2.2. В этом случае, в отличие от цеолита A, усеченные октаэдры соединяются между собой через гексагональные призмы, содержащие 12 тетраэдров, таким образом, что каждая содалитовая ячейка соединяется с четырьмя такими же ячейками, образуя решетку алмазного типа. В такой структуре наряду с β - полостями размером 0,66 нм имеются полости с диаметром около 1,3 нм и концентрацией $n \approx 5,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, связанные друг с другом 12-членными окнами размером 0,74 нм.

В цеолитах типа X найдено 6 мест локализации катионов:

SI – в центрах гексагональных призм;

SI' – внутри содалитовых ячеек вблизи гексагональных призм;

SII – в больших полостях, вблизи 6 - членных колец напротив мест SI';

SII' – также внутри содалитовых ячеек, но вблизи одинарных шестичленных колец;

SIII – на стенках больших полостей на четырёхчленных кольцах в больших 12-членных окнах;

SIV – в больших полостях.

При дегидратации катионы могут смещаться из тех положений, где они были окружены молекулами воды, в положения вблизи атомов

кислорода каркаса. Удаление воды из цеолита X происходит при температуре около 400°C, а разрушение кристалла – при 760°C.

§ 2.4. Структура цеолита типа M (морденита)

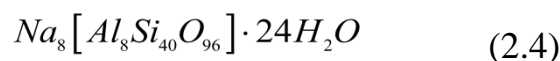
Среди используемых в адсорбции и катализе цеолитов особое место, благодаря своей кислотостойкости, термостабильности и кислотным свойствам, занимает цеолит типа M (морденит). Данный цеолит существует в природе, а также может быть получен синтетическим путем. Природный цеолит морденит известен более двухсот лет, он назван по имени селения Морден в Новой Шотландии. Его разновидностями являются деекит, птилолит, флокит, ардунит. Морденит выделяется в виде сферолитов, волокнистых или фарфоровидных агрегатов. Образует красивые включения в кальците, гейландите. Встречается в андезитах, риолитах. Вместе с халцедоном образует декоративную породу желтого, коричневого или синего цвета с эффектным ландшафтным узором — морденитовый трасс, который в некоторых странах довольно широко используется в качестве поделочного камня.

В США эту породу называют «биггсовская яшма»; в Чехии — «пуццолан». В Японии из подобного камня вырезана статуя Будды. Морденит встречается в Крыму, на знаменитой горе Карадаг. Отсюда еще один термин: «камень Айвазовского», которым иногда называют как сам минерал, так и сложенную им породу.

В промышленности используется синтетический цеолит в порошкообразном и гранулированном виде как ионообменник и адсорбент для осушки, очистки и разделения газовых и жидких сред, и как компонент катализаторов, либо как катализатор в процессах нефтехимии и нефтепереработки. Важнейшие из этих процессов: удаление оксидов азота и серы из технологических потоков; извлечение аминов, редких металлов из сточных вод; разделение воздуха; селективный гидрокрекинг.

Первые воспроизводимые синтезы цеолита типа морденит были проведены Баррером в 1948 году. Водный раствор алюмината натрия, содержащий карбонат натрия, интенсивно перемешивали с водной суспензией геля кремневой кислоты, к которой предварительно добавляли необходимое количество гидроксида натрия. Гелеобразную смесь выпаривали при температуре не выше 110°C и получали гель, химический состав которого был близок к составу морденита. Кристаллизацию проводили, нагревая гель с водой в автоклаве при температурах до 300°C. Известны различные способы синтеза морденита: на основе сырья синтетического и природного происхождения, в присутствии органических темплатов и с использованием вторичного сырья.

Идеализированный состав элементарной ячейки натриевой формы морденита описывается следующей формулой [63]:



Морденит имеет сложную структуру (рис. 2.4 [12]): горизонтальные четырехчленные кольца разделены парами наклонных пятичленных колец с общей стороной. Из сочетания таких колец образуются искривленные двенадцатичленные кольца, ограничивающие большие каналы с эллиптическим сечением, стенки этих каналов образованы пяти-, шести- и восьмичленными кольцами, причём через последние по зигзагообразным каналам можно попасть в соседние большие каналы. При этом в структуре морденита формируется двумерная система каналов: большие каналы с эллиптическим сечением размером 0,67 нм × 0,70 нм и малые с сечением 0,29 нм × 0,57 нм. Большие каналы, параллельные оси \vec{c} монокристалла, одномерны, поэтому они могут блокироваться даже из-за незначительного нарушения кристаллической решетки или присутствия в них катионов. Согласно литературным данным [64, 65] катионы натрия в мордените преимущественно располагаются в позициях I, IV, VI (рис. 2.4).

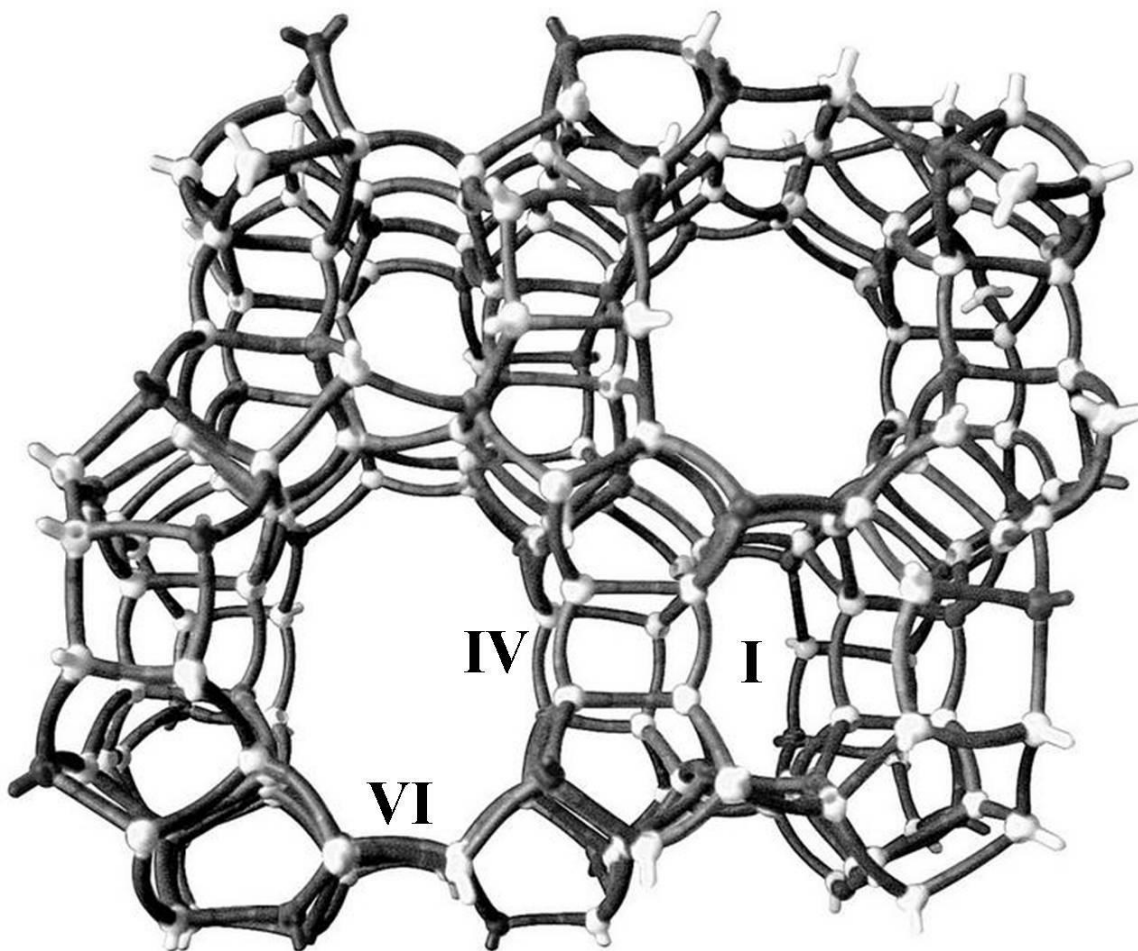


Рис. 2.4. Модель кристаллической структуры цеолита типа М (морденита).
Цифры I, IV и VI указывают позиции, преимущественно занимаемые катионами натрия [64, 68].

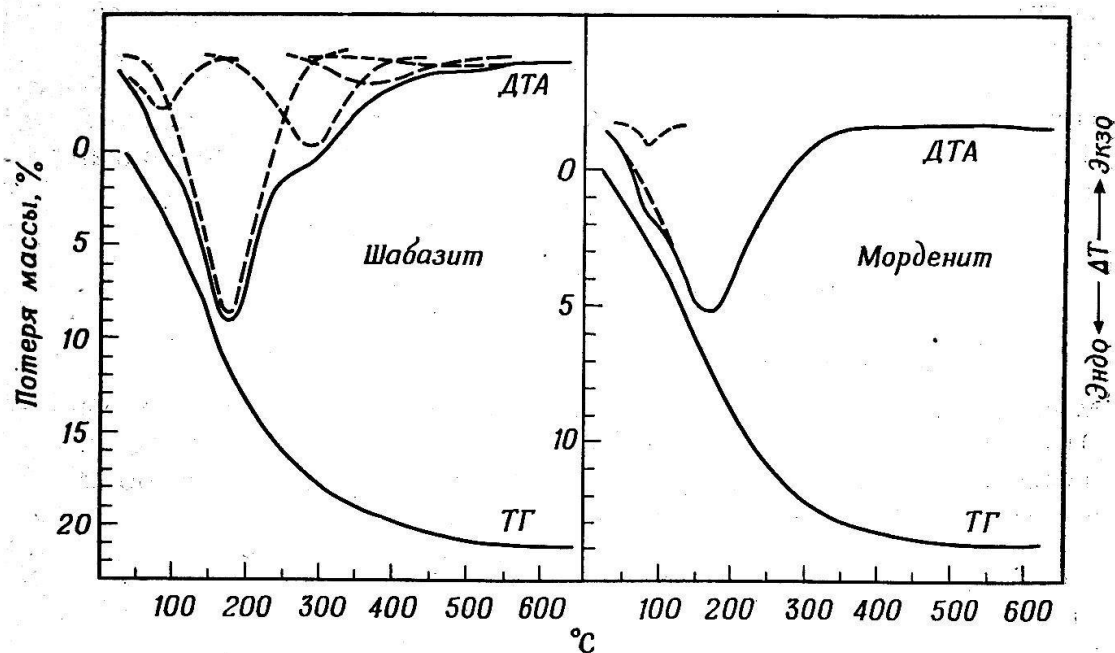


Рис. 2.5. [67]. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) для шабазита и морденита при давлении паров воды 0,03 атм. Штриховые линии показывают форму пиков, полученных разложением на составляющие кривых, показанных сплошными линиями.

В синтетической широкопористой модификации морденита отсутствуют примеси, блокирующие каналы в природном минерале, который относится к наиболее высококремнистым цеолитам [66].

Морденит можно считать одним из термостабильных цеолитов, что связано, вероятно, с большим числом энергетически стабильных пятичленных колец в его каркасе. Его дегидратация протекает непрерывно, и вплоть до 800°C не наблюдается никаких изменений в структуре. Однако, на кривой дифференциального термического анализа (ДТА), характеризующей выделение воды из морденита [67], наблюдаются пики (рис. 2.5), которые, как будет показано ниже, коррелируют с характерными особенностями температурной зависимости ионной проводимости цеолита типа М, некоторые физические свойства которого исследованы в настоящей работе.

§ 2.5. Структура цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI и хризотил-асбестов

В отличие от описанных выше типов цеолитов, в роли центрального T - атома первичного элемента (тетраэдра) синтетических цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI ($AlPO_4-5$ или $SAPO-5$) может выступать не только атом четырехвалентного кремния Si или трёхвалентного алюминия Al, но и атом пятивалентного фосфора P. Поэтому компенсация электрического заряда в таких веществах осуществляется за счёт равного количества тетраэдров AlO_4 и PO_4 , так что полости и каналы цеолитоподобных алюмофосфатов AFI свободны от дополнительных катионов металла, что облегчает введение в эти пористые матрицы вещества - «гостя» (в этом качестве могут выступать не только неорганические вещества, но органические соединения и нанотрубки).

В идеальном случае состав элементарной ячейки AFI описывается следующей химической формулой: $Al_{12}P_{12}O_{48}$, а параметры элементарной ячейки составляют $a = 1,37$ нм и $c = 0,84$ нм. Каналы в структуре этих цеолитоподобных алюмофосфатов образованы двенадцатичленными кольцами диаметром 0,73 нм и параллельны оси \vec{c} кристалла (рис. 2.6).

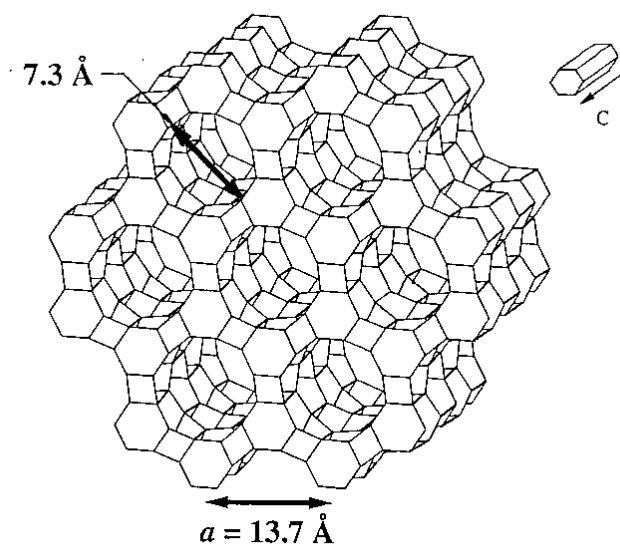


Рис. 2.6. Структура цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI [69].

В настоящей работе исследовались также нанокомпозиты на основе матрицы хризотил-асбеста – гидросиликата магния, содержащие трубки с внутренним диаметром около 5 нм (рис. 2.7), диаметр которых на порядок превосходит диаметр каналов матрицы AFI [70, 71].

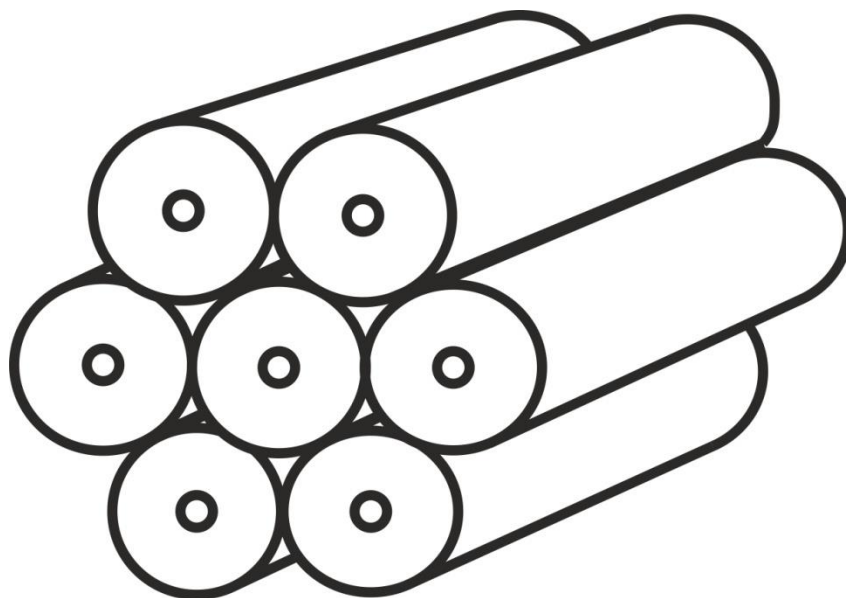


Рис. 2.7. Модель структуры пористой диэлектрической матрицы асбеста.

§ 2.6. Структура пористого оксида алюминия

Пористый оксид алюминия (ПОА, рис. 2.8) получают с помощью специальной электрохимической обработки оксида алюминия (например, использованный нами ПОА получали двухстадийным анодированием в растворе щавелевой или ортофосфорной кислоты [23, 72]).

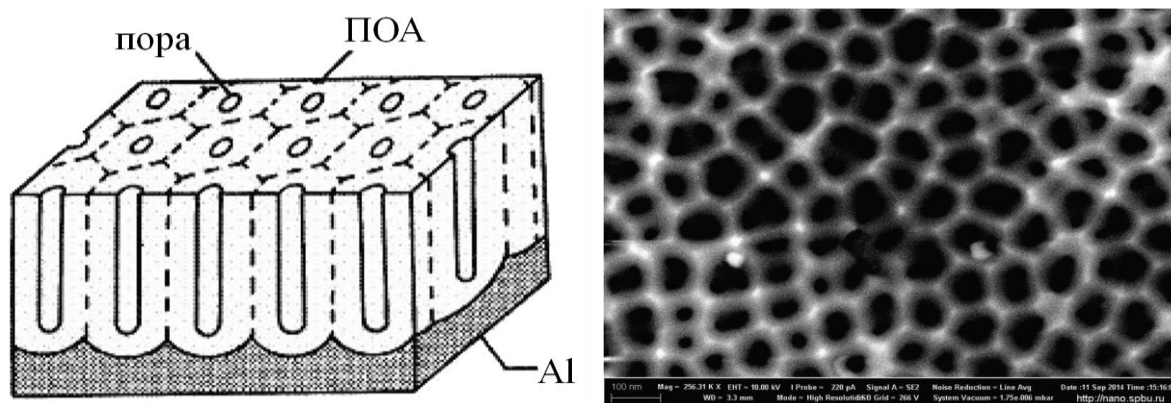


Рис. 2.8. Модель и СЭМ-изображение структуры ПОА (porAl_2O_3).

§ 2.7. Структура опалов

Природный опал (от санскритского «упала» – «драгоценный камень») – минерал с химической формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, представляющий водосодержащий коллоидальный гидроксид кремния глобулярного строения. Находящаяся в опале вода является адсорбционной, её массовая доля может составлять до 30%. Удаление воды не вносит структурных изменений, хотя внешний вид и ряд физических свойств опала при этом меняются. Скорости потери физически и химически связанной воды максимальны при 110 – 130°C и 320 – 600°C соответственно. Процесс дегидратации происходит при термической обработке образца и не ведёт к его структурным изменениям. Окраска минерала определяется содержанием в нём естественных примесей, поэтому в природе можно встретить самые разнообразные цветовые оттенки. Настоящий черный опал очень редок: большая часть образцов этой разновидности имеет темно-серую или синюю окраску. Огненный (благородный) опал – это драгоценный камень с радужной игрой цветов, которая так привлекает людей, что в мире минералогии получила специальное название – иризация, или иридизация (от греческого слова «радуга»). Иризация характерна не только для опала, но и для таких минералов, как кальцит, лабрадор. Однако именно от опала происходит термин «опалесценция», означающий особый тип рассеяния излучения.

Опалы требуют осторожного обращения, минералы чувствительны к нагреванию, боятся излишней сырости, хотя всегда содержат воду, которая со временем может испариться на воздухе, отчего камень поблекнет, а то и совсем потрескается и разрушится. Для сохранения игры цвета и прозрачности опала при обезвоживании его прежде рекомендовали зарывать в землю – это позволит камню терять влагу постепенно. Теряя часть своей воды, опал превращается в халцедон – разновидность кварца

со скрытокристаллической волокнистой структурой. Некоторые виды халцедона также являются драгоценными камнями.

Красота и привлекательность опала, замеченная человеком при исследовании данного минерала, связана с игрой цветов на его периодической структуре, т.е. является проявлением свойств фотонного кристалла, поэтому опал можно по праву назвать природным фотонным кристаллом – твердотельной структурой с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью, либо неоднородностью, период которой сравним с длиной волны света. Разумеется, природа не создает идеальных кристаллов. В природных фотонных кристаллах обычно оказывается множество дефектов – это «лишние» кварцевые сферы или пустоты, которые создают большую насыщенность, но в то же время делают их непригодными для применений в промышленной технологии. По этой причине для современных приборов и исследований необходимо научиться создавать искусственные опалы. В настоящее время с такой задачей ученые справились.

Опалесценция (отражение молочно-белого или перламутрового света) обычных опалов связана с рассеянием света на структурных дефектах. Ирризация (оптический эффект, проявляющийся у некоторых минералов в виде радужного цветового сияния при ярком освещении на ровном сколе камней и особенно после их полировки) благородных опалов обусловлена дифракцией электромагнитных волн на их трёхмерной упорядоченной структуре, которая образована плотно упакованными сферическими частицами с диаметрами порядка половины длины волны видимого света. Изображение гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры опала, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлено на рис. 2.9, а схема, поясняющая укладку сфер в благородном опале – на рис. 2.10. В реальных

опалах правильный порядок чередования шаровых слоев, свойственный для ГЦК структуры, зачастую нарушается.

Вплоть до начала XX века самые качественные опалы поступали из месторождения Червеница в Чехии. Затем были открыты австралийские опалы. Опалы обычно встречаются в виде тонких (1–2 мм) прослоек или мелких линз, как правило, в песчаниках. Помимо Австралии месторождения благородного опала имеются в Бразилии, Гватемале, Гондурасе, Японии и США (шт. Невада). Природный опал образуется из геля кремнезёма – продукта распада скелетных остатков кремниевых организмов, однако также может являться продуктом химического выветривания силикатных пород.

Постепенное накопление сведений о структуре опала и развитие теории его образования в природе позволили осуществить лабораторный синтез данного минерала. Патент на изготовление синтетического опала был выдан в 1964 году гражданам Австралии А. Гаскину и П. Дарре. Первая стадия процесса синтеза включала в себя приготовление шариков кремнезема требуемого размера. Раствор натриевого силиката деионизировался нагреванием с ионообменными смолами при температуре 100°C в течение от 30 до 100 ч. Этот процесс содействует осаждению коллоидного кремнезема, который затем образует шарики размеров, характерных для благородного опала. Более крупные шарики, которые могут сформироваться в это время, периодически удалялись путем перемешивания жидкости и использования центрифуги.

Полученную суспензию выдерживали в высоком цилиндре в течение нескольких недель для осаждения частиц. После того как шарики распределялись по слоям и наиболее крупные частички опускались на дно, с помощью пипетки извлекался слой, содержащий шарики нужного диаметра, без нарушения выше- и нижележащих слоев.

