

Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения

© О.А. Кавтрева, А.В. Анкудинов, А.Г. Баженова, Ю.А. Кумзеров,
М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, А.В. Селькин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.limonov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2006 г.)

В окончательной редакции 15 сентября 2006 г.)

Экспериментально исследовано брэгговское отражение света от натуральных (природных) и синтетических опалов и проведена характеристика образцов методом атомно-силовой микроскопии. Выполнены теоретические расчеты спектров отражения в модели планарной слоисто-периодической среды. В результате сопоставления экспериментальных и расчетных данных определены параметры кристаллической структуры синтетических опалов (постоянные решетки и коэффициенты спекания частиц α -SiO₂). Делается вывод о том, что пустоты в структуре природных опалов заполнены материалом с показателем преломления, близким к показателю преломления α -SiO₂.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17809 и 05-02-17776), гранта ФЦНТИ № 02.434.11.2009 и фонда PHOREMOST (FP6/2003/IST/2-511 616).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx

1. Введение

Синтетические опалы становятся классическими объектами для исследования трехмерных фотонных кристаллов, запрещенная фотонная зона которых находится в видимом диапазоне электромагнитного излучения. Фотонными кристаллами (ФК) [1–4] принято называть структуры с пространственно-периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, имеющие запрещенные зоны в спектре собственных электромагнитных состояний. Возникновение фотонной зонной структуры является следствием брэгговской дифракции электромагнитных волн на кристалле, характерные постоянные решетки которого сравнимы с длиной волны света. Энергетическое положение запрещенных зон определяется периодами пространственной модуляции диэлектрической проницаемости ФК, а ширина запрещенных зон зависит от амплитуды такой модуляции, т.е. от диэлектрического контраста [4].

Исследовать синтетические опалы в качестве ФК было впервые предложено в работе [5]. За прошедшее после выхода этой работы десятилетие появилось множество публикаций, посвященных исследованию структурных и оптических свойств опалов и опалоподобных материалов (см., например, работы [6–19]). Следует отметить, что, как правило, при анализе экспериментальных данных авторы рассматривают модельную структуру опалов, состоящую из идеальных недеформированных шаров α -SiO₂, которые находятся в точечном контакте друг с другом, образуя идеальную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. В такой ГЦК решетке шары занимают 74% объема образца, а остальные 26% приходятся на долю пустот [20]. Однако из рассмотре-

ния процесса получения синтетических опалов, который включает в себя отжиг, приводящий к спеканию шаров α -SiO₂, можно заключить, что обычно применяемая модель представляет собой приближение, не вполне соответствующее реальности. На это обстоятельство обращалось внимание в работах [21–23] при анализе экспериментальных спектров фотонно-кристаллических композитов опал–полупроводник. Похожая ситуация (с иным механизмом спекания структурных элементов) имеет место и в случае полимерных ФК [19].

В связи с этим основная задача настоящей работы заключалась в демонстрации новых подходов к методам структурной характеристики опалов, основанным на спектроскопических исследованиях брэгговского отражения света. Исследования проводились с учетом измерений профиля поверхности ФК, выполненных с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). В результате сравнения экспериментальных данных с результатами расчета спектров отражения в модели планарной слоисто-периодической среды [23,24] были определены структурные параметры образцов опала.

2. Структура опалов и ее модельное представление

Натуральные (природные) и синтетические опалы сформированы из частиц α -SiO₂. Природные опалы состоят из отдельных разориентированных фотонно-кристаллических доменов, при этом частицы α -SiO₂, образующие различные домены, могут отличаться по размеру. Такая неоднородность структуры является причиной удивительно красивой игры света в опалах — опалесцен-

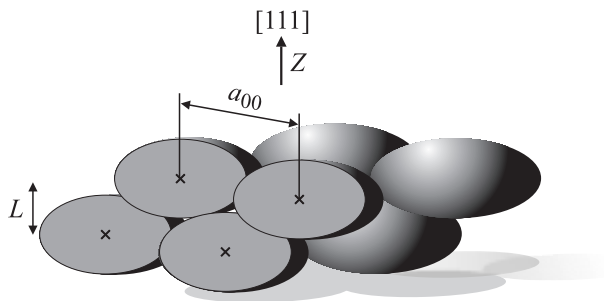


Рис. 1. Фрагмент фотонного кристалла, состоящего из спекшихся сфероидов: оси вращения сфероидов ориентированы вдоль направления $[111]$ (Z) недеформированной ГЦК решетки, L — межплоскостное расстояние