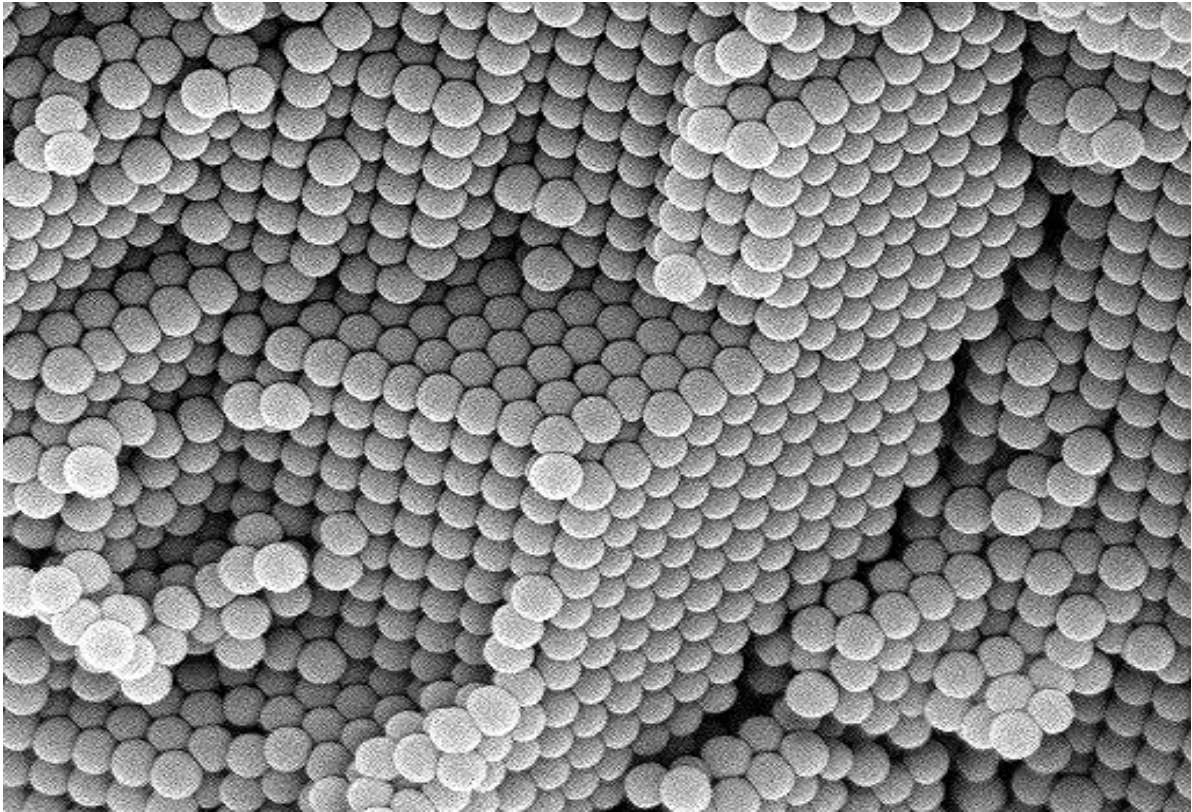


Рис. 2.9. СЭМ - изображение опала, образованного плотно упакованными сферическими частицами диаметром $D = 415$ нм [69].

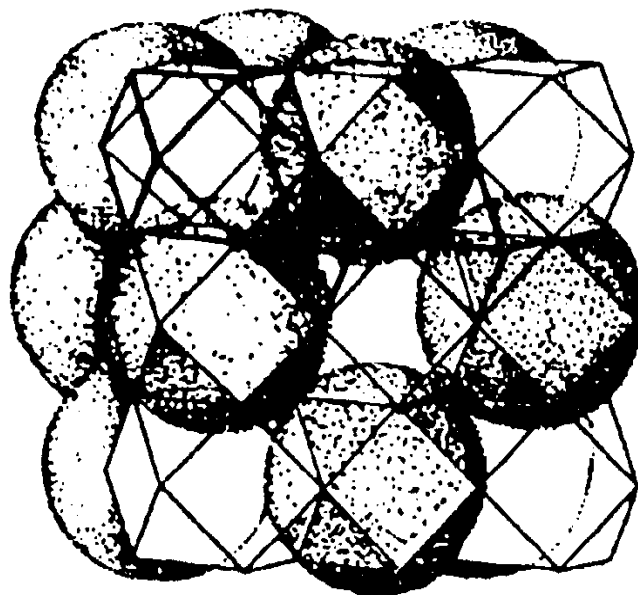


Рис. 2.10. Укладка сфер в кубической структуре опала [42].

В синтетических опалах монодисперсные сферические частицы SiO_2 образуют плотно упакованные слои, параллельные поверхности роста. Тип решётки, образованной наложением этих слоёв друг на друга вдоль ростовой оси, определяется последовательностью их взаимного чередования. В трёхмерной плотноупакованной структуре возможны три положения таких слоёв, условно обозначаемые как А (синие шарики на рис. 2.11), В (оранжевые шарики на рис. 2.11) и С (если шарики третьего слоя не находятся над шариками слоя А, а занимают другие свободные позиции). Чередование этих слоев может соответствовать последовательности АВСАВС..., характерной для ГЦК-решетки, или АВАВАВ..., характерной для гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки. Численное моделирование идеального кристалла из жестких шаров показывает, что более устойчивой является ГЦК-структура.

Поэтому в структуре опала существует два вида полостей, или пустот (рис. 2.11): тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О). Т-полость ограничена четырьмя стенками (треугольными сегментами сферических поверхностей) и соединяется с соседними пустотами четырьмя окнами, имеющими форму треугольников, в которых стороны являются дугами окружностей. О-полость ограничена шестью четырёхугольными сегментами сферических поверхностей и восемью треугольными окнами, аналогичными таковым в тетраэдрических пустотах. В результате движения вдоль канала после О-полости через треугольное окно мы попадаем в Т-полость, затем через такое же окно снова в О-полость.

Каждая опаловая глобула может быть образована более мелкими плотноупакованными шариками кремнезёма (рис. 2.11); те, в свою очередь, также выстраиваются из более маленьких шариков и т.д. Легко заметить, что опал представляет собой структуру фрактального («матрешечного») типа. При этом выделяют сферы первого, второго и третьего порядков.

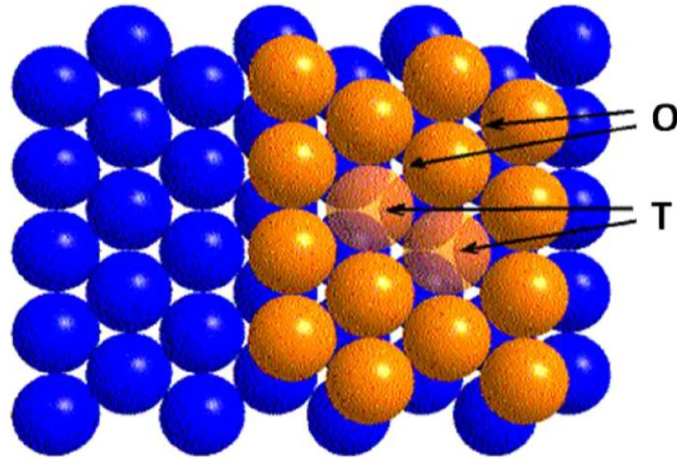


Рис. 2.11. Тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) полости в структуре опала [69].

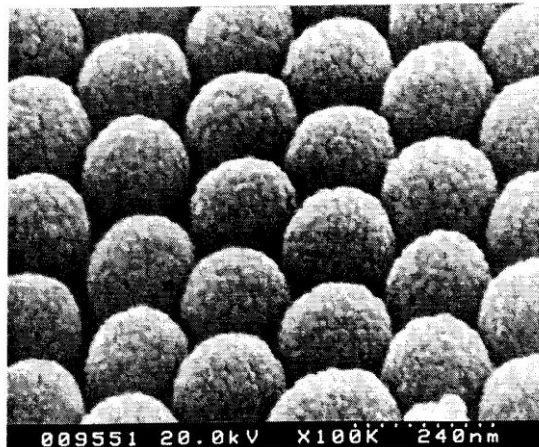


Рис. 2.12. Изображение опала, полученное методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения [73].

Упорядоченная структура благородных опалов, образованная плотно упакованными сферами с диаметрами порядка половины длины волны видимого света, способна играть роль трехмерной дифракционной решётки для электромагнитного излучения этого спектрального диапазона. Ввиду брэгговской дифракции на этой решетке свет с определёнными длинами волн λ не проникает в опал, что проявляется в виде максимумов в спектрах отражения и коррелирующих с ними минимумов в спектрах оптического пропускания образцов (рис. 2.13), поэтому опалы можно рассматривать как фотонные кристаллы (ФК).

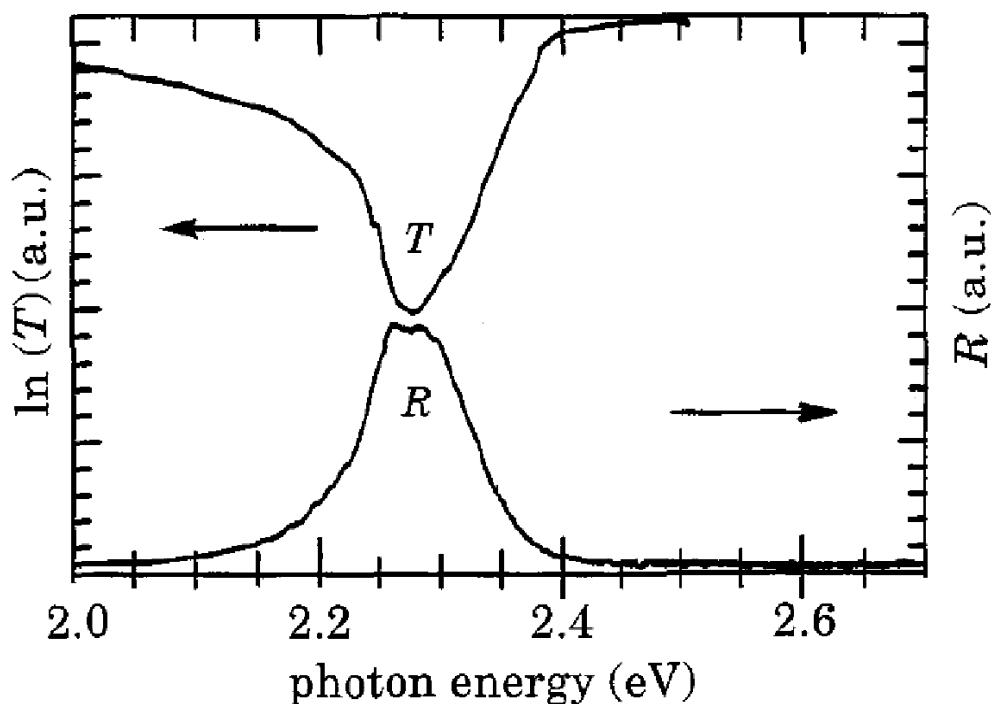


Рис. 2.13. Спектры отражения (R) и пропускания (T) синтетического опала с диаметром сфер 200 нм при нормальном падении света на поверхность образца [12].

§ 2.8. Методика исследования электрических свойств цеолитов и нанокompозитов на их основе

На протяжении более чем полувековой истории развития методов исследования электрических свойств цеолитов их электропроводность изучалась либо на образцах природных минералов достаточно больших размеров, либо (чаще всего) – на спрессованных под большим давлением поликристаллических таблетках. Этот метод был использован и нами, причем приготовление образцов цеолита для электрических измерений осуществлялось следующим образом. Микрокристаллы цеолитов типов А или М прессовались с помощью гидравлического пресса под давлением 100 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм со связующим веществом (бромидом калия), масса которого составляла 50% массы таблетки. Измерения электрофизических характеристик образцов на переменном токе с графитовыми электродами проводились с помощью

RLC – измерителя E7–13 на частоте 1 кГц с использованием параллельной схемы замещения, на постоянном токе – с помощью микроамперметра М-95. Температурные зависимости проводимости и ёмкости исследовались в динамическом режиме – при непрерывном нагревании или охлаждении таблетки со скоростью от 1 до 2 градусов в минуту.

Вместе с тем, использование подобных методов всегда сопряжено со структурными нарушениями образцов и необходимостью учёта электрических свойств границ между отдельными зёрнами поликристалла при вычислении удельной проводимости цеолитов, что осложняет интерпретацию результатов.

В связи с этим большими преимуществами обладают методы измерения электрических свойств монокристаллических образцов цеолитов. При этом следует отметить, что размеры синтезируемых в настоящее время монокристаллов цеолитов, как правило, не превышают нескольких десятков микрон, что приводит к необходимости разработки специальных экспериментальных методик исследования физических свойств подобных микрообразцов. Эти экспериментальные методики, описанные в монографиях [15, 69], 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 нагревании и освещении.

В первом из этих методов вырезанная из золотой фольги полоска с размерами 0,03 мм × 0,3 мм × 3 мм с помощью двух наложенных на неё кусочков индия толщиной около 0,1 мм укреплялась на кварцевой, ситалловой или сапфировой подложке. Получение слоя индия нужной толщины и закрепление его (вместе с золотой полоской) на подложке достигалось путём механического раскатывания индия стальным валиком. Не покрытую индием среднюю часть золотой полоски разрезали лезвием

бритвы и в полученный межэлектродный зазор вводили исследуемый микрокристалл с помощью вольфрамовой иглы, заточенной электрохимическим способом в растворе КОН. Микрофотография готовой измерительной ячейки представлена на рис. 2.14.

В настоящей работе применялся и упрощенный вариант данного метода, при котором на ситалловой или кварцевой подложке формировали измерительную ячейку с индиевыми электродами.

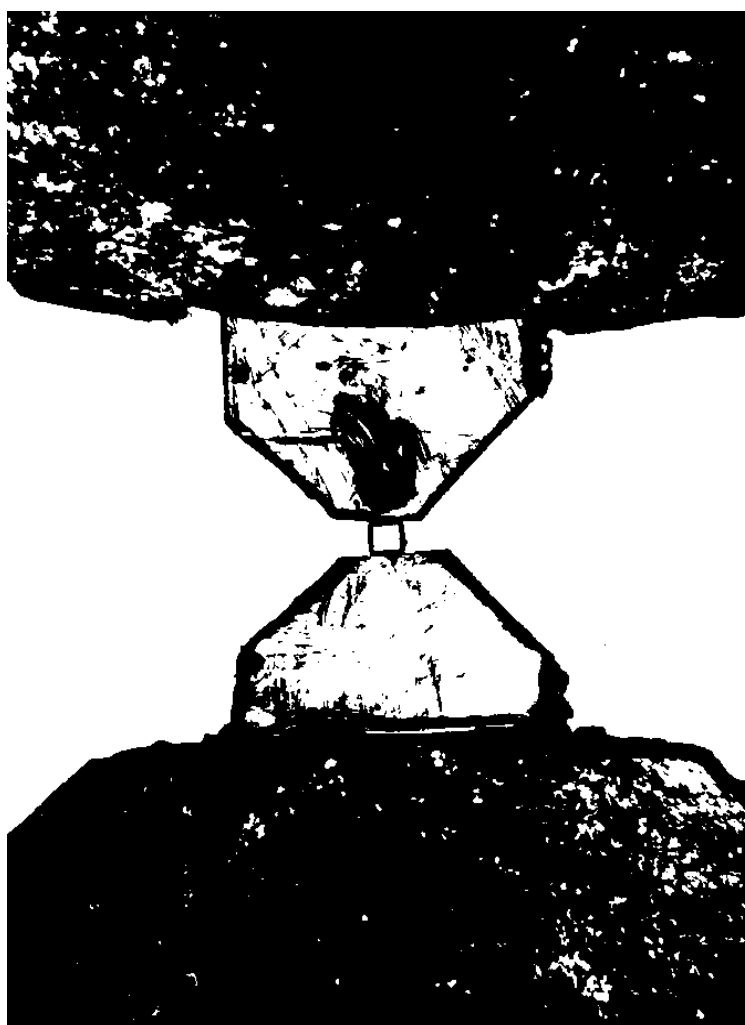


Рис. 2.14. Микрофотография монокристалла цеолита типа А, имеющего форму куба с длиной ребра 30 мкм, установленного между золотыми контактами, укрепленными на кварцевой подложке с помощью двух полосок индия [15, 69].

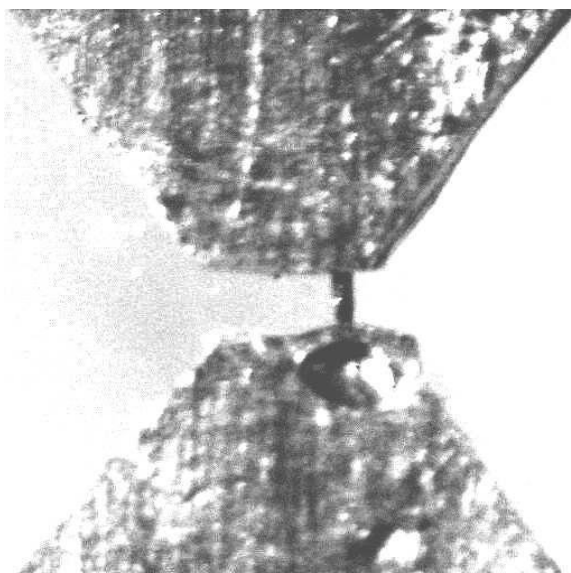


Рис. 2.15. Микрофотография монокристалла нанокomпозиционного материала размером $150 \text{ мкм} \times 30 \text{ мкм}$, установленного между индиевыми электродами на кварцевой подложке.

Для этого путем механического раскатывания стальным валиком на подложку наносился тонкий слой индия. Затем при помощи лезвия бритвы полоске индия придавалась необходимая форма электродов. В межэлектродный зазор вводился исследуемый микрообразец цеолита или асбеста (рис. 2.15).

Рассмотренные ячейки с прижимными электродами являлись частью электрической цепи, источником напряжения в которой служил универсальный источник питания УИП-2. Измерение тока производилось электрометром СП-1М «Кактус» с точностью 10^{-14} А при напряжениях в интервале от 1 до 200 В. Верхняя граница напряжений определялась размерами микрокристаллов и не должна была превышать напряжения, достаточного для возникновения газового разряда между электродами.

Термо-э.д.с. микрообразцов измерялась импульсным методом [74-76]. Кристалл зажимался между верхним «холодным» электродом (вольфрамовой иглой) и нижним электродом (золотой фольгой), температура которого скачком повышалась на 10 К.

§ 2.9. Методика исследования структуры и оптических свойств пористых диэлектрических матриц и нанокomпозитов на их основе

Структура пористых диэлектрических матриц и нанокomпозитов на их основе исследовалась в настоящей 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). При этом можно было вырезать заданную часть образца сфокусированным ионным пучком и после удаления этой части наблюдать поперечное сечение слоистой системы (FIB-технология).

Спектры диффузного отражения порошков цеолитов и нанокomпозитов на их основе измерялись стандартным методом с помощью спектрофотометра СФ-16 с приставкой диффузного отражения ПДО-1 в диапазоне длин волн от 220 до 1200 нм. В качестве эталона применяли оксид магния. Оптическое поглощение образцов в относительных единицах рассчитывалось по спектрам диффузного отражения порошков с помощью классической функции Гуревича–Кубелки–Мунка [77, 78]:

$$F(R_d) = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d}. \quad (2.5)$$

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения цеолитов изучались с помощью лабораторного Фурье-спектрометра ФСМ 1201 (рис. 2.16). При подготовке образца к измерениям порошок цеолита помещался на подложку из NaCl, KCl или KBr размером около 1 см × 1 см. Поскольку измерительная ячейка располагалась в спектрометре вертикально, монокристаллы цеолита закреплялись на подложке при температуре ~300°C при помощи очищенного трансформаторного масла, которое, как и подложка, в рабочей ИК области спектра не имело линий поглощения.



Рис. 2.16. Фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ 1201.

Оптические свойства фотонных и плазмон-фотонных кристаллов изучались методом брэгговской спектроскопии с угловым разрешением на экспериментальных установках, созданных на базе спектрометров Ocean Optics QE65000 (рис. 2.17) и USB650 Red Tide. Спектры пропускания при нормальном падении света на образцы исследовались также с помощью спектрофотометра КФК-ЗКМ.

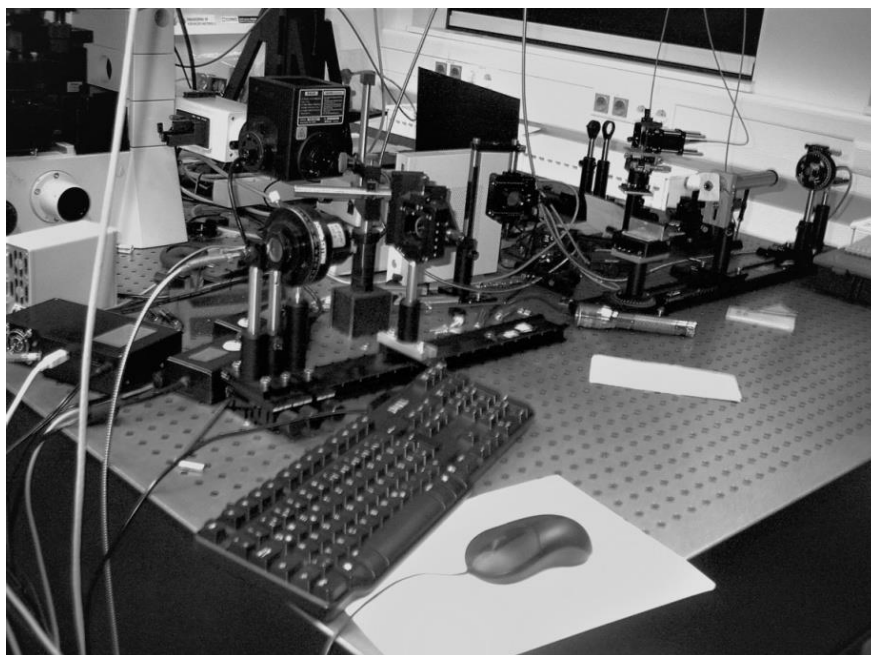


Рис. 2.17. Экспериментальная установка для исследования спектров брэгговского отражения и пропускания образцов с угловым разрешением.

Эллипсометрические измерения проводились в работе с помощью спектроэллипсометра «Эллипс-1891» (рис. 2.18). Отметим, что при изучении спектров отражения при больших углах падения света, когда поляризационная анизотропия оптических свойств фотонных и плазмон-фотонных кристаллов для электромагнитных волн с *p*- и *s*- поляризациями выражена максимально, метод спектральной эллипсометрии обладает преимуществами в сравнении с методом брэгговской спектроскопии, поскольку интенсивность брэгговских спектров отражения для данного диапазона углов может быть низкой вследствие рассеяния света в образце. Как известно [79], амплитудные коэффициенты отражения для двух типов поляризации электромагнитной волны (r_p и r_s) связаны с эллипсометрическими параметрами Ψ и Δ соотношением

$$tg\Psi \cdot e^{i\Delta} = r_p/r_s. \quad (2.6)$$

Сходство оптических спектров металодиэлектрических структур на основе опалов, полученных двумя методами (рис. 2.19), подтверждает возможность использования спектральной эллипсометрии для исследования свойств таких образцов. При этом следует учитывать, что в основное уравнение эллипсометрии отраженного света (2.6) входит отношение комплексных амплитудных коэффициентов отражения, тогда как в непосредственно измеряемых в эксперименте спектрах отражения определяется отношение интенсивностей падающего и отраженного света.

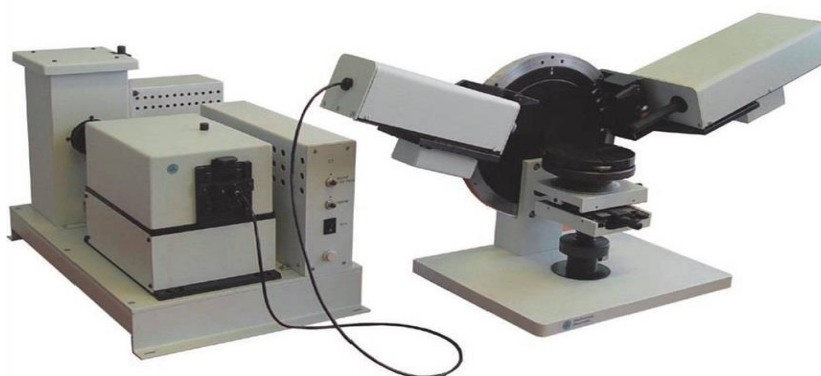


Рис. 2.18. Спектроэллипсометр «Эллипс-1891».

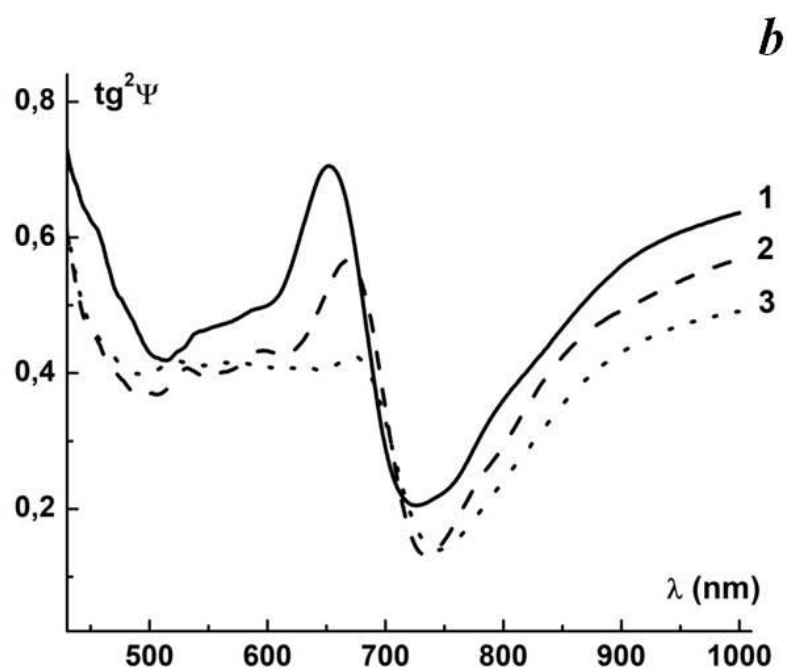
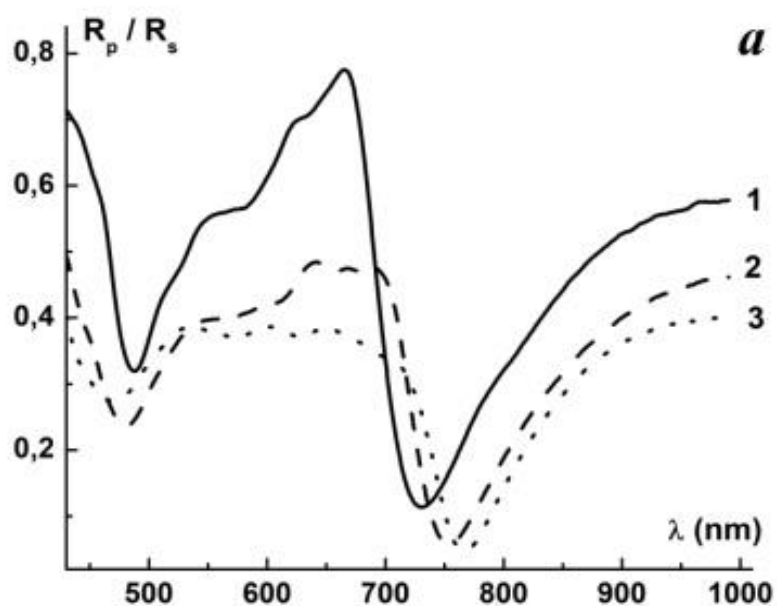


Рис. 2.19. Оптические спектры металлодиэлектрической структуры, полученные делением коэффициентов отражения при p - и s -поляризациях света (a) и с помощью эллипсометрических измерений (b) при углах падения 50° (1), 60° (2) и 70° (3).

§ 2.10. Методика получения нанокомпозитов 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 нанокомпозитов 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.

Для получения матричного нанокомпозиционного материала CuI / ПОА предварительно из пористого оксида алюминия (ПОА) были изготовлены мембраны электрохимическим методом двухстадийного (время 1-й стадии – 10 ч, время 2-й стадии – 48 ч) анодирования [72] в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 и в щавелевой кислоте $COOH-COOH$. При этом использовался стеклянный сосуд, тефлоновый уплотнитель и свинцовый электрод. Условия анодирования приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Условия анодирования.

Кислота	Концентрация	Напряжение анодирования	Температура
Ортофосфорная	0.1M	160 В	3°C
Щавелевая	0.3M	40 В	8°C

Отделение оксидной пленки от алюминия производили путем растворения алюминия в растворе. Чтобы предотвратить попадание раствора в поры, со стороны пор на образец по периметру приклеивали тефлон лаком Sally Hansen MAXIMUM GROWTH (рис. 2.20). Затем

пленки промывали ацетоном, дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Барьерный слой вскрывали в 3% ортофосфорной кислоте при температуре 60°C. Контроль вскрытия пор осуществлялся путем измерения тока, протекающего через мембрану [80], в специально сконструированной для этого ячейке, состоящей из двух емкостей, между которыми зажималось стекло с отверстием.



Рис. 2.20. Оксид алюминия на алюминиевой подложке с закрытыми тефлоном порами.

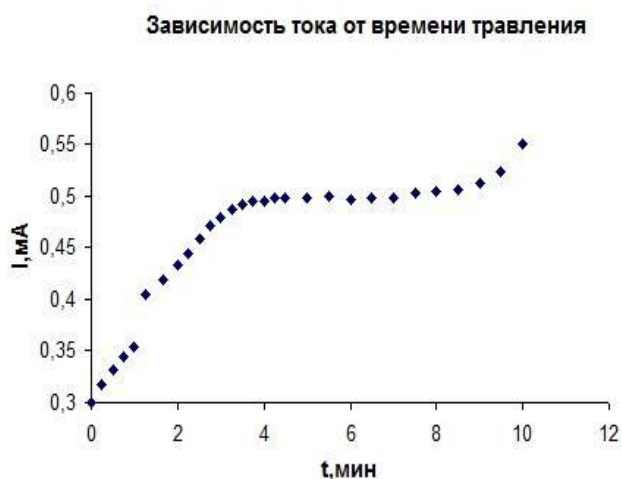
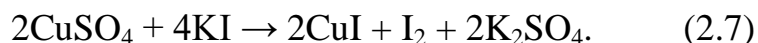


Рис. 2.21. Вскрытие барьерного слоя образца ПОА, полученного анодированием в щавелевой кислоте.

Образец приклеивался к стеклу с помощью силикона. Электроды были изготовлены из свинца. В емкость со стороны барьерного слоя заливался раствор кислоты. Во вторую емкость заливалась вода. На электроды подавалось напряжение 1,5 В. Момент вскрытия барьерного слоя определялся по резкому возрастанию тока, протекающего через мембрану. На рис. 2.21 изображен график зависимости тока, протекающего через мембрану, от времени для образца, полученного двухстадийным анодированием в щавелевой кислоте.

Для образца, полученного анодированием в щавелевой кислоте, вскрытие пор проводили в течение 4 мин, для образца, полученного анодированием в ортофосфорной кислоте, – в течение 18 мин.

Иодид меди был получен в мембранах ПОА методом встречной диффузии реагентов – CuSO_4 (ч) с одной стороны и KI (ч) с другой стороны в соответствии с уравнением реакции:



Использовался 1 М раствор CuSO_4 и 2 М раствор KI . Образцы, полученные анодированием в ортофосфорной кислоте, заполнялись в течение промежутка времени от 25 до 47 часов. Образец, полученный анодированием в щавелевой кислоте, заполнялся в течение 7 суток. Образцы промывались в дистиллированной воде, высушивались на воздухе и хранились в вакууме.

Оценка степени заполнения пор матрицы - «хозяина» (ПОА) веществом - «гостем» (CuI) проводилась на основе оптических характеристик образцов. Спектральные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, полученные по результатам эллипсометрических измерений для матрицы - «хозяина» – ПОА, вещества - «гостя» – «массивного» поликристаллического CuI и нанокompозита $\text{CuI} / \text{ПОА}$, представлены на рис. 2.22.

В простейшем случае эффективную диэлектрическую проницаемость рассматриваемых сред можно оценить по формулам:

$$\varepsilon'_{matrix} = f + (1-f) \varepsilon'_{alumina} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon'_{composite} = (f-x) + (1-f) \varepsilon'_{alumina} + x \varepsilon'_{CuI}. \quad (2.9)$$

Здесь $\varepsilon'_{matrix} \approx 2,0$ – диэлектрическая проницаемость исходной матрицы ПОА (поры которой заполнены воздухом), f – ее пористость, $\varepsilon'_{alumina}$ – диэлектрическая проницаемость «массивного» Al_2O_3 , $\varepsilon'_{composite} \approx 2,5$ – диэлектрическая проницаемость нанокompозита $\text{CuI} / \text{ПОА}$, $\varepsilon'_{CuI} \approx 4,3$ –

диэлектрическая проницаемость «массивного» кристаллического CuI, x – доля объема нанокompозита, занятая наночастицами иодида меди.

Выражая искомую величину x из формул (2.8) и (2.9), получим:

$$x = \frac{\varepsilon'_{composite} - \varepsilon'_{matrix}}{\varepsilon'_{CuI} - 1} \approx 0,15$$

Таким образом, вещество - «гость» (CuI) заполняет около 15% объема полученного нами нанокompозиционного материала CuI / ПОА.

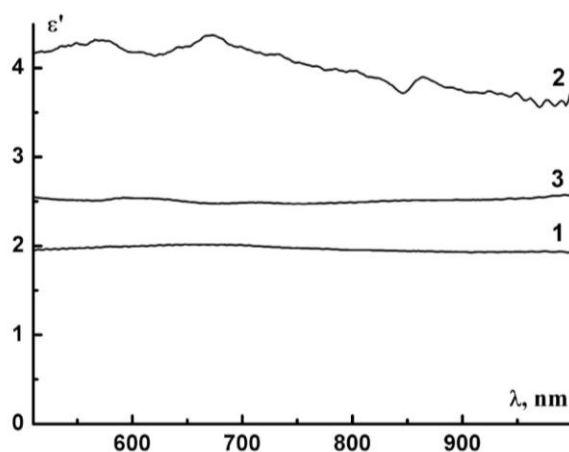


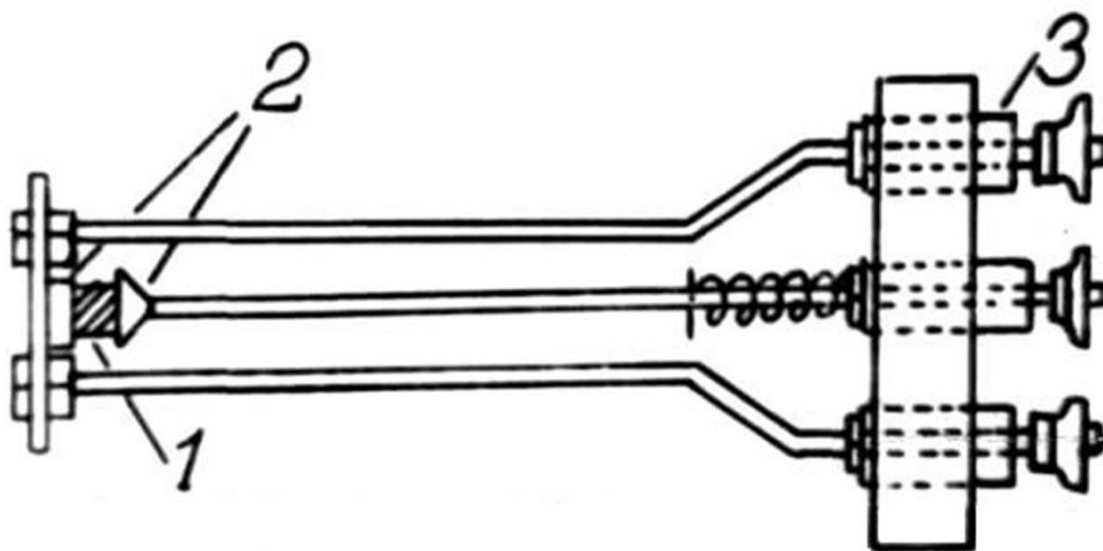
Рис. 2.22. Спектральные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости матрицы-«хозяина» – пористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте (кривая 1), вещества-«гостя» – «массивного» поликристаллического CuI (кривая 2) и нанокompозита CuI / ПОА (кривая 3).

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 (рис. 2.23), 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 нанокomпозиционный материал Sn / опал. С этой целью на протяжении 4 ч методом электротермодиффузии проводилось введение олова высокой чистоты (ОВЧ-000) в опаловую матрицу с анода при напряженности электрического поля 1,9 кВ/см и температуре 500 К (на 5 К ниже точки плавления «массивного» олова). Таким образом, в работе продемонстрирована возможность введения и легкоплавкого металла в опаловую матрицу методом электротермодиффузии.



1-исследуемый образец, 2- металлические электроды, 3- фторопластовые изоляторы.

Рис. 2.23. Ячейка для проведения электротермодиффузии.

§ 2.11. Методы получения слоистых

металлодиэлектрических систем на основе опалов

Технологии изготовления опаловых плёнок позволяют получать образцы толщиной от одного до нескольких десятков слоёв моносфер за промежуток времени от нескольких часов до нескольких дней. При этом одной из наиболее сложных задач, возникающих в процессе получения плёнок, является перенос монодисперсных частиц полиметилметакрилата (ПММА) из суспензии на подложку с возможностью их последующей самоорганизации. В литературе описан ряд методов решения этой задачи [43], один из которых применялся в настоящей работе.

Схема и фотография экспериментальной установки для выращивания монослоя опаловых глобул на стеклянной подложке представлены на рис. 2.24. Подложка 1 подвешена в вертикальном положении на нити, навитой на медленно вращающийся вал электродвигателя 2 и опущена в стаканчик с суспензией сферических наночастиц из ПММА диаметром $D \approx 413$ нм. С.Г. Романовым [81, 82] предложен метод повышения качества выращиваемых образцов путём воздействия механических вибраций на суспензию в процессе кристаллизации. Метод основан на принципе улучшения процесса самоорганизации частиц при добавлении фоновой хаотической компоненты к равнодействующей сил в системе. Для реализации этого принципа стаканчик с суспензией устанавливался на динамическом громкоговорителе 3, на который подавался сигнал от звукового генератора в широком частотном диапазоне. При непрерывном подъеме стеклянной подложки в течение 10 – 20 ч на ней вырастал монослой опаловых глобул. СЭМ-изображение фрагмента монослоя, содержащего дефекты упаковки (плёночные домены с трещинами, число которых при длительном хранении образцов, по-видимому, возрастает), представлено на рис. 2.25.

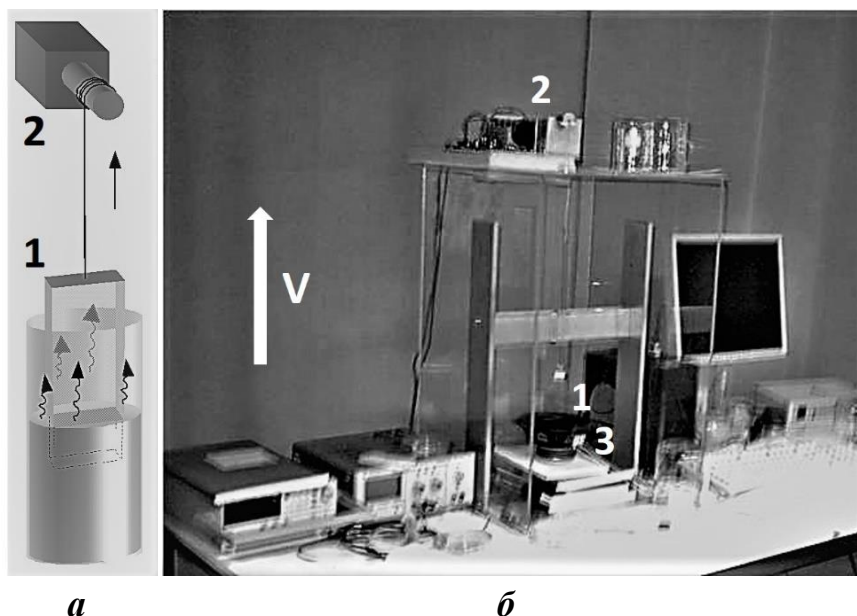


Рис. 2.24. Схема (а) и фотография (б) установки для выращивания монослоя опаловых глобул на стеклянной подложке.

1 – образец, 2 – электродвигатель, 3 – динамик.

Стрелки указывают направление скорости перемещения образца.

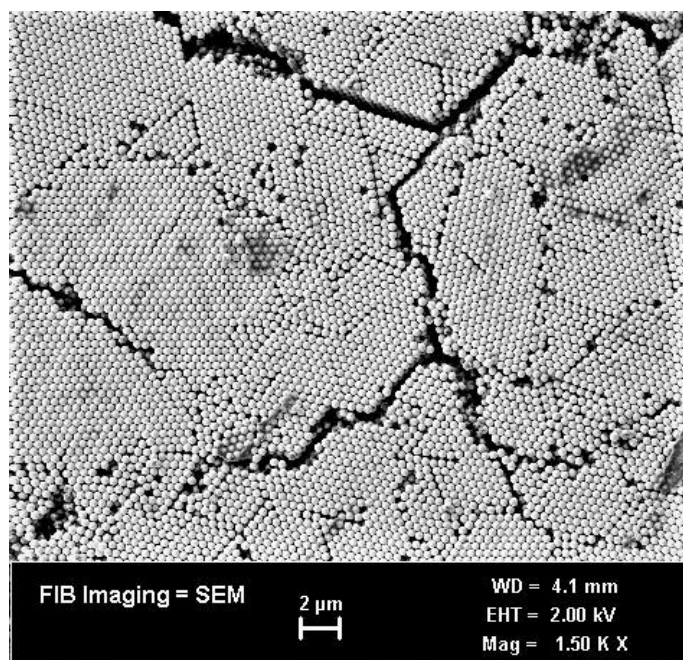


Рис. 2.25. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента монослоя опаловых глобул на подложке, содержащего дефекты упаковки.

Исследованные в настоящей работе образцы слоистых металлодиэлектрических систем были получены нанесением пленок металла (серебра) и диэлектрика (оксида кремния) методом магнетронного распыления с помощью установки ATC ORION SERIES SPUTTERING SYSTEM (рис. 2.26) на стеклянную подложку или выращенный на ней монослой опаловых глобул из полиметилметакрилата.

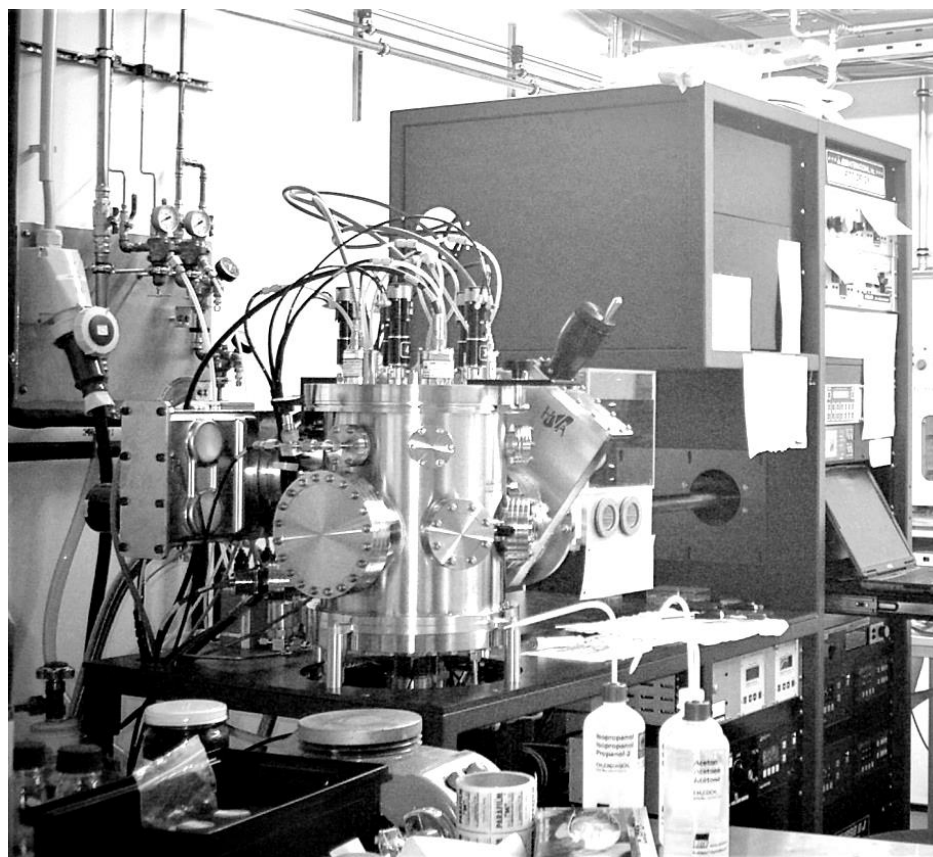


Рис. 2.26. Экспериментальная установка для нанесения пленок металла и диэлектрика методом магнетронного распыления.

Выводы из главы 2

1. Используемая в работе методика изучения электропроводности отдельных микрокристаллов позволяет обнаружить анизотропию электрических свойств нанокомпозитов на основе монокристаллов цеолитов и цеолитоподобных алюмофосфатов.
2. Плотная ГЦК упаковка глобул опала представляет собой аналог трёхмерной дифракционной решётки, что открывает возможность использования метода брэгговской спектроскопии и спектральной эллипсометрии для исследования оптических свойств таких систем.
3. Путём диспергирования йода в матрице асбеста по методу Богомолова изготовлен новый нанокомпозит I / асбест.
4. Определена степень заполнения иодидом меди матрицы пористого оксида алюминия в нанокомпозите CuI / ПОА.
5. Путём введения олова в матрицу опала методом электротермодиффузии получен новый нанокомпозит Sn / опал.

Глава 3. Электрические и оптические свойства матричных нанокomпозитов на основе цеолитов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия

§ 3.1. Электрические свойства матричных нанокomпозитов на основе цеолитов, асбестов и пористого оксида алюминия

Температурная зависимость ионной проводимости поликристаллического гидратированного морденита, измеренная при нагревании в атмосферных условиях, представлена на рис. 3.1 (кривая 2) в сравнении с соответствующим графиком для микроскопического монокристалла цеолита типа М (кривая 1), который получен ранее в работе [83] с помощью специальных экспериментальных методик [15, 71]. Как видно из рисунка 3.1, связующее вещество (KBr), использовавшееся при прессовании поликристаллической таблетки, не вносит заметного вклада в проводимость образца.

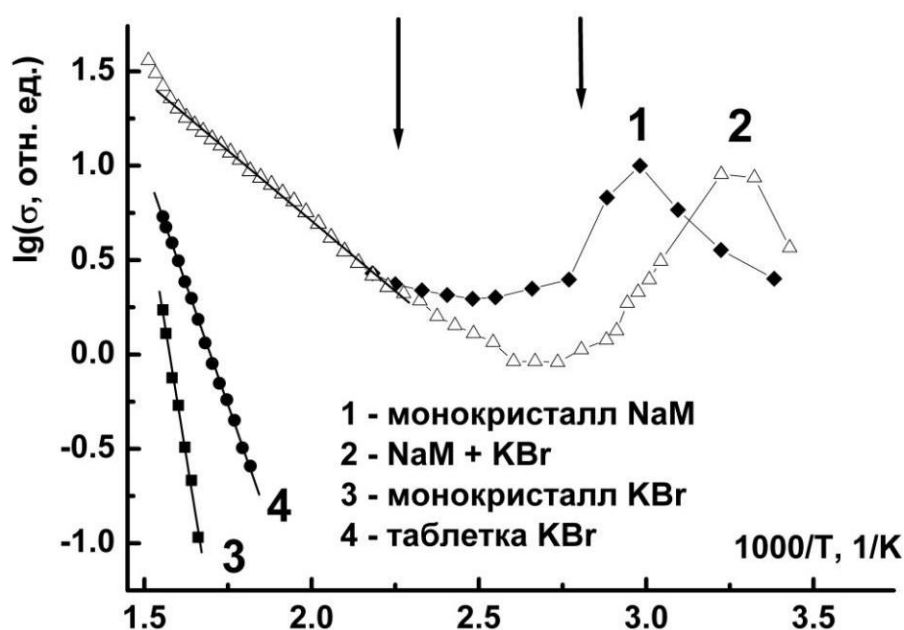


Рис. 3.1. Графики температурной зависимости проводимости образцов монокристаллического (1) и поликристаллического (2) морденита и бромида калия (3 и 4).

Как показывает рис. 3.1, измеренная в атмосферных условиях электропроводность кристаллов гидратированного морденита при нагревании сначала возрастает, затем, достигнув максимума при некоторой температуре $T_1 = (300-335)$ К, существенно уменьшается, после чего при температуре $T_2 \approx 400$ К вновь начинает увеличиваться. При этом участки графиков, где проводимость гидратированного морденита наиболее сильно зависит от температуры, соответствуют пикам на кривой ДТА (рис. 2.5), характеризующей выделение воды из морденита (примерное положение этих пиков показано стрелками на рис. 3.1). Автор книги [84] отмечает, что для гидратированных цеолитов характерно «двухфазное» состояние цеолитной воды, когда одна часть молекул H_2O свободно перемещается в цеолитных каналах, а другая жёстко связана с алюмосиликатным каркасом, причём эти жестко связанные молекулы сохраняют способность блокировать цеолитные каналы. В мордените даже при температуре 373 К остается около 10% жестко связанной с цеолитным каркасом воды (полная дегидратация наступает лишь при $T=723$ К). Поэтому, следуя работе [69], можно предположить, что рост проводимости цеолита NaM в температурных областях $273 \text{ К} < T < T_1$ и $T > T_2$ обусловлен устранением препятствий на пути перемещающихся по каналам морденита катионов Na^+ в результате удаления молекул H_2O , относящихся соответственно к первой и второй из указанных выше «фаз», а уменьшение проводимости цеолита в промежуточной области температур $T_1 < T < T_2$ связано с уменьшением подвижности ионов натрия вследствие потери ими гидратных оболочек.

Сдвиг кривой 2 относительно кривой 1 по горизонтальной оси (рис. 3.1) в области $T < T_2$ может быть связан предположительно с неодинаковой концентрацией примесей, способных блокировать большие каналы цеолитной матрицы, в различных образцах морденита, исследованных в этих опытах. Помимо этого, отношение $R=y/x$ (x – число

атомов Al, y – число атомов Si в каркасе морденита) может изменяться от образца к образцу и лишь в идеальном случае, описываемом формулой (1.4), принимает значение $R=5$. В свою очередь, от величины R зависит число катионов натрия в позициях I, IV и VI (рис. 2.4) и среднее значение энергии связи катиона с цеолитным каркасом.

Из рисунка 3.1 следует также, что при температурах $T > T_2$ кривая 2 выходит на аррениусовскую температурную зависимость с энергией активации $E \approx 0,3$ эВ, что меньше соответствующего значения, полученного для дегидратированного морденита (0,5 – 0,6 эВ), но больше величины, найденной при измерении проводимости композита «морденит - полимер» ($\sim 0,2$ эВ) в работе [85].

Результаты измерений действительной части диэлектрической проницаемости поликристаллического морденита на переменном токе частотой 1 кГц при нагревании образца в атмосферных условиях приведены на рис. 3.2 (кривая 1) в сравнении с температурной зависимостью удельной ионной проводимости (кривая 2).

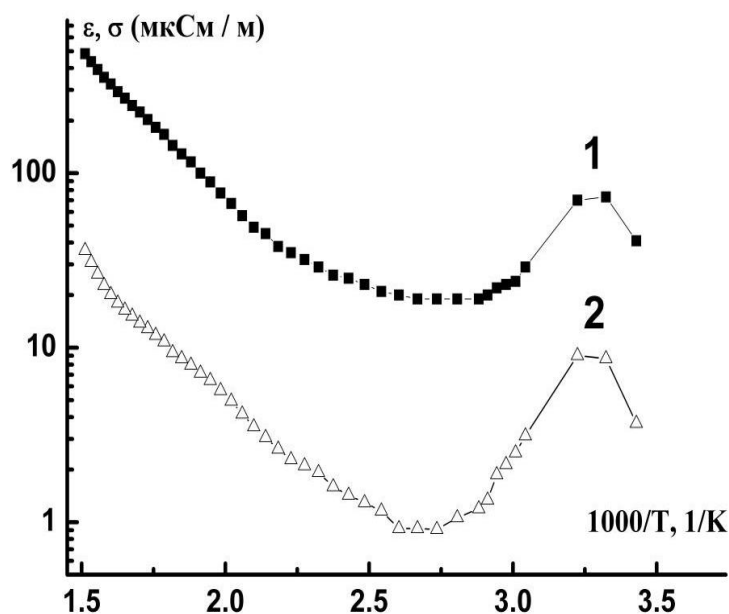


Рис. 3.2. Графики температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (1) и удельной проводимости (2) поликристаллического морденита, измеренных на частоте 1 кГц.

Как видно из рисунка, обе кривые демонстрируют аналогичные характерные особенности: максимумы при температуре T_1 и аррениусовские температурные зависимости с энергией активации $E \approx 0,3$ эВ при температуре $T > T_2$. Отметим, что полученное нами значение диэлектрической проницаемости связующего вещества (KBr) $\epsilon \approx 5$ близко к литературным данным [86] и не меняется в исследованном интервале температур.

Авторами работ [15, 69] установлена также анизотропия удельной проводимости σ монокристаллов морденита, которая наиболее сильно проявляется для направлений вдоль оси \vec{c} ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) и поперек этой оси ($\vec{E} \perp \vec{c}$). Этот результат ($\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} \approx 10$) воспроизводится независимо от соотношения размеров использованных в опытах игольчатых микрокристаллов, что позволяет в данном случае считать поверхностную проводимость пренебрежимо малой.

В чистых кристаллах NaM указанная анизотропия может быть связана с различной подвижностью ионов Na^+ по различным кристаллографическим направлениям – вдоль и поперёк больших каналов. Как указывалось в § 2.4, сечение больших каналов морденита, параллельных оси \vec{c} , составляет $0,67 \text{ нм} \times 0,70 \text{ нм}$, тогда как переход из одного канала в другой возможен лишь для молекул с размерами, не превышающими $0,29 \text{ нм}$, что достаточно для прохождения иона Na^+ с радиусом $0,098 \text{ нм}$ лишь при отсутствии у него гидратной оболочки, существенно увеличивающей эффективный размер иона [84].

Анизотропия проводимости кристаллов типа M наблюдалась ранее и для нанокпозиционного материала M–Bi, полученного диспергированием висмута в канальной цеолитной матрице морденита в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе [87]. При этом, согласно литературным данным, электропроводность в направлении оси \vec{c}

кристалла М–Ві определяется, в основном, переносом заряда вдоль нитей Ві, занимающих большие каналы морденита, а электропроводность в перпендикулярном направлении осуществляется за счёт туннелирования носителей с нити на нить.

Представляет интерес вопрос о том, сохраняется ли это свойство нанокompозита М–Ві и после длительного (30-летнего) хранения образца в атмосферных условиях. С этой целью монокристаллический образец М–Ві, равномерно окрашенный в черный цвет, был установлен на ситалловой подложке между индиевыми электродами (§ 2.7) так, что электрическое поле ориентировалось сначала перпендикулярно, а затем параллельно каналам морденита (межэлектродное расстояние при этом увеличилось вдвое). В обоих случаях при комнатной температуре были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) образца при увеличении и уменьшении прикладываемого постоянного напряжения.

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 3.3 и 3.4. Как видно из приведенных графиков, в обоих случаях наблюдаются определенные отклонения от закона Ома при увеличении напряжения. Результаты компьютерной обработки экспериментальных данных показывают, что ВАХ исследованного образца нанокompозита М–Ві в диапазоне напряжений $U = (1 - 200)$ В хорошо (с коэффициентом корреляции $r = 0,993 - 0,999$) описываются уравнением вида $I = CU^m$, причем показатель степени m лежит в интервале от 1,08 до 1,22, т.е. оказывается более близким к единице, чем это имеет место для кристаллов цеолита NaM, для которого наблюдаются более существенные отклонения от закона Ома (величина m находится в интервале от 1,3 до 1,6 [15, 69]).

Из рисунков 3.3 и 3.4 видно также наличие гистерезиса ВАХ, причем величины силы тока на нисходящей ветви петли гистерезиса оказываются меньшими, чем на восходящей ветви при тех же напряжениях. Подобные явления наблюдались ранее для монокристаллов

гидратированных цеолитов типа X [15, 69], где основную роль при приложении и снятии электрического поля играют поляризационные явления, связанные с накоплением объёмных зарядов. Противоположный характер гистерезиса ВАХ гидратированного морденита (когда величины силы тока на нисходящей ветви петли гистерезиса оказывались бóльшими, чем на восходящей ветви при тех же напряжениях) связывался в [15, 69] с удалением заряженных примесей, препятствующих движению катионов по каналам морденита, при длительном пропускании электрического тока. В исследованном нами случае гистерезис ВАХ естественно связать с поляризационными явлениями, которые, как видно из сравнения рис. 3.3 и рис. 3.4, оказывают более заметное влияние на протекание тока в направлении, перпендикулярном каналам морденита, когда имеет место многократное туннелирование носителей с одной нити висмута на другую.

Проведенная нами с учетом размеров образца нанокompозита М–Ві оценка анизотропии его проводимости при малых напряжениях (когда закон Ома приближенно выполняется) показывает, что эта величина

$$\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} \approx 5$$

Таким образом, образец нанокompозиционного материала М–Ві 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 [11].

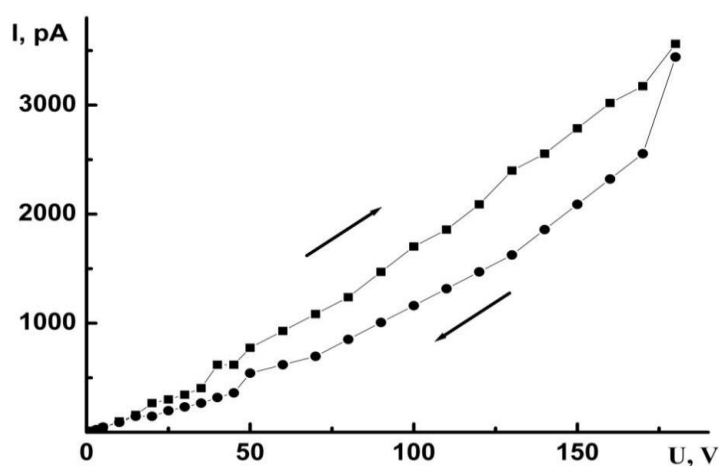


Рис. 3.3. ВАХ монокристаллического образца нанокompозита М–Ві, измеренная на постоянном токе, протекающем перпендикулярно каналам матрицы морденита. Стрелки указывают последовательность прохождения петли гистерезиса при ступенчатом увеличении и последующем уменьшении напряжения.

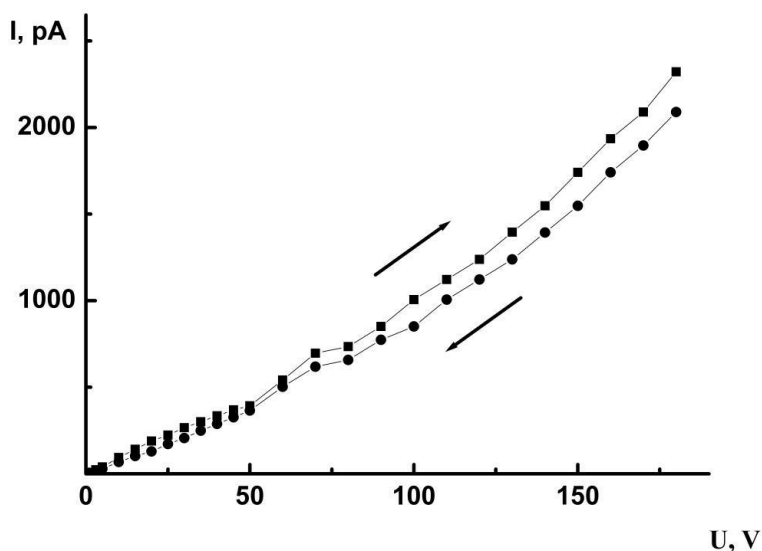


Рис. 3.4. ВАХ монокристаллического образца нанокompозита М–Ві, измеренная на постоянном токе, протекающем параллельно каналам матрицы морденита. Стрелки указывают последовательность прохождения петли гистерезиса при ступенчатом увеличении и последующем уменьшении напряжения.

Измеренные на переменном токе при нагревании в атмосферных условиях температурные зависимости удельной проводимости прессованных поликристаллических таблеток с различным весовым содержанием порошка цеолита – 10% NaA (кривая 1) и 50% NaA (кривая 2) – представлены на рис. 3.5. Как видно из рисунка, после завершения основной стадии процесса дегидратации обе кривые выходят на аррениусовские температурные зависимости с близкими значениями энергии активации E , существенно отличающимися от соответствующих значений энергии активации для связующего вещества – бромида калия (рис. 3.6). Таким образом, вновь подтверждается сделанный нами ранее вывод о том, что связующее вещество (KBr), использовавшееся при прессовании поликристаллической таблетки, не вносит заметного вклада в проводимость образца.

Рисунок 3.7 демонстрирует результаты исследования зависимости проводимости нанокompозита I/NaA от температуры при различных условиях. Как показывает сравнение рисунков 3.7 и 3.5, удельная проводимость образцов I/NaA при комнатной температуре существенно превышает соответствующую величину для исходной матрицы гидратированного цеолита NaA. Аналогичный эффект отмечался нами при введении йода в квазиодномерные каналы микрокристаллов цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI, что значительно увеличивало проводимость образцов. При этом знак термо-э.д.с. нанокompозита I/NaA при комнатной температуре соответствует проводимости n – типа. Еще раз отметим, что кристаллический йод в «массивном» состоянии представляет собой полупроводник с дырочным типом проводимости и шириной запрещенной зоны 1,25 эВ [88]. Таким образом, смена знака коэффициента Зеебека происходит при диспергировании йода как в квазиодномерных параллельных каналах цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI [21], так и в трехмерной системе полостей и каналов цеолитной матрицы NaA.

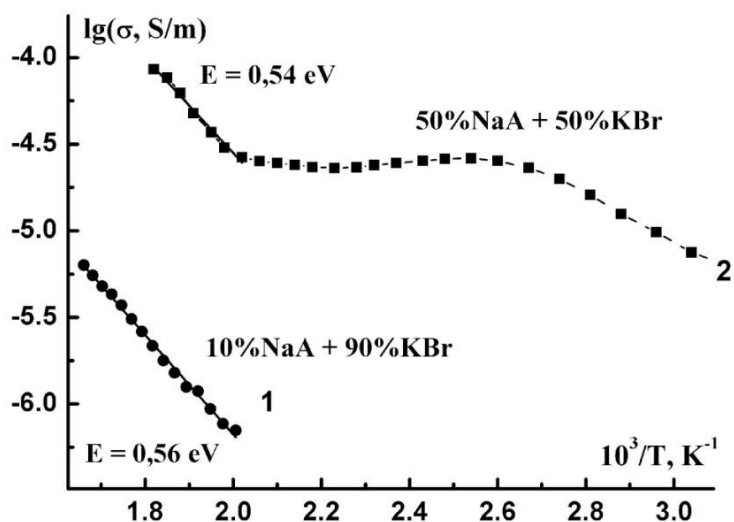


Рис. 3.5. Температурные зависимости удельной проводимости прессованных поликристаллических таблеток с различным содержанием порошка цеолита: 10% NaA (кривая 1) и 50% NaA (кривая 2). Измерения проведены в режиме нагревания.

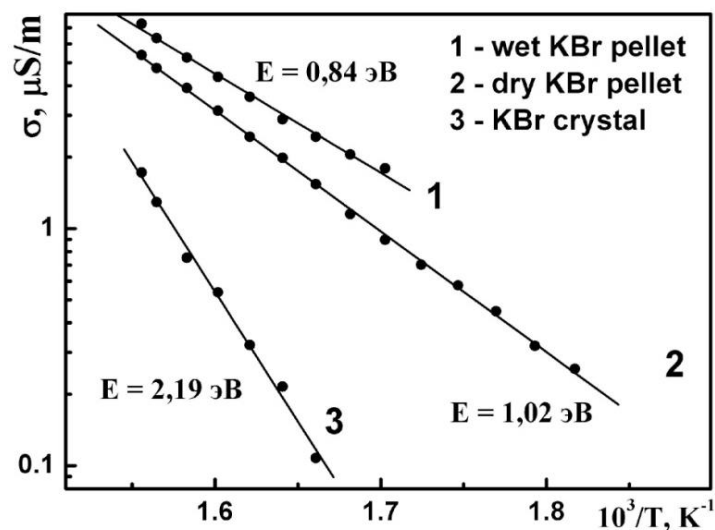


Рис. 3.6. Аррениусовские температурные зависимости удельной проводимости прессованных влажной (кривая 1) и сухой (кривая 2) поликристаллических таблеток *KBr* и монокристалла *KBr* (кривая 3). Измерения проведены в режиме нагревания.

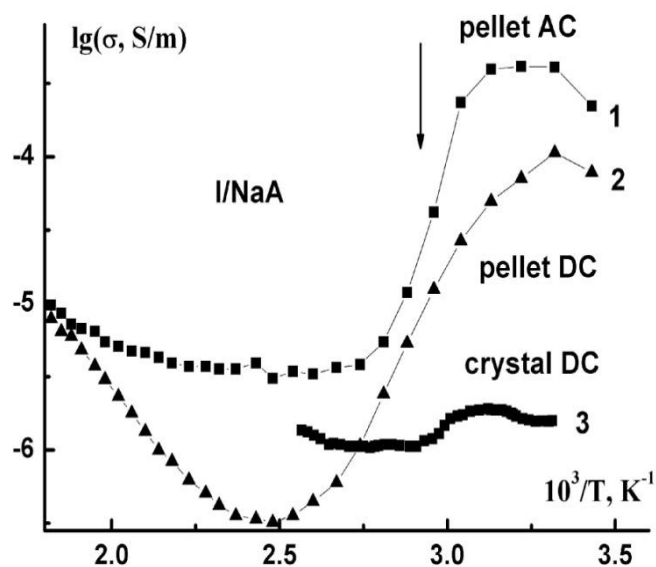


Рис. 3.7. Температурные зависимости удельной проводимости прессованных поликристаллических таблеток 50% (I / NaA) + 50% KBr, измеренные в режиме нагрева на переменном (кривая 1) и постоянном (кривая 2) токе в сравнении с измеренной на постоянном токе соответствующей зависимостью для монокристалла I / NaA (кривая 3). Температура фазового перехода $T_0 \approx 343$ К отмечена стрелкой.

На рисунке 3.8 [26] приведена температурная зависимость постоянного тока, протекающего через образец I / AFI вдоль каналов, параллельных оси \vec{c} монокристалла AFI, при постоянном напряжении. Как видно из рисунка, аррениусовская температурная зависимость с энергией активации $E = (0.7 \pm 0.1)$ эВ в интервале температур 310 – 340 К сменяется резким спадом тока при $T_0 \approx 343$ К. В работах [18, 21, 26] показано, что при этой температуре в системе I / AFI наблюдается структурный переход, связанный с распадом квазиодномерных йодных цепочек на отдельные молекулы I_2 , что и приводит к уменьшению проводимости. Сравнение графиков, представленных на рис. 3.8 и 3.7, позволяет высказать предположение о том, что подобный структурный переход, по-видимому, наблюдается и в нанокompозите I / NaA. При этом

в заполненной наночастицами йода трехмерной системе каналов цеолита NaA (как и в нерегулярно расположенных широких каналах пористого оксида алюминия [23]) этот эффект проявляет себя не столь ярко, как в упорядоченной системе узких квазиодномерных параллельных каналов цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI.

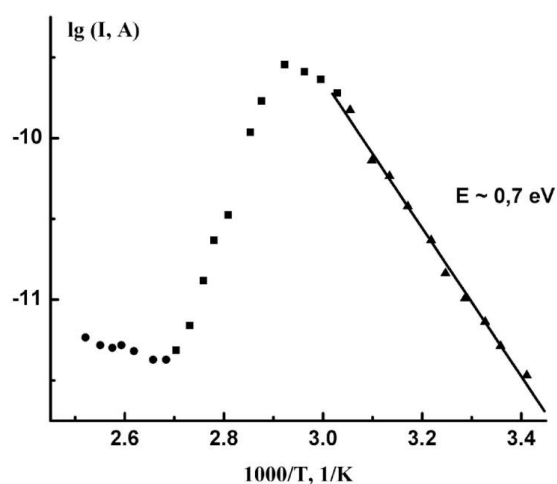


Рис. 3.8. Температурная зависимость тока, протекающего вдоль параллельных каналов монокристаллического образца I / AFI при постоянном напряжении [26].

Интересно отметить, что представленная на рис. 3.8 зависимость

$$I_{\parallel} = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$$

наблюдалась лишь в режиме нагревания образцов I / AFI [26]. При охлаждении аррениусовская зависимость являлась монотонной, так что обратный структурный переход не происходил. По-видимому, скорость охлаждения (1,5 K/мин) оказывалась при этом слишком большой для того, чтобы йодные цепочки в узких квазиодномерных каналах матрицы AFI успевали восстановиться. Немонотонный характер температурной зависимости проводимости образцов нанокompозита I / AFI (рис. 3.8) наблюдался при повторных измерениях в режиме нагревания лишь спустя 12 – 20 часов. В отличие от этого, в трехмерной системе каналов

цеолита типа А восстановление йодных цепочек, по-видимому, может происходить существенно быстрее. В этом убеждает рис. 3.9, демонстрирующий прямой и обратный структурный переход в поликристаллическом образце нанокompозита I / NaA (в силу указанных причин обратный структурный переход происходит все же с некоторым запаздыванием).

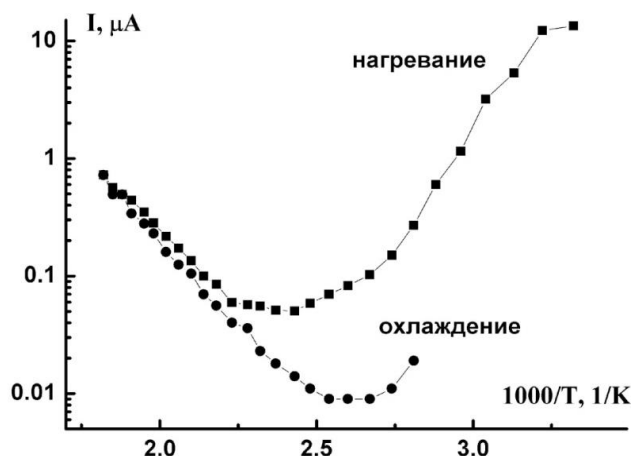


Рис. 3.9. Температурные зависимости тока, протекающего через прессованную поликристаллическую таблетку 50% (I / NaA) + 50% KBr, измеренные в режиме нагревания и охлаждения при постоянном напряжении $U = 50\text{ В}$.

Таким образом, электропроводность нанокompозиционных материалов I / NaA (а также I / KA, как показывают результаты аналогичных экспериментов) в температурном интервале от 300 К до $T_0 \approx 343\text{ К}$, по-видимому, преимущественно обусловлена направленным движением электронов по йодным цепочкам, образующимся в трехмерной системе каналов цеолитной матрицы. После разрушения йодных цепочек при температурах $T > T_0 \approx 343\text{ К}$ проводимость приобретает типичный для цеолитов ионный характер, когда основной вклад в перенос заряда дает перемещение катионов натрия или калия по полостям и каналам цеолитного каркаса.

Интересно проследить, как изменятся физические свойства матричного композита, если наночастицы полупроводника (йода) благодаря структуре матрицы не будут находиться в столь жестких условиях ограниченной геометрии, как в цеолитах и цеолитоподобных алюмофосфатах.

Рассмотрим в качестве примера образцы I / асбест, полученные введением йода методом адсорбции в диэлектрическую матрицу хризотил-асбеста. Как видно из рис. 3.10, температурная зависимость проводимости образцов I / AFI (рис. 3.10, кривые 1, 2) существенно отличается от соответствующей зависимости для образцов I / асбест (рис. 3.10, кривые 3, 4). В последнем случае с возрастанием температуры проводимость сначала уменьшается, а при достижении температуры $\sim 343\text{--}353\text{ К}$ 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. 3.10), вероятность восстановления цепочек при охлаждении образца I / асбест довольно велика.

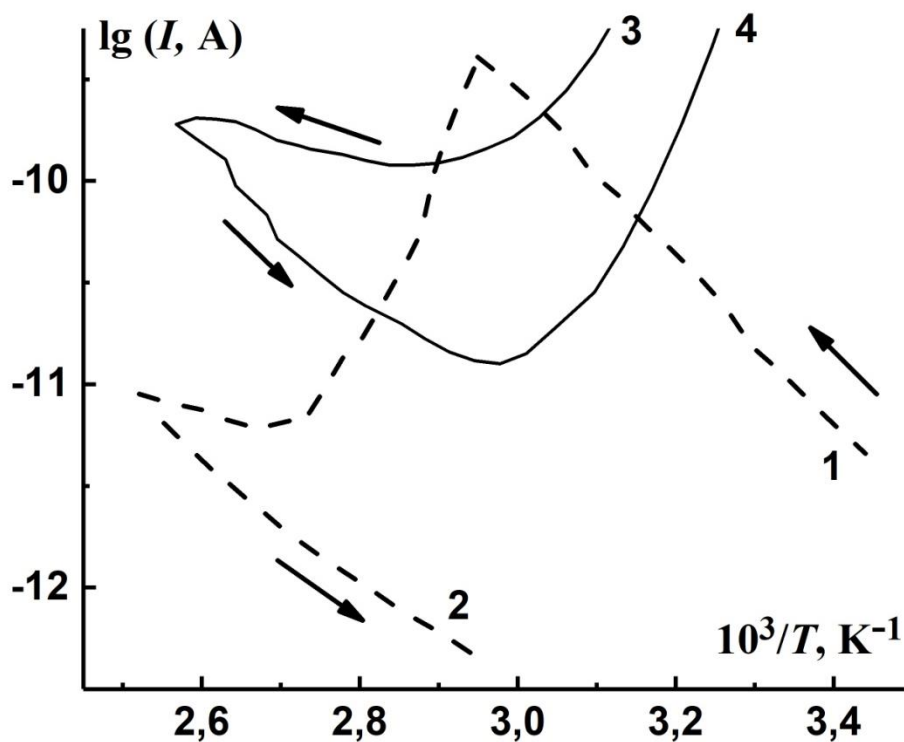


Рис. 3.10. Температурные зависимости тока, протекающего при постоянном напряжении вдоль каналов образцов I / AFI (1, 2) и I / асбест (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4).

В настоящей работе исследованы также электрические свойства наноструктурированного иодида меди, синтезированного в матрице пористого оксида алюминия (ПОА) в сравнении со свойствами исходного поликристаллического «массивного» полупроводника CuI. Как видно из рис. 3.11, в использованных нами образцах ПОА наблюдалось довольно нерегулярное расположение пор и большой разброс их по размерам. Отметим, что именно это обстоятельство не позволило авторам работы [23] наблюдать в композите I / ПОА структурный переход в цепочках наночастиц йода столь же отчетливо, как это удастся сделать в кристаллографически упорядоченной системе I / AFI (рис. 3.10).

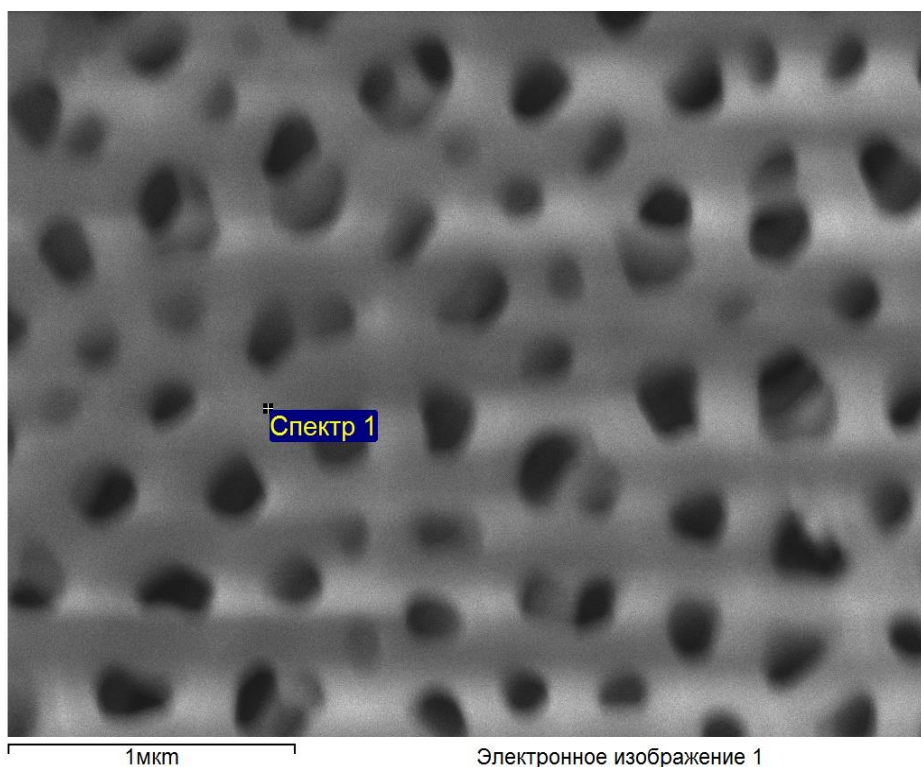


Рис. 3.11.¹ Электронно-микроскопическое изображение матрицы ПОА, полученной анодированием в ортофосфорной кислоте.

Температурные зависимости удельной проводимости «массивного» поликристаллического CuI при нагревании и охлаждении образца представлены на рис. 3.12. Как видно из рисунка (кривая 1), нагревание образца от комнатной температуры приводило сначала к некоторому уменьшению проводимости, обусловленному, по-видимому, удалением воды из образца. При $T > 525$ К наблюдалась аррениусовская температурная зависимость проводимости $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ с энергией активации $E_1 \approx 1,0$ эВ. Заметим, что согласно литературным данным [34] энергия активации ионной проводимости для γ – и β – фаз иодида меди составляет $E_\gamma \approx (1,3 - 2,0)$ эВ и $E_\beta \approx 0,9$ эВ соответственно. На участке, соответствующем охлаждению образца после его нагрева до высокой температуры (рис. 3.12, кривая 2) наблюдалось увеличение удельной

¹ Автор глубоко признателен А.А. Старовойтову (Университет ИТМО, Санкт-Петербург) за предоставление этого СЭМ-изображения матрицы ПОА.

проводимости и уменьшение энергии активации до величины $E_2 \approx 0,3$ эВ, характерной для суперионной α -фазы CuI, для которой эта величина лежит в пределах $E_a \approx (0,1-0,3)$ эВ.

Аналогичным образом выглядит температурная зависимость удельной проводимости нанокomпозиционного материала CuI / ПОА (рис. 3.13), однако, в этом случае энергия активации, соответствующая аррениусовской зависимости проводимости при охлаждении, уменьшается до величины $E'_2 \approx 0,1$ эВ.

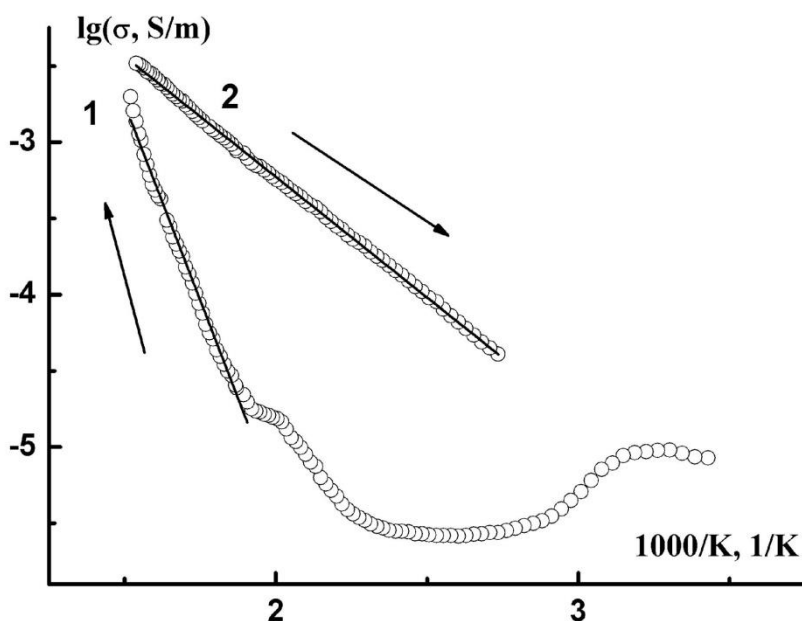


Рис. 3.12. Температурные зависимости удельной проводимости «массивного» поликристаллического CuI при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривая 2) образца.

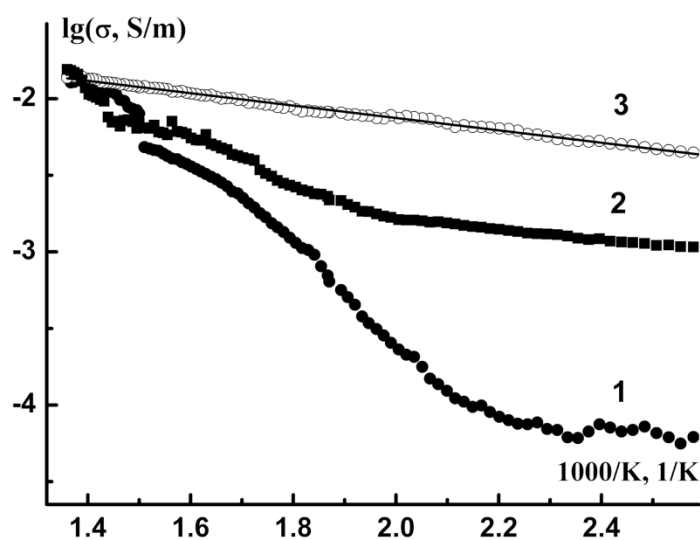


Рис. 3.13. Температурные зависимости удельной проводимости нанокompозита CuI / ПOA на основе пористого оксида алюминия, полученного анодированием в ортофосфорной кислоте, при первом (кривая 1), втором (кривая 2) нагревании и охлаждении (кривая 3) образца.

Удельная термо-э.д.с. «массивного» поликристаллического CuI по данным наших измерений при комнатной температуре составила 0,12 mV/K и соответствовала обычному для иодида меди *p*-типу проводимости. Для нанокompозита CuI / ПOA эта величина оказалась примерно вдвое меньшей и слабо увеличивалась при нагревании образцов (рис. 3.14). Интересно отметить, что коэффициент Зеебека менял свой знак в случае, когда матрица ПOA была получена анодированием в щавелевой кислоте: подобные образцы демонстрировали *n*-тип проводимости при комнатной температуре. Этот результат предположительно можно связать с более длительным протеканием описанной в § 2.10 реакции (2.7) при синтезе этих образцов. Действительно, вследствие интенсивного удаления йода при этой реакции в полупроводнике, по-видимому, может возрастать концентрация собственных дефектов донорного типа – анионных вакансий

и междоузельных катионов меди [30]. Образцы CuI / ПОА на основе пористого оксида алюминия, полученного анодированием в ортофосфорной кислоте, заполнялись иодидом меди по реакции (2.7) в течение гораздо более короткого промежутка времени и сохраняли дырочный тип проводимости. Стоит отметить, что возможность образования дефектов донорного типа в исследованных нами образцах косвенно подтверждается возбуждением красной фотолюминесценции CuI ультрафиолетовым излучением с длиной волны 337 нм при комнатной температуре. Согласно литературным данным [30] подобная красная полоса свечения как раз и может быть связана с присутствием глубоких донорных дефектов — вакансий йода.

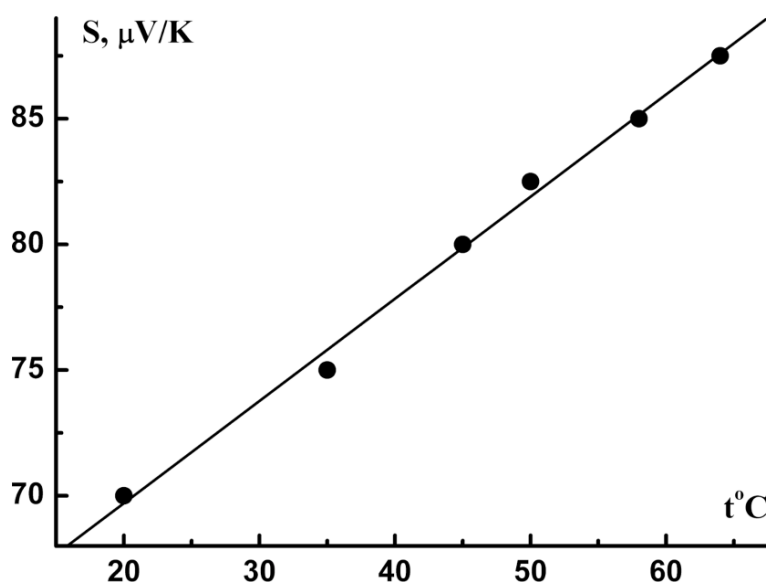


Рис. 3.14. Температурная зависимость коэффициента Зеебека нанокomпозиционного материала CuI / ПОА на основе пористого оксида алюминия, полученного анодированием в ортофосфорной кислоте.

§ 3.2. Оптические свойства цеолитов и матричных нанокмполитов на их основе

Сопоставим исследованные в настоящей работе инфракрасные спектры пропускания цеолита типа NaM (морденита) с инфракрасными спектрами цеолита NaA и цеолитоподобного алюмофосфата AFI, измеренными ранее в работах [15, 69] с помощью двухлучевого призмного спектрофотометра ИКС-22 (рис. 3.15).

Согласно литературным данным (табл. 3.1 [15, 69]) широкая полоса вблизи 1000 см^{-1} , наблюдаемая во всех спектрах, представленных на рис. 3.15, приписывается антисимметричным валентным колебаниям связей Т–О в тетраэдрах каркаса TO_4 и характерна для всех цеолитов и цеолитоподобных материалов.

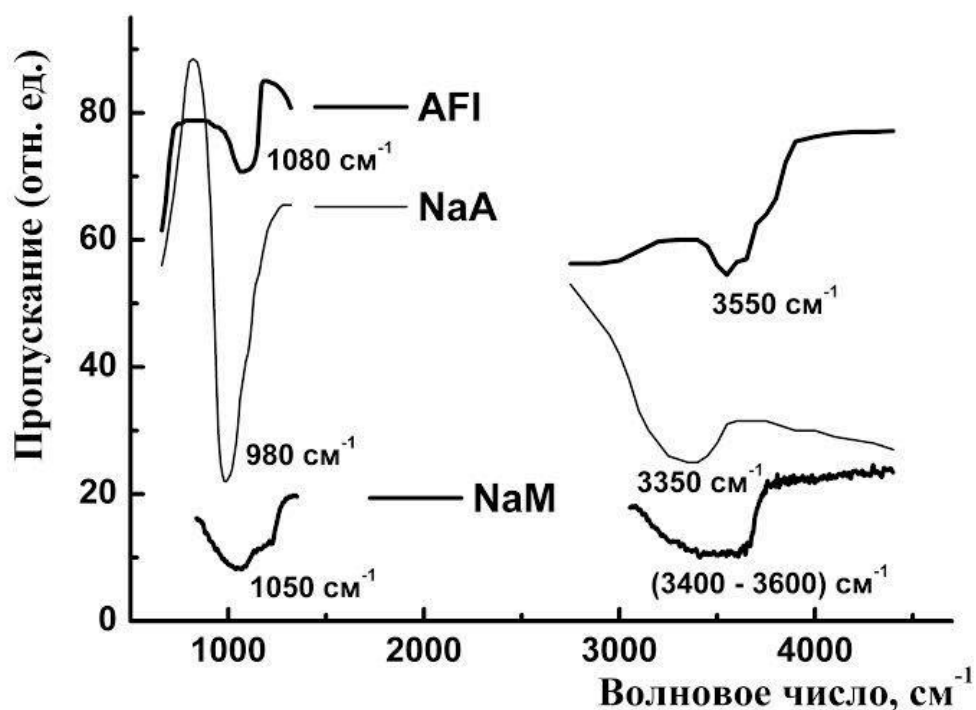


Рис. 3.15. Инфракрасные спектры цеолитоподобного алюмофосфата AFI и цеолитов типов NaA и NaM.

Однако в цеолите AFI эта полоса сдвинута в область более высоких частот на величину около 100 см^{-1} по сравнению с алюмосиликатным цеолитом NaA. Этот значительный сдвиг в область более высоких частот связан с различием в длинах связей T–O: расстояние P–O в цеолитоподобном алюмофосфате AFI (в состав которого кроме алюминия входит фосфор) составляет всего $1,54 \text{ \AA}$, что существенно меньше как длины связи Si–O ($1,61 \text{ \AA}$), так и длины связи Al–O ($1,75 \text{ \AA}$) в цеолите NaA. В полученном нами ИК-спектре морденита этот сдвиг в область более высоких частот также наблюдается, но выражен в меньшей степени, чем для цеолитоподобного алюмофосфата AFI. Этот результат естественно связать с тем, что отношение $R=y/x$ (x – число атомов Al, y – число атомов Si) в каркасе морденита ($R_{\text{NaM}} \approx 5$) значительно больше, чем в каркасе цеолита NaA ($R_{\text{NaA}} \approx 1$). Преобладание «коротких» связей Si–O с длиной $1,61 \text{ \AA}$ в каркасе морденита и приводит, по-видимому, к наблюдаемому эффекту. Заметим, что высокочастотный сдвиг полосы, обусловленной антисимметричными валентными колебаниями T – O связей, при уменьшении доли алюминия в каркасе цеолитов различных типов уже отмечался в литературе [69].

Широкая полоса в области $(3400-3600) \text{ см}^{-1}$ в инфракрасном спектре морденита обусловлена, по-видимому, колебаниями групп OH^- [69].

Табл. 3.1. Положение и интерпретация полос в ИК-спектрах образцов NaA и AFI [15, 69].

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация
980	Антисимметричные валентные колебания T – O связей в тетраэдрах каркаса TO_4 (T = Si, Al).
1080	Антисимметричные валентные колебания T – O связей в тетраэдрах PO_4 .
3550	Колебания групп OH^- .

Рассмотрим теперь примеры спектров поглощения цеолитов и нанокomпозитов на их основе в диапазоне более высоких частот. Как показывает рис. 3.16 (кривая 1), исходная матрица цеолита типа А прозрачна в исследованной области спектра. Край поглощения массивного вещества – «гостя» (рис. 3.16, кривая 2) хорошо согласуется со значением ширины запрещенной зоны кристаллического йода (~1,25 эВ). Спектр поглощения образца нанокomпозита I / NaA (рис. 3.16, кривая 3) 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.

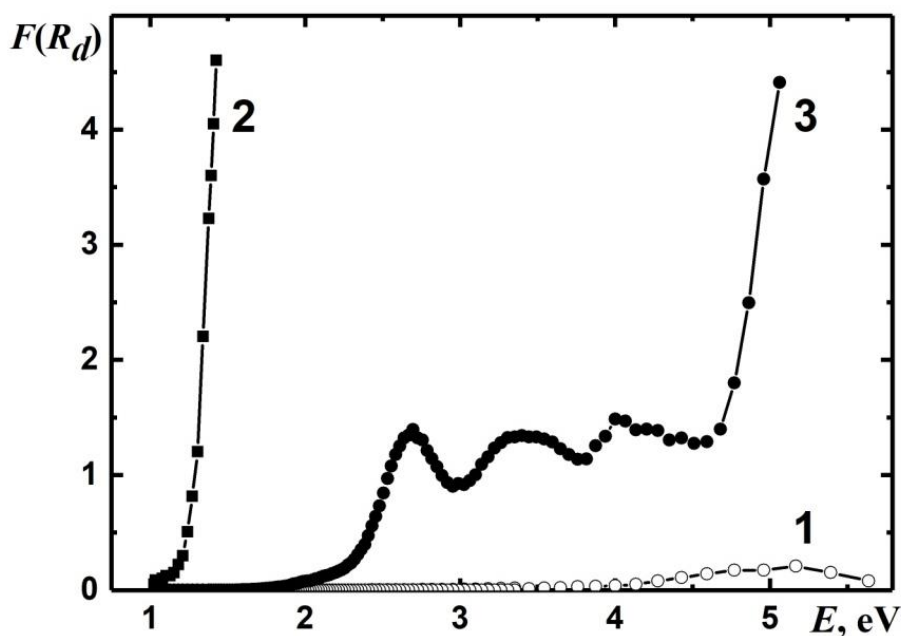


Рис. 3.16. Графики функции Гуревича–Кубелки–Мунка построенные на основе спектров диффузного отражения порошков цеолита типа А (1), «массивного» йода (2) и нанокomпозита I / NaA (3).

§ 3.3. Оптические свойства матричных нанокомпозитов и металлодиэлектрических систем на основе опалов

Размеры полостей в матрицах опалов на 2 порядка превосходят соответствующие значения для пор цеолитов, поэтому нанокомпозит I / опал нестабилен (летучее вещество – йод быстро выходит из полостей опала). Как видно из спектров отражения исходного опала и свежеприготовленного образца I / опал (рис. 3.17), введение наночастиц йода в опал приводит к заметному сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного кристалла в “красную” область, причём из-за неравномерности распределения йода в опале в спектре присутствует и более слабая полоса, характерная для исходной матрицы опала. Эллипсометрические измерения подтверждают рост эффективного показателя преломления нанокомпозита I / опал по сравнению с показателем преломления исходной опаловой матрицы.

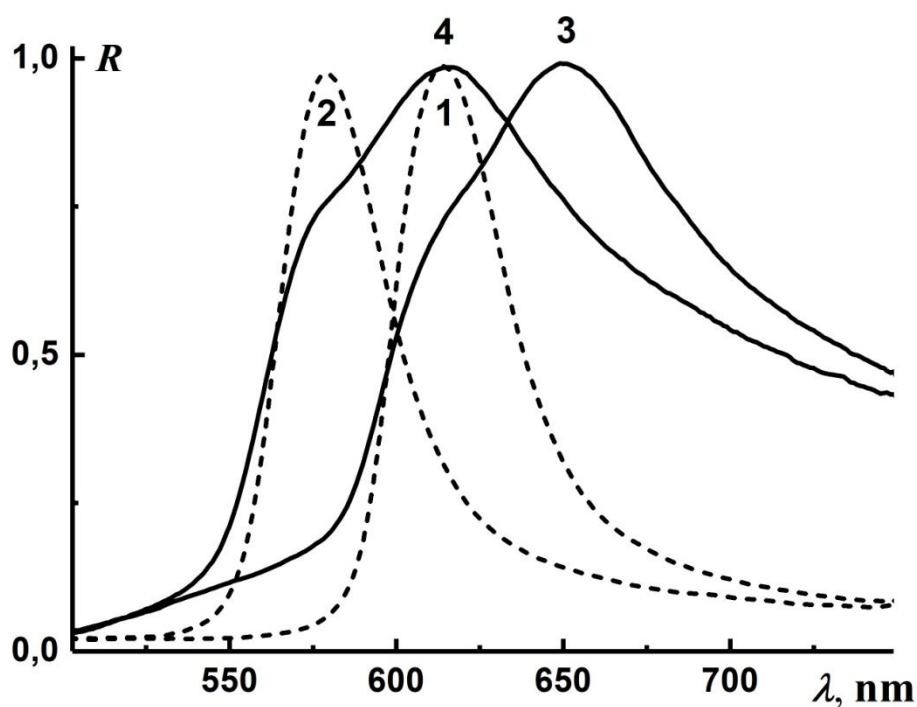


Рис. 3.17. Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 2) и нанокомпозита I / опал (3, 4) при углах падения света 15° (1, 3) и 30° (2, 4).

Рассмотрим фотонно-кристаллические свойства значительно более стабильного нанокompозита Ag / опал, полученного введением серебра в матрицу опала (§ 2.10) по методу электротермодиффузии. Сравнение спектров отражения исходной матрицы опала и нанокompозита Ag / опал, полученного в опыте № 1 при напряженности электрического поля 1,7 кВ/см (рис. 3.18), показывает, что введение серебра в опаловую матрицу приводит к заметному сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного кристалла в «красную» область при фиксированных значениях угла падения света. Подобное «красное» смещение максимумов в спектрах отражения по сравнению с соответствующими спектрами отражения исходной матрицы, обусловленное ростом эффективного показателя преломления композита при диспергировании вещества - «гостя» в полостях матрицы - «хозяина», наблюдалось ранее при введении многих веществ в опаловые матрицы. Как видно из рис. 3.18 – 3.20, наблюдается также «синий» сдвиг максимумов в спектрах отражения при увеличении угла падения, обусловленный брэгговской дисперсией.

Сравнение рисунков 3.18 и 3.19 показывает, что форма спектров отражения нанокompозита Ag / опал 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. 3.19), связанная, по-видимому, с появлением наночастиц серебра на поверхности опаловых глобул.

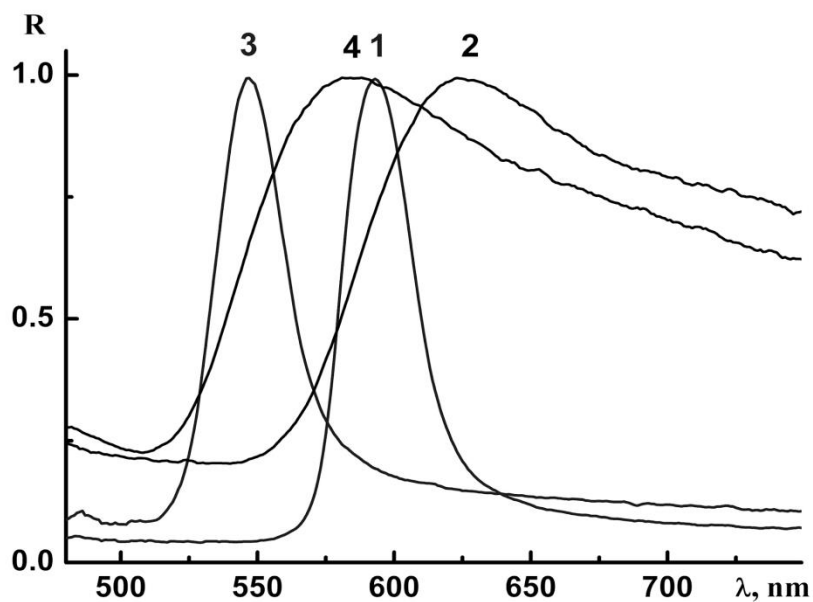


Рис. 3.18. Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокomпозиционного материала Ag / опал (2, 4) при углах падения света 15° (1, 2) и 35° (3, 4). Образец получен в опыте № 1 ($E = 1,7$ кВ/см).

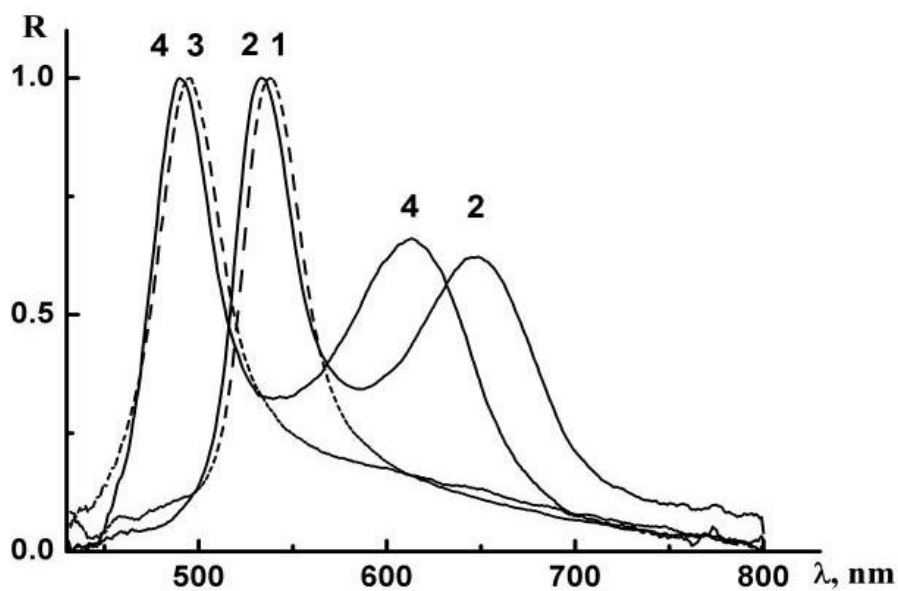


Рис. 3.19. Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокomпозиционного материала Ag / опал (2, 4) при углах падения света 15° (1, 2) и 35° (3, 4). Образец получен в опыте № 2 ($E = 1,1$ кВ/см).

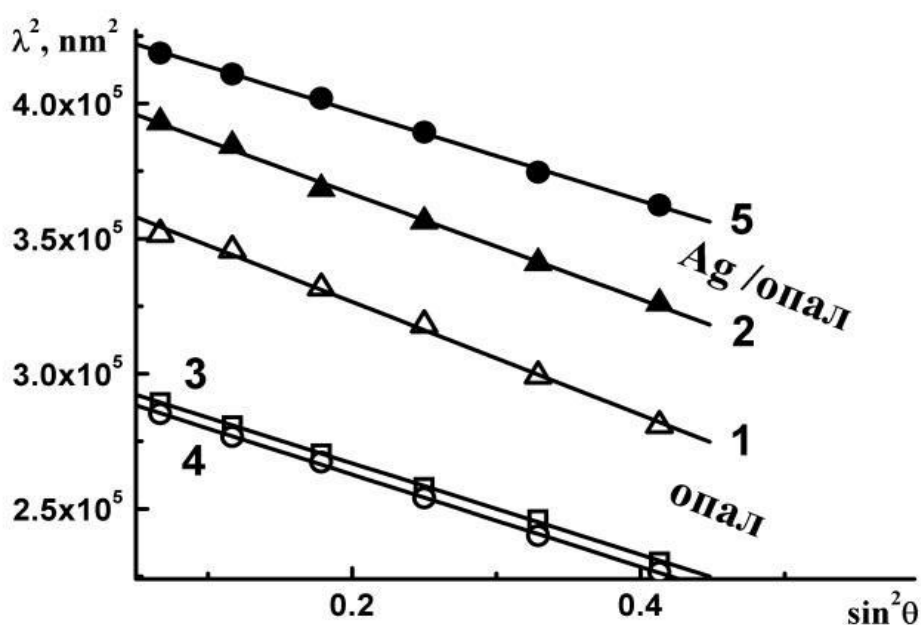


Рис. 3.20. Угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка для исходных опаловых матриц с диаметрами глобул 288 нм (1), 251 нм (3, 4) и нанокompозитов *Ag / опал*, полученных введением серебра в матрицу опала методом электротермодиффузии при значениях напряженности электрического поля 1,7 кВ/см (2) и 1,1 кВ/см (5).

С другой стороны, при достаточно большой величине E , когда плотность тока в процессе электротермодиффузии возрастает в 500 раз, в образце возможно образование дендритов (рис. 3.21), рассеяние света на которых может приводить к образованию несимметричных полос в спектрах отражения нанокompозита *Ag / опал* (рис. 3.18). Этот эффект может быть объяснен созданием условий для наблюдения резонанса Фано [89-93]. Аналогичные (хотя и менее ярко выраженные) физические явления наблюдались нами и в нанокompозитах *Sn / опал*, полученных введением олова методом электротермодиффузии в опаловую матрицу (рис. 3.22).

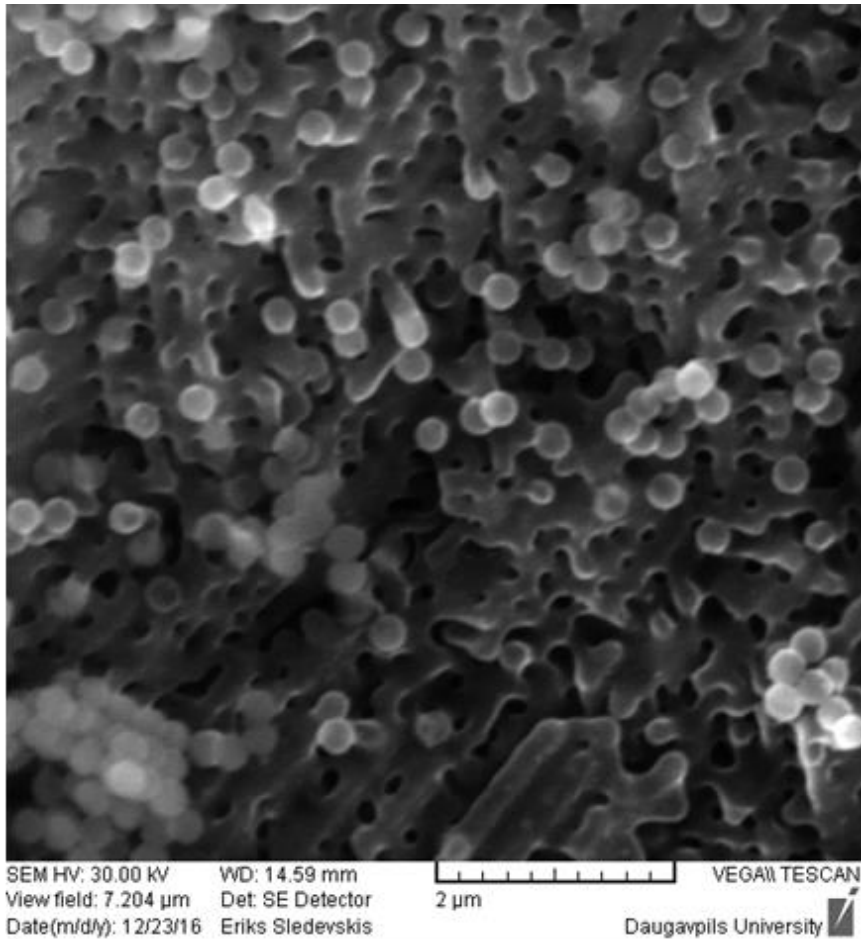


Рис. 3.21. СЭМ – изображение дендритов в образце нанокompозита Ag / опал [43].

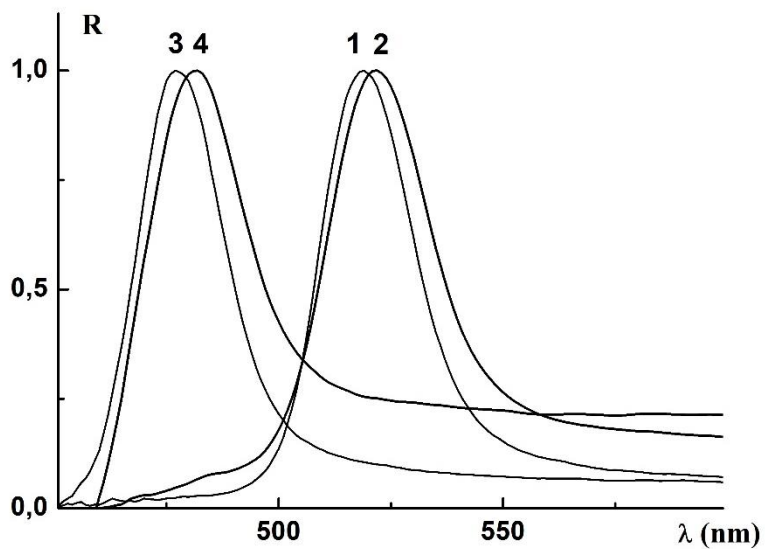


Рис. 3.22. Спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокompозиционного материала Sn / опал (2, 4) при углах падения света 15° (1, 2) и 35° (3, 4).

Весьма необычный эффект – «синий» сдвиг максимума в спектре отражения, который может представлять интерес при разработке технологии создания ФК с заданными оптическими свойствами, – был обнаружен нами после обработки нанокompозита Ag / опал в парах йода (рис. 3.23, кривая 3). Отметим, что введение в опаловую матрицу серебра (рис. 3.23, кривые 1 и 2), йода [27] и иодида серебра [94] по отдельности приводит к стандартному длинноволновому смещению максимума в спектре отражения, связанному с увеличением эффективного показателя преломления n композита при введении в матрицу вещества - «гостя».

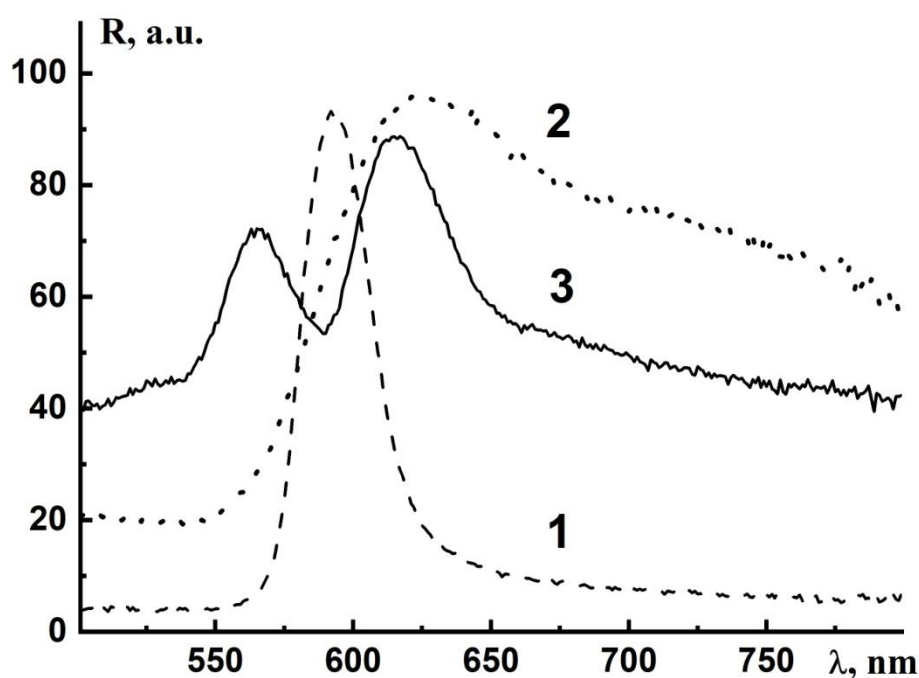


Рис. 3.23. Спектры брэгговского отражения при угле падения света $\theta=15^\circ$:

1 – исходной опаловой матрицы; 2 – нанокompозита Ag / опал, полученного методом электротермодиффузии; 3 – образца Ag / опал после его прогрева в парах йода.

Как видно из результатов наших экспериментов, представленных на рисунках 3.20 и 3.24, угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка при не слишком больших углах падения света на плоскость (111)

гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры опала хорошо описывается уже упоминавшейся в главе 1 формулой

$$\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 \sin^2\theta. \quad (3.1)$$

При этом для определения эффективного показателя преломления (ПП) фотонного кристалла (ФК) n может быть использована упрощённая формула, которая первоначально была получена в рамках теории эффективной среды для слоистых диэлектриков [95], но приближенно описывает также диэлектрическую проницаемость и ПП более сложных композитов:

$$n^2 = x_1 n_1^2 + x_2 n_2^2, \quad (3.2)$$

где x_1 и $x_2 = 1 - x_1$ – объёмные концентрации вещества опаловых глобул и полостей (которые может заполнять вещество – «гость»), а n_1 и n_2 – их показатели преломления соответственно.

Расчет, основанный на формуле (3.1), показывает, что введение серебра в опаловую матрицу увеличивает эффективный ПП от значения $n = 1,31$ для исходной опаловой матрицы (что, согласно формуле (3.2), указывает на высокую – около 40 % – пористость этого образца) до значения $n = 1,44$ для нанокompозита Ag / опал.

При этом рассчитанный на основе формулы (3.1) диаметр опаловых глобул D уменьшается на 7,5 % (с 293 до 271 нм), что может происходить в результате высокотемпературной обработки образца опала с открытыми порами второго порядка, который при проведении электротермодиффузии подвергается в экспериментальной установке, описанной в § 2.10 (рис. 2.23), небольшой деформации сжатия.

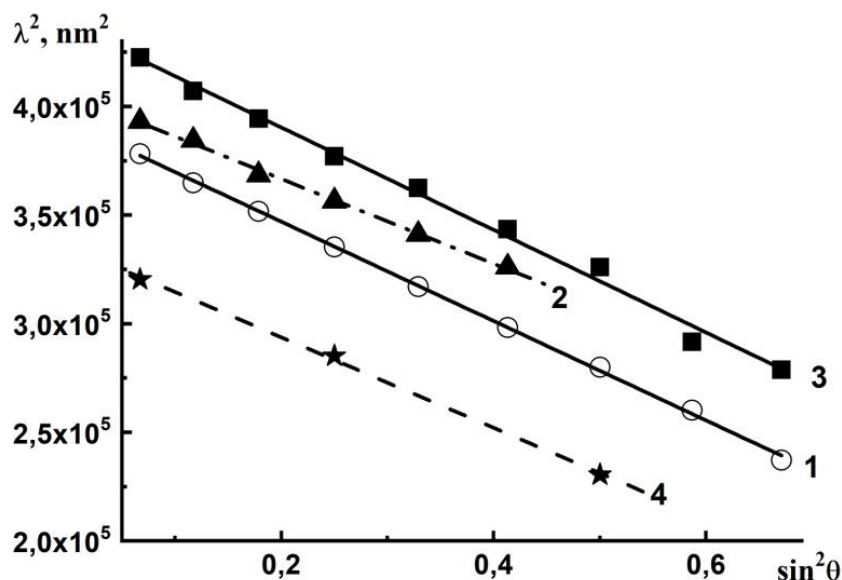


Рис. 3.24. Угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка:
 1 – в исходной матрице опала; 2 – в нанокompозите Ag / опал, полученном методом электротермомодиффузии;
 3 – в опаловой матрице после ее прогрева в парах йода;
 4 – в образце Ag / опал после его прогрева в парах йода.

По-видимому, после обработки нанокompозита Ag / опал в парах йода неоднородность композиционного материала существенно увеличивается, причем вклад в наблюдаемый суммарный спектр отражения (рис. 3.23, кривая 3) вносят разные области образца.

Теоретический анализ взаимодействия электромагнитной (ЭМ) волны с доменами неидеального опала, ориентированными под несколько отличающимися друг от друга углами к направлению распространения волны, приводит к выводу о возможности появления коротковолнового сдвига запрещенной зоны ФК [96]. Однако основной вклад в «синий» сдвиг максимума в спектре отражения опаловой матрицы (рис. 3.23, кривые 1 и 3) вносит, по-видимому, уменьшение эффективного ПП до значения $n = 1,27$, указывающее на локальное увеличение пористости образца до 50 %. Одновременно после обработки йодом наблюдается

уменьшение асимметрии длинноволновой полосы в спектре отражения, обусловленной присутствием серебра в нанокompозите (рис. 3.23, кривые 2 и 3). Эти факты могут быть связаны с частичным разрушением дендритов в результате взаимодействия металла с парами йода и образованием дополнительных пустот в структуре композита.

Рассмотрим теперь возможность возбуждения и распространения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) в исследуемых слоистых металлодиэлектрических системах на основе опалов. Как уже отмечалось, она 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 плазмон-фотонных гетерокристаллов (ПФГК), отличающихся последовательностью приготовления чередующихся металлических и диэлектрических слоев и морфологией границы раздела металл – диэлектрик: $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ и $Ag/ML/Ag/SiO_2$ (рис. 3.25).

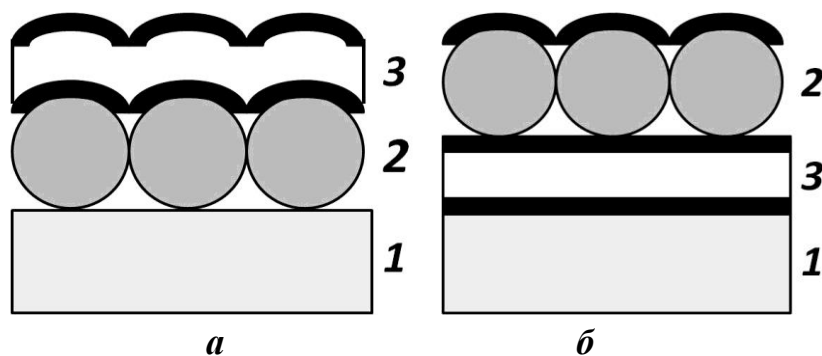


Рис. 3.25. Плазмон-фотонные гетерокристаллы (ПФГК) $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ (a) и $Ag/ML/Ag/SiO_2/Ag$ (б) с различной последовательностью чередующихся металлических и диэлектрических слоев и морфологией границы раздела металл-диэлектрик: 1 – стеклянная подложка, 2 – монослой (ML) опаловых глобул, 3 – резонатор (интерференционный фильтр) $Ag/SiO_2/Ag$.

Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ образцов, полученных нанесением на стеклянную подложку монослоя (ML) опаловых глобул, ПФГК $Ag/ML/Ag$, резонатора с плоскими металлическими поверхностями $Ag/SiO_2/Ag$ и ПФГК $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ (рис. 3.25, *a* и 3.26) представлены на рис. 3.28. Сложный характер оптического спектра $D_1(\lambda)$ монослоя опаловых глобул (рис. 3.28, кривая 1) определяется двумя возможными сценариями взаимодействия ЭМ волн с монослоем: поверхностной дифракцией света и возбуждением волноводных резонансов [97]. Если монослой опаловых глобул поместить между двумя тонкими пленками металлического серебра (создав систему $Ag/ML/Ag$), то наряду с ожидаемым увеличением оптической плотности системы в соответствующем спектре $D_2(\lambda)$ (рис. 3.28, кривая 2) возникают дополнительные особенности, которые становятся еще более заметными, если с системой $Ag/ML/Ag$ последовательно соединить резонатор $Ag/SiO_2/Ag$ с оптическим спектром $D_3(\lambda)$ (рис. 3.28, кривая 3). В спектре полученного при этом ПФГК $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ (рис. 3.28, кривая 4) отчетливо проявляются эффекты аномального пропускания света при 547 и 468 нм, обусловленные, по-видимому, ППП, распространяющимися вдоль границ раздела «профилированный слой серебра – монослой опаловых глобул» и «профилированный слой серебра – воздух».

Однако наиболее интересная особенность распространения ЭМ излучения в ПФГК $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ наблюдается при 645 нм, где пропускание резонатора максимально (рис. 3.28, кривая 3). Если бы монослой опаловых глобул $Ag/ML/Ag$ и резонатор $Ag/SiO_2/Ag$ преобразовывали ЭМ излучение как два последовательно соединенных независимых «пассивных» оптических элемента, то в результате сложения их оптических плотностей имело бы место очевидное равенство: $D_4(\lambda) = D_2(\lambda) + D_3(\lambda)$ (или эквивалентное ему равенство $T_4(\lambda) = T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda)$ для коэффициентов пропускания).

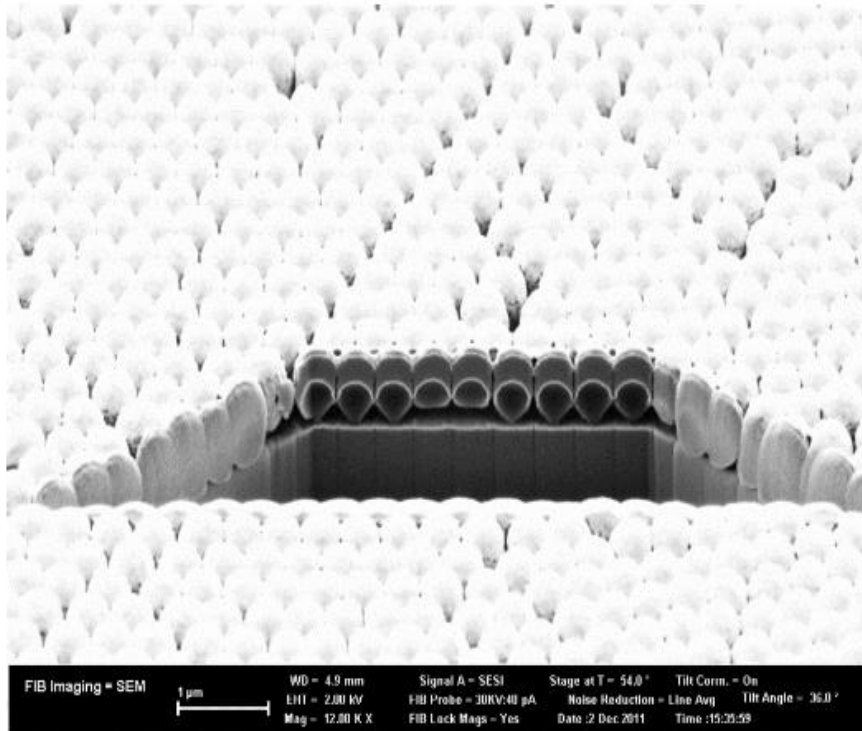


Рис. 3.26. СЭМ-изображение ПФГК $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ и его поперечного сечения, полученное с использованием FIB-технологии.

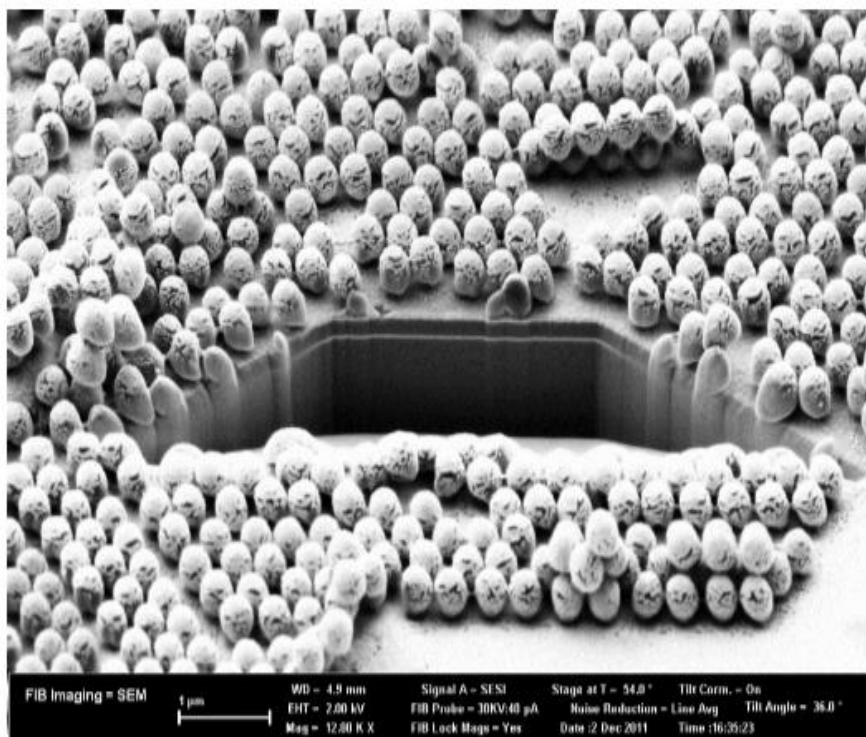


Рис. 3.27. СЭМ-изображение ПФГК $Ag/ML/Ag/SiO_2$ и его поперечного сечения, полученное с использованием FIB-технологии.

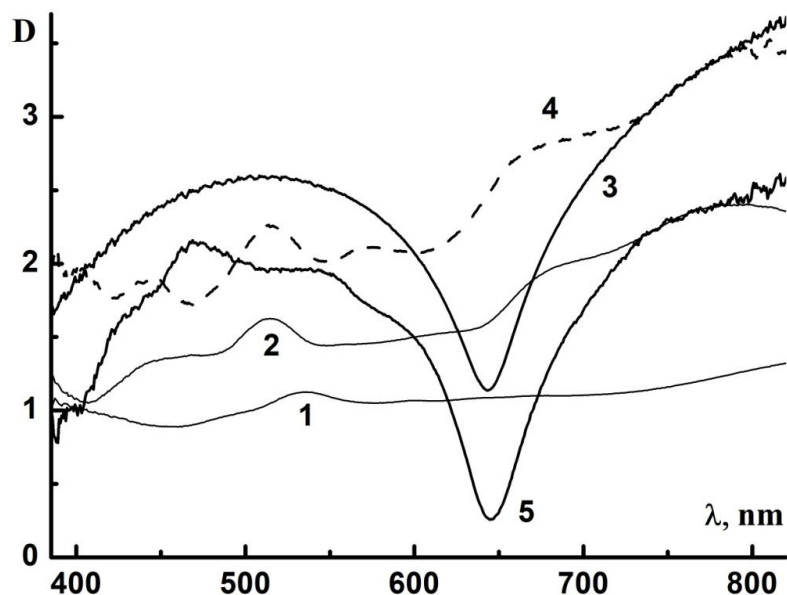


Рис. 3.28. Спектральные зависимости оптической плотности монослоя опаловых глобул ($D_1(\lambda)$, кривая 1), плазмон-фотонного кристалла $Ag/ML/Ag$ ($D_2(\lambda)$, кривая 2), резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ ($D_3(\lambda)$, кривая 3), гибридного плазмон-фотонного кристалла $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$, ($D_4(\lambda)$, кривая 4) и изменения оптической плотности ($\Delta D = D_2(\lambda) + D_3(\lambda) - D_4(\lambda)$, кривая 5) при угле падения света $\theta=30^\circ$.

Однако опыт показывает, что в действительности это не так: величина $\Delta D = D_2(\lambda) + D_3(\lambda) - D_4(\lambda) \neq 0$ и демонстрирует отчетливую спектральную зависимость с глубоким минимумом (рис. 3.28, кривая 5), положение которого совпадает с минимумом оптической плотности резонатора (рис. 3.28, кривая 3). Такое совпадение наблюдается во всем исследованном интервале углов падения света (рис. 3.29).

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

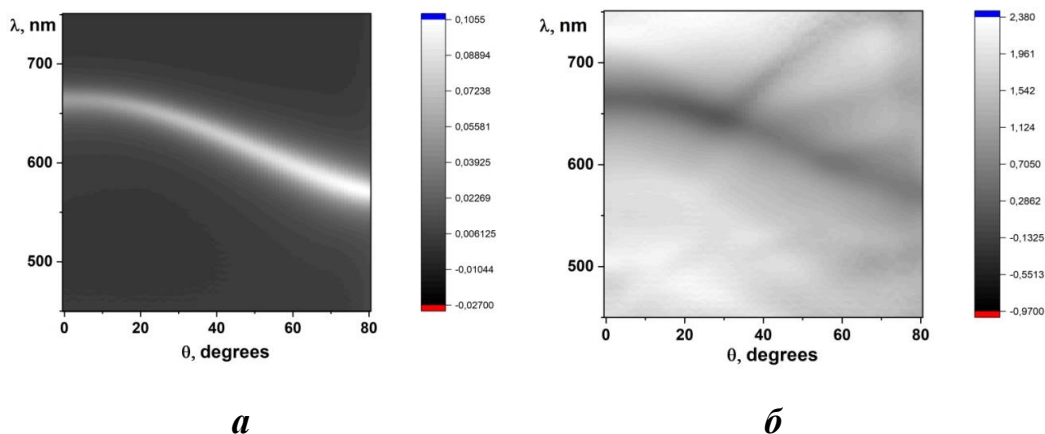


Рис. 3.29. Карты зависимостей спектров пропускания $T_3(\lambda)$ резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ (**a**) с толщиной слоя SiO_2 $d = 194$ нм и изменения оптической плотности $\Delta D = D_2(\lambda) + D_3(\lambda) - D_4(\lambda)$ (**б**) от угла падения света θ . Справа показаны шкалы интенсивности.

Подчеркнем, что в ПФГК $Ag/ML/Ag/SiO_2$ с обратной последовательностью слоев, когда монослой опаловых глобул контактировал с плоской (а не профилированной, повторяющей его морфологию) серебряной пленкой резонатора (рис. 3.25, б и 3.27), ППП не возбуждались, и описанные выше заметные эффекты ЕОТ и ЕОА не наблюдались. Из рис. 3.30 следует, что в этом случае монослой опаловых глобул $Ag/ML/Ag$ и резонатор $Ag/SiO_2/Ag$ действительно работают как два последовательно соединенных независимых «пассивных» оптических элемента, так что в области максимального пропускания резонатора на длине волны 538 нм (рис. 3.30, кривая 3) изменение оптической плотности $\Delta D = D_2(\lambda) + D_3(\lambda) - D_4(\lambda)$ (рис. 3.30, кривая 5) близко к нулевому значению (или, что то же самое, отношение $r = T_4(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda)) \approx 1$).

Таким образом, опыт показал, что ППП возбуждаются лишь в системе с профилированным резонатором (рис. 3.25, а и 3.26), но не в системе с плоским резонатором (рис. 3.25, б и 3.27), где условие фазового синхронизма не выполняется, так что при возбуждении плазмона,

локализованного на металлической «шапочке» одной из опаловых глобул, резонансного переноса возбуждения к соседним глобулам не происходит.

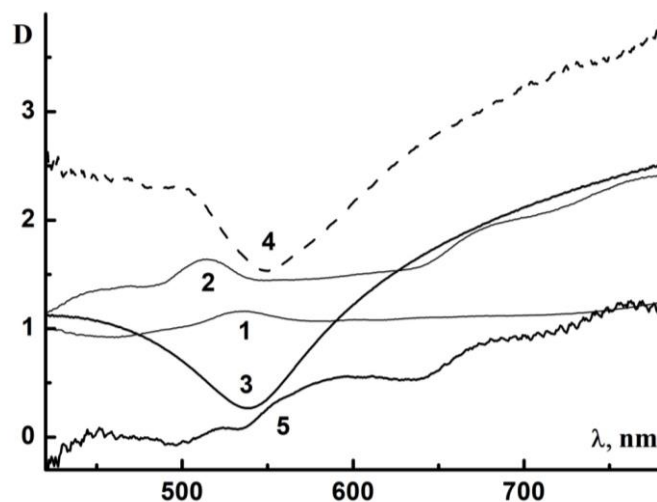


Рис. 3.30. Спектральные зависимости оптической плотности монослоя опаловых глобул ($D_1(\lambda)$, кривая 1), плазмон-фотонного кристалла $Ag/ML/Ag$ ($D_2(\lambda)$, кривая 2), резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ ($D_3(\lambda)$, кривая 3), гибридного плазмон-фотонного кристалла $Ag/ML/Ag/SiO_2$, ($D_4(\lambda)$, кривая 4) и изменения оптической плотности ($\Delta D = D_2(\lambda) + D_3(\lambda) - D_4(\lambda)$, кривая 5) при угле падения света $\theta=30^\circ$.

Отметим также, что спектральное положение максимумов, отвечающих аномальному пропусканию света (ЕОТ) в ПФГК (рис. 3.31, кривая 1) коррелирует с положением минимумов в спектрах отражения этих же образцов (рис. 3.31, кривая 2), поскольку энергия падающей ЭМ волны частично расходуется на возбуждение ППП. При этом спектральная зависимость величины $r(\lambda) = T_4(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda))$ – отношения коэффициента пропускания $T_4(\lambda)$ ПФГК $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ к произведению коэффициентов пропускания $T_2(\lambda)$ ПФГК $Ag/ML/Ag$ и резонатора $T_3(\lambda)$ $Ag/SiO_2/Ag$ (рис. 3.31, кривая 3) – демонстрирует глубокие минимумы ЕОА, положение которых совпадает с минимумами в спектре отражения резонатора (рис. 3.31, кривая 4) при всех углах падения света на образец.

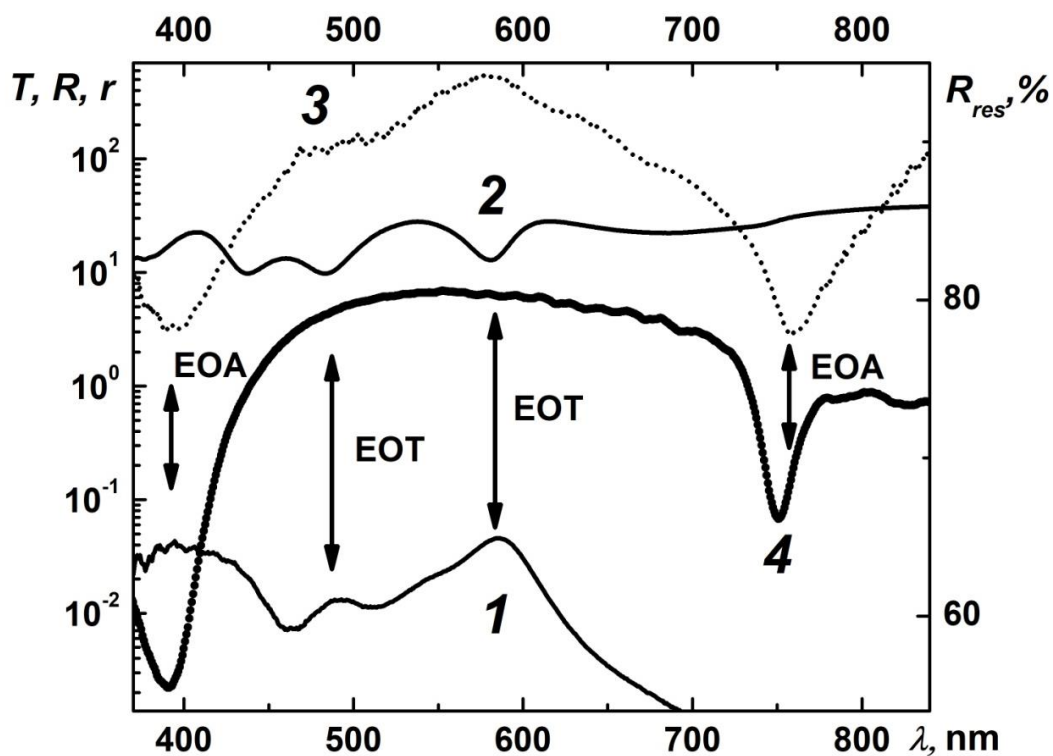


Рис. 3.31. Спектры пропускания ($T_4(\lambda)$, кривая 1) и отражения ($R_4(\lambda)$, кривая 2) плазмон-фотонного кристалла $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ в сравнении со спектральной зависимостью отношения $r(\lambda) = T_4(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda))$ (кривая 3) и спектром отражения резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ с толщиной слоя SiO_2 $d = 250$ нм ($R_{res}(\lambda)$, кривая 4). Угол падения света $\theta = 16^\circ$.

Проявившееся в наших опытах расщепление полосы пропускания интерференционного фильтра (рис. 3.32), обусловленное, по-видимому, различием в фазовых сдвигах при отражении от слоя серебра s - и p -компонент светового пучка, наблюдалось еще в ранних классических работах [98].

Эксперименты, проведенные нами по той же схеме с аналогичным ПФГК $Au/SiO_2/Au/ML/Au$, где серебро было заменено на золото, оказались неудачными, по-видимому, вследствие высокого поглощения света в области межзонных переходов (в золоте эта область начинается с 2 eV, тогда как в серебре – лишь с 4 eV [46, 49]).

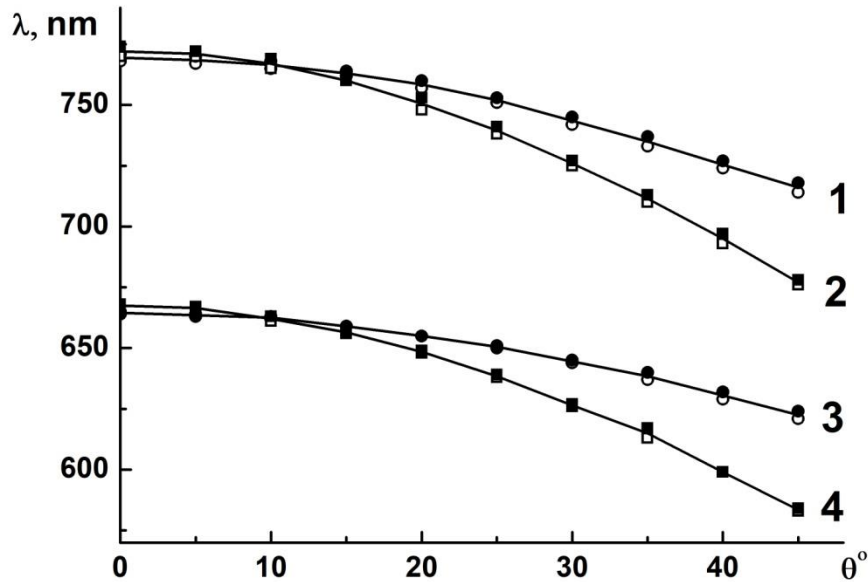


Рис. 3.32. Угловая дисперсия максимумов первого порядка в спектрах пропускания резонаторов (интерференционных фильтров) $Ag/SiO_2/Ag$ (светлые кружки и квадраты) и минимумов в спектральных зависимостях отношения $r(\lambda) = T_4(\lambda)/(T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda))$ (тёмные кружки и квадраты) при различных значениях толщины диэлектрического слоя резонатора (1, 2 – 250 нм; 3, 4 – 194 нм) и различных поляризациях падающего света (1, 3 – p -поляризация; 2, 4 – s -поляризация).

Анализ полученных в работе экспериментальных данных позволяет также оценить период двумерной дифракционной решетки из опаловых глобул и высказать предположения о возможных направлениях распространения ППП в металлодиэлектрических плазмон-фотонных гетерокристаллах.

Используя условие фазового синхронизма и закон дисперсии для ППП (см. главу 1, § 1.3), получим:

$$\beta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} = k_x + 2\pi \frac{l}{a}, \quad (3.3)$$

где β and $k_x = k \sin \theta = (\omega/c) \sin \theta$ – тангенциальные проекции волновых векторов ППП и фотона с частотой ω и длиной волны $\lambda = 2\pi c/\omega$, θ – угол падения света, $\epsilon_1 = 1 - (\omega_p/\omega)^2$ и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика соответственно, a – период решетки, l – целое число. Заметим, что плазменная частота для серебра существенно превышает частоту фотонов видимого света: $\omega_p \gg \omega$ ($\lambda = 2\pi c/\omega_p \approx 136$ нм). Таким образом, уравнение (3.3) позволяет оценить период решетки, образованной монослоем опаловых глобул и на этом основании высказать предположение о возможных направлениях распространения ППП.

Угловые зависимости коэффициентов пропускания резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ (с максимумом, коррелирующим с пиком аномального оптического поглощения – ЕОА) для различных длин волн представлены на рис. 3.33. Мы можем использовать эти экспериментальные данные для подтверждения того, что в наших условиях уравнение (3.3) выполняется. Полагая $l = 1$, перепишем (3.3) следующим образом:

$$\left[\epsilon_2 \frac{(\lambda/\lambda_p)^2 - 1}{(\lambda/\lambda_p)^2 - (1 + \epsilon_2)} \right]^{1/2} - \frac{\lambda}{a} = \sin \theta. \quad (3.4)$$

Таким образом, теория предсказывает линейную зависимость двух величин: $X = \sin \theta$ и $Y = \left[\epsilon_2 \frac{(\lambda/\lambda_p)^2 - 1}{(\lambda/\lambda_p)^2 - (1 + \epsilon_2)} \right]^{1/2} - \frac{\lambda}{a}$. Экспериментальные результаты (рис. 3.34) подтверждают это предположение при малых углах падения света и, следовательно, косвенно свидетельствуют о возбуждении ППП в ПФГК в условиях эксперимента. При этом, как видно из рисунка 3.34, наилучшее согласие теории с экспериментом достигается при значении параметра $a \approx 363$ нм. Отметим, однако, что малая величина угловых коэффициентов прямых, проведенных через экспериментальные точки (рис. 3.34), не согласующаяся с уравнением (3.4), по-видимому, не может получить объяснения в рамках используемой простейшей модели.

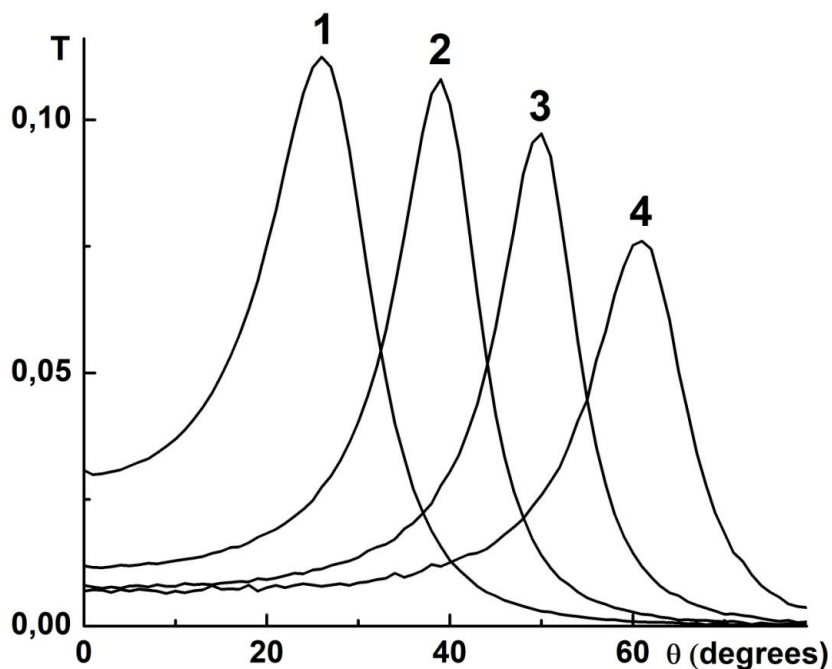


Рис. 3.33. Угловые зависимости коэффициентов пропускания резонатора $Ag/SiO_2/Ag$ (с максимумом, коррелирующим с пиком ЕОА) для различных длин волн: 525 нм (1), 500 нм (2), 475 нм (3), 450 нм (4).

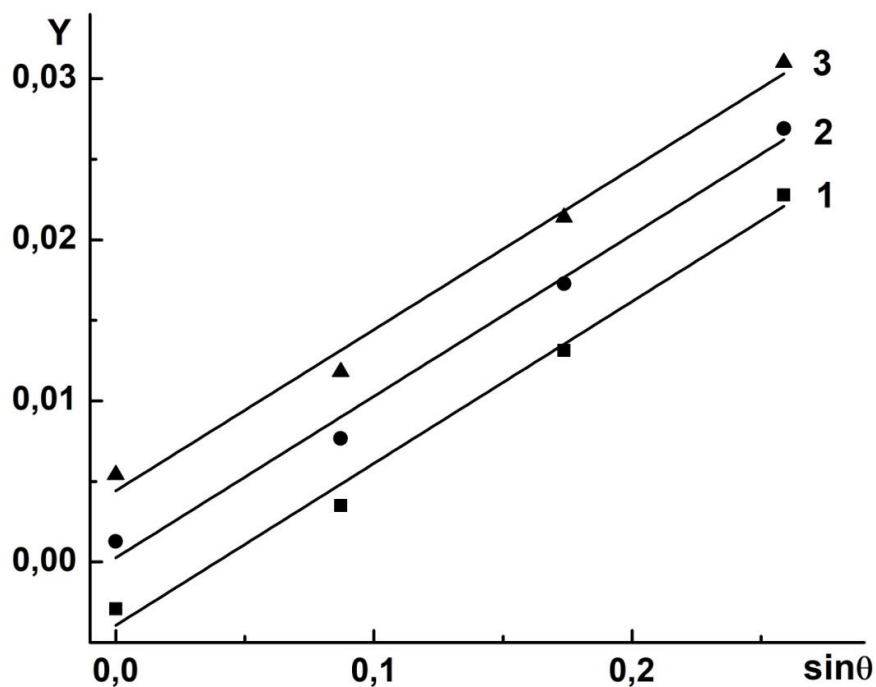


Рис. 3.34. Угловые зависимости величины Y (см. текст) для различных значений периода решетки a : 362 нм (1), 363 нм (2), 364 нм (3).

Коэффициент корреляции Пирсона $r = 0.995$.

Полученная нами оценка периода решетки ($a \approx 363$ нм), образованной опаловыми глобулами диаметром $D \approx 413$ нм (его, в свою очередь, можно оценить по электронно-микроскопическим изображениям) находится в разумном согласии с одним из параметров подобной двумерной дифракционной решетки $a = D\sqrt{3}/2 \approx 358$ нм [97]. Этот результат в пределах ошибок измерения согласуется также с величиной $a \approx 385$ нм, полученной нами ранее другим методом [A1]. Рис. 3.35 иллюстрирует наши модельные представления о вероятных направлениях распространения поверхностных плазмон-поляритонов в исследованных плазмон-фотонных гетерокристаллах.

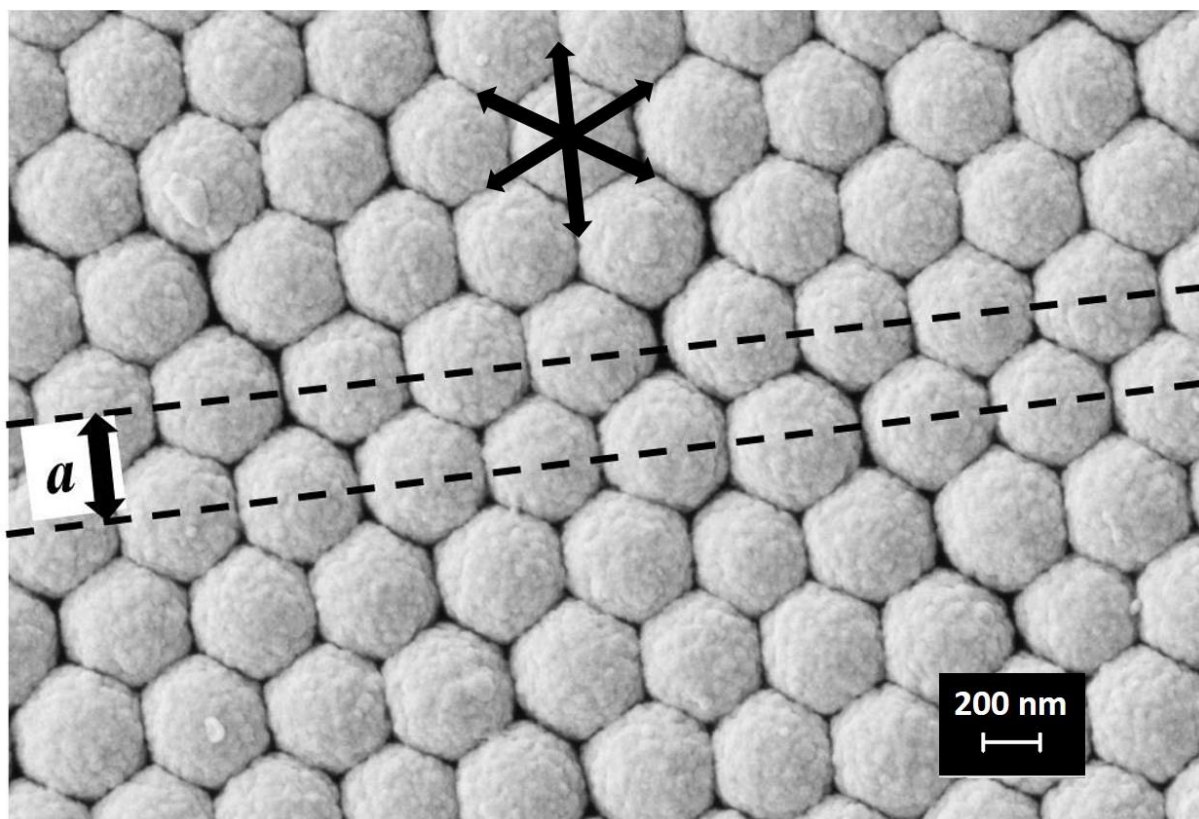


Рис. 3.35. СЭМ-изображение монослоя опаловых глобул. Стрелки указывают период решетки и вероятные направления распространения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП).

Выводы из главы 3

1. Показано, что спектры брэгговского отражения нанокompозитов, полученных при введении металла в опаловую матрицу методом электротермомодиффузии, существенно зависят от условий приготовления образцов.
2. Показано, что использование опалов в гибридных металлодиэлектрических системах позволяет технологически просто обеспечить соответствие морфологии напыленного металлического покрытия особенностям поверхности исходного фотонного кристалла, что обеспечивает выполнение условия фазового синхронизма, необходимого для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела металл – диэлектрик.
3. Контрольные опыты подтверждают, что в гибридных металлодиэлектрических системах на основе опалов поверхностные плазмон-поляритоны возбуждаются лишь при использовании профилированного, но не плоского резонатора, для которого условие фазового синхронизма не выполняется, так что при возбуждении плазмона в металлической наночастице локализованной на одной из опаловых глобул, резонансного переноса возбуждения к соседним глобулам не происходит.
4. Установлено, что в плазмон-фотонных гетерокристаллах на основе опалов могут возникать как аномальное оптическое пропускание (ЕОТ), так и аномальное оптическое поглощение (ЕОА), что может быть связано с различными условиями возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границах раздела «профилированный слой металла – монослой опаловых глобул». При этом в обоих случаях в спектрах отражения образцов наблюдаются соответствующие минимумы.

5. Расчёты, проведённые на основе анализа экспериментальных данных, позволили оценить период двумерной дифракционной решетки из опаловых глобул и указать возможные направления распространения поверхностных плазмон-поляритонов в металлодиэлектрических плазмон-фотонных гетерокристаллах.
6. Показано, что металлодиэлектрические 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, что может представлять интерес для разработчиков при создании оптических систем фотоники и наноплазмоники.
7. При введении йода в силикатные и родственные им диэлектрические матрицы это вещество – «гость» способно по-разному влиять на физические свойства полученных нанокompозитов, что в значительной степени определяется особенностями структуры матрицы – «хозяина». Наблюдаемые особенности температурной зависимости проводимости нанокompозита, полученного введением наночастиц йода в канальную диэлектрическую матрицу, существенно зависят от диаметра каналов.
8. Оптические свойства наночастиц йода, введенных в регулярные пористые матрицы, позволяют наблюдать квантовый размерный эффект, а также влияние вещества – «гостя» на брэгговскую дифракцию света в фотонно-кристаллических структурах.
9. Коэффициент Зеебека наноструктурированного иодида меди в матрице пористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте, меняет свой знак в сравнении с удельной термо-ЭДС «массивного» CuI.

Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование электрофизическими и оптическими методами матричных композиционных материалов, полученных введением наночастиц различных веществ (полупроводников, металлов и полуметаллов) в цеолиты (I / NaA, M–Vi) и опалы (Ag / опал), введением иодида меди в матрицу оксида алюминия. Исследовано также влияние тепловой обработки на электрические свойства неупорядоченного органического композита твердого сапропеля.

Основные результаты, достигнутые при подготовке данной работы, сводятся к следующему:

1. Изготовлены новые нанокпозиционные материалы I / NaA и I / асбест путем введения йода в матрицы цеолита типа A 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 A.

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. Металлодиэлектрические 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.

Результаты проанализированы и сопоставлены с имеющимися литературными данными.

Развитые в работе методические подходы и накопленный опыт проведения экспериментальных исследований электрических и оптических свойств композиционных материалов в вузовской физической лаборатории могут быть использованы в практике преподавания современных университетских курсов физики.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.Г. Соловьеву за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению диссертации. Также автор выражает признательность А.И. Ванину, С.Д. Ханину за полезные обсуждения, Н.О. Алексеевой, М.С. Ивановой, Ю.А. Кумзерову, С.Г. Романову, М.И. Самойловичу за предоставление образцов для исследования, С.Е. Ганго, В.И. Гербредеру, К.В. Гусеву, А.Е. Лукину, А.С. Огурцову, С.В. Паньковой, Н.И. Пучкову, С.В. Трифонову, М.В. Яникову, У. Пешелю, Д. Плоссу за помощь при проведении экспериментальных исследований. Вместе с тем, автор благодарит всех сотрудников физико-математического факультета Псковского государственного университета за оказанную помощь и поддержку.

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 металлодиэлектрическими 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 нанокomпозитов, 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 металлодиэлектрических 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 металлodieлектрических системах на основе опалов // Техника радиосвязи. 2021. № 4 (51). С. 89–99.

A12. Ванин А.И., Панькова С.В., Соловьев 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.

Список цитируемой литературы

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
2. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: Наука, 1987.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику. М.: Физматлит, 2002.
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
6. Рит М. Наноструктурирование в науке и технике. Москва - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005.
7. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006.
8. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
9. Нано- и биокomпозиты / под ред. А.К.-Т. Лау, Ф. Хуссейн, Х. Лафди; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. 390 с.
10. Пряхин Е.И., Вологжанина С.А., Петкова А.П., Ганзуленко О.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии. СПб: Лань, 2022. 372 с.
11. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
12. 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.
13. 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.

14. Kumzerov Y., Vakhrushev S. Nanostructures within Porous Materials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2004. V. VII. P. 811–849.
15. 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.
16. Zhou W., Xie S., Sun L., Tang D., Li Y., Liu Z., Ci L., Zou X., Wang G., Tan P., Dong X., Xu B., Zhao B. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2002. V. 80. Iss. 14. P. 2553–2555.
17. Flachenecker G., Materny A. The elementary steps of the photodissociation and recombination reactions of iodine molecules enclosed in cages and channels of zeolite crystals: A femtosecond timeresolved study of the geometry effect // J. Chemical Physics. 2004. V. 120. Iss. 12. P. 5674–5690.
18. Ye J.T., Tang Z.K., Siu G.G. Optical characterizations of iodine molecular wires formed inside the one-dimensional channels of an $\text{AlPO}_4\text{-5}$ single crystal // Applied Physics Letters. 2006. V. 88. P. 073114 (1–3).
19. Jiang F.Y., Liu R.C. Incorporation of iodine into the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals // J. Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. Iss. 8. P. 1552–1555.
20. Zhai J.P., Lee H.F., Li I.L., Ruan S.C., Tang Z.K. Synthesis and characterization of iodine molecular wires in channels of zeolite AEL single crystals // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 175604 (1–5).
21. Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьев В.Г. Экспериментальное исследование

- электрофизических свойств микрообразцов нанокompозитов I/AFI // Нанотехника. 2011. № 2. С. 78–82.
22. Ye J.T., Iwasa Y., Tang Z.K. Thermal variations of iodine nanostructures inside the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite single crystals // Physical Review B. 2011. V. 83. Iss. 19. P. 193409 (1–4).
23. Alexeeva N., Cema G., Podorozhkin D., Solovyev V., Trifonov S., Veisman V. Physical properties of self- assembled porous alumina structures filled with iodine // J. Self-Assembly and Molecular Electronics. 2015. V. 2. P. 27–40.
24. Qiu L., Zou H., Zhu N., Feng Y., Zhang Xiaoliang, Zhang Xinxin. Iodine nanoparticle-enhancing electrical and thermal transport for carbon nanotube fibers // Applied Thermal Engineering. 2018. V. 141. P. 913–920.
25. Chen S., Li X., Yao Z., Lv H., Dong E., Yang X., Liu R., Liu B. High temperature driven transformation of iodine species in AFI and AEL channels: A comparative study // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 290. P. 109682 (1–7).
26. Khanin S., Solovyev V., Trifonov S., Veisman V. Phase and structure transitions in nanoparticles of semiconductors within porous dielectric matrices // Smart Nanocomposites. 2013. V. 4. Is. 1. P. 29–36.
27. Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьев 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.
28. Hainfeld J.F., Ridwan S.M., Stanishevskiy Y., Smilowitz N.R., Davis J., Smilowitz H.M. Small, long blood half-life iodine nanoparticle for vascular and tumor imaging // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 13803 (1–10).

29. Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Дьяченко С.В., Жерновой А.И. Синтез и исследование нанокompозитов на основе цеолита Beta и магнетита для адресной доставки лекарственных препаратов // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 74–84.
30. Грузинцев А.Н., Загороднев В.Н. Влияние отжига на люминесценцию кристаллов CuI р-типа проводимости // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. С. 158-163.
31. Peng Y., Yaacobi-Gross N., Perumal A.K., Faber H.A., Vourlias G., Patsalas P.A., Bradley D.D.C., He Z., Anthopoulos T.D. Efficient organic solar cells using copper (I) iodide (CuI) hole transport layers // Applied Physics Letters. 2015. V. 106. P. 243302.
32. Sepalage G.A., Meyer S., Pascoe A., Scully A.D., Huang F., Bach U., Cheng Y.-B., Spiccia L. Copper (I) iodide as hole-conductor in planar perovskite solar cells: Probing the origin of J–V hysteresis // Advanced Functional Materials. 2015. V. 25. P. 5650–5661.
33. Nishikawa K., Takeda Y., Motohiro T. Thermoelectric properties of molten Bi₂Se₃, CuI, and AgI // Applied Physics Letters. 2013. V. 102. P. 033903.
34. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб: Изд-во СПбГУ, 2000.
35. Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. Springer, 2001. 223 p.
36. 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.
37. 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.

38. Быков В.П. Спонтанное излучение в периодической структуре // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1972. Т. 62. С. 505-513.
39. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059-2062.
40. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486-2489.
41. Иванова М.С., Соловьёв В.Г., Щесняк Г.Н. Моделирование фотонных кристаллов // Учебная физика. 2009. № 2. С. 29-34.
42. Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлёв В.В., Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А. Трёхмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 111-120.
43. 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.
44. Romanov S.G., Korovin A.V., Regensburger A., Peschel U. Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals // Advanced Materials. 2011. V. 23. P. 2515-2533.
45. Romanova A.S., Korovin A.V., Романов С.Г. Опалы с тонкопленочным металлическим дефектом – гибридные коллоидные плазмонно-фотонные кристаллы // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 6. С. 1097–1105.
46. Поверхностные поляритоны (Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред) / Под ред. В.М. Аграновича и Д.Л. Миллса. М.: Наука, 1985. 526 с.

47. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Посадский В.Н., Тяжлов В.С., Байкин А.В. Дефектная мода в СВЧ волноводных брэгговских структурах с металлическими штырями // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. Вып. 10. С. 1606-1610.
48. Князев Б.А., Кузьмин А.В. Поверхностные электромагнитные волны: от видимого диапазона до микроволн // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2. Вып. 1. С. 108-122.
49. Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. NY: Springer, 2007. 223 p. [Имеется русский перевод: Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения / Пер. с англ. Т.С. Нечаевой и Ю.В. Колесниченко; ред. С.С. Савинский. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. 296 с.].
50. Балыкин В.И. Плазменный нанолазер: современное состояние и перспективы // Успехи физических наук. 2018. Т.188. № 9. С. 935-963.
51. Fan Xingce, Hao Qi, Qiu Teng, Chu Paul K. Improving the performance of light-emitting diodes via plasmonic-based strategies // Journal of Applied Physics. 2020. V. 127. P. 040901 (1-16).
52. Гущин М.Г., Гагаринова Д.О., Пляцков С.А., Вартамян Т.А. Создание и определение чувствительности волоконно-оптического рефрактометра на основе поверхностного плазмонного резонанса // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. Вып. 9. С. 1212-1216.
53. Ganesan S., Maricot S., Robillard J.-F., Okada E., Bakouche V.-T., Nay L., Vilcot J.-P. Plasmonic layer as a localized temperature control element for surface plasmonic resonance-based sensors // Sensors. 2021. V. 21. P. 2035 (1-20).
54. Нестеренко Д.В., Павелкин Р.А., Хаяши Ш. Оценка резонансных характеристик однослойных плазмонных сенсоров в жидких средах

- аппроксимацией Фано в видимом и инфракрасном диапазонах // Компьютерная оптика. 2019. Т. 43. № 4. С. 596-604.
55. Li P., Wang Y., Xu P. All-optical logic gates based on unidirectional surface plasmon polaritons // Applied Optics. 2019. V. 58. P. 4205-4210.
56. Петрин А.Б., Вольпян О.Д., Сигов А.С. Возбуждение поверхностных волн в плоскостойких структурах и разработка модуляторов света // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 433-437.
57. Кадомина Е.А., Безус Е.А., Досколович Л.Л. Брэгговские решётки с подавлением паразитного рассеяния для поверхностных плазмон-поляритонов // Компьютерная оптика. 2018. Т. 42. № 5. С. 800-806.
58. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 480 с.
59. Панфилова Е.В., Доброносова А.А. Особенности формирования и свойства тонких пленок и массивов частиц золота, получаемых на поверхности опаловых пленок // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. Вып. 8. С. 1-10.
60. Семенова А.А., Семенов А.П., Гудилин Е.А., Семенова И.А. Плазмонные фотонно-кристаллические наноструктуры $\text{SiO}_2\text{-Ag}$: синтез осаждением на микро-сферы SiO_2 кластеров Ag // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т. 83. № 11. С. 1553-1557.
61. Martinovs A., Timmerberg J., Tretjakova R., Beckmann P., Popa V., Wagner R. Mechanical and electrical properties of the solid sapropel // Environment. Technology. Resources: Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference. Rezekne, Latvia, 2015. V. 1. P. 139-146.
62. Крупина Н.Н. Применение синтетических морденитов в адсорбции, ионном обмене и катализе. М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1990.
63. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.

64. Devautour S., Henn F., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Vanderschueren J. TSDC relaxation map analysis in a Na-mordenite zeolite // *Solid State Ionics*. 1999. V. 122. P. 105-111.
65. Maurin G., Senet P., Devautour S., Henn F., Giuntini J.C. Modelling of the cation motions in complex system: case of Na-mordenites // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 307–310. P. 1050-1054.
66. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
67. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. Т. 1. М.: Мир, 1980. 508 с.
68. Гусев К.В., Иванова М.С., Кастрюлина Т.Г., Соловьев В.Г., Цветков А.В. Оптические и электрические свойства морденита // *Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки*. 2015. Вып. 6. С. 125-134.
69. Кумзеров Ю.А., Соловьев В.Г., Ханин С.Д. Физика регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами. Псков: ПГПУ, 2009. 288 с.
70. Трифонов С.В., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Вейсман В.Л., Соловьев В.Г. Синтез и физические свойства монокристаллов цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI // *Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33. № 3. С. 362–365.
71. Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Калмыков А.Е., Кириленко Д.А., Reschel U., Романов С.Г., Сорокин Л.М., Сысоева А.А., Zhuromskyy O. Оптические свойства наночастиц металлов в каналах хризотила // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. № 12. С. 96–102.

72. Alexeeva N.O. Dielectric properties of sodium nitrite particles embedded into porous alumina // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. V. 461. P. 012023.
73. Tsunekawa S., Barnakov Yu.A., Poborchii V.V., Samoilovich S.M., Kasuya A., Nishina Y. Characterization of precious opals: AFM and SEM observations, photonic band gap, and incorporation of CdS nano-particles // *Microporous Materials*. 1997. V. 8. P. 275–282.
74. Ганго С.Е., Марков В.Н., Соловьёв В.Г. Ячейка для измерения термо-э.д.с. микрообразцов импульсным методом // *Приборы и техника эксперимента*. 1998. № 6. С. 123–124.
75. Ганго С.Е. Исследование одномерного нестационарного температурного поля и термоэлектрического отклика, возникающего в проводящем микрообразце под действием теплового импульса // *Вестник Новгородского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2003. № 23. С. 30–35.
76. Ганго С.Е., Соловьёв В.Г. Измерение термо-э.д.с. микроскопических монокристаллов цеолитов импульсным методом // *Вестник Псковского государственного педагогического университета. Серия: Естественные и физико-математические науки*. 2009. Вып. 8. С. 88–90.
77. Gurevič M. Über eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // *Physikalische Zeitschrift*. 1930. Bd. 31. S. 753–763.
78. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // *Zeitschrift für technische Physik*. 1931. Bd. 12. Nr. 11a. S. 593–601.
79. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3. С. 72–84.

80. Lillo M., Losic D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology // *Journal of Membrane Science*. 2009. V. 327. P. 11-17.
81. Khunsin W., Amann A., Kocher-Oberlehner G., Romanov S.G., Pullteap S., Seat H.C., O'Reilly E.P., Zentel R., Sotomayor Torres C.M. Noise-assisted crystallization of opal films // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22. P. 1812-1821.
82. Khunsin W., Kocher G., Romanov S.G., Sotomayor Torres C.M. Quantitative analysis of lattice ordering in thin film opal-based photonic crystals // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. P. 2471-2479.
83. Вейсман В.Л., Марков В.Н., Николаева Л.В., Панькова С.В., Соловьёв В.Г. Проводимость монокристаллов цеолитов // *Физика твёрдого тела*. 1993. Т. 35. С. 1390-1393.
84. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1982. 160 с.
85. Sancho T., Soler J., Pina M.P. Conductivity in zeolite–polymer composite membranes for PEMFCs // *Journal of Power Sources*. 2007. V. 169. P. 92–97.
86. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галоидных монокристаллов. М.: Высшая школа, 1968. С. 158.
87. Романов С.Г. Получение квазиодномерных решёток одноатомных нитей и исследование их оптических и электрических свойств // Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1986. 18 с.
88. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с. С. 230.
89. Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // *Physical Review*. 1961. Vol. 124. P. 1866–1878.

90. Rybin M.V., Khanikaev A.B., Inoue M., Samusev K.B., Steel M.J., Yushin G., Limonov M.F. Fano Resonance between Mie and Bragg Scattering in Photonic Crystals // *Physical Review Letters*. 2009. V. 103. P. 023901 (1–4).
91. Rybin M.V., Khanikaev A.B., Inoue M., Samusev A.K., Steel M.J., Yushin G., Limonov M.F. Bragg scattering induces Fano resonance in photonic crystals // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. 2010. V. 8. P. 86–93.
92. Limonov M.F., Rybin M.V., Poddubny A.N., Kivshar Y.S. Fano resonances in photonics // *Nature Photonics*. 2017. V. 11. P. 543–554.
93. Ванин А.И., Соловьев В.Г. Моделирование резонанса Фано в наноструктурированном материале // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2017. С. 140–141.
94. Il'inskiĭ 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.
95. Богородицкий Н.Г., Волокобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М. Теория диэлектриков. М. - Л.: Энергия, 1965. 344 с.
96. Васнецов М.В., Пасько В.А., Орлова Т.Н., Плутенко Д.А., Кудрявцева А.Д., Чернега Н.В. Деформация фотонной зоны в неидеальном фотонном кристалле синтетического опала // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018. Т. 153. № 5. С. 698–711.
97. Романов С.Г. Особенности дифракции света в упорядоченном монослое сфер // *Физика твёрдого тела*. 2017. Т. 59. № 7. С. 1329–1340.

98. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958. 570 с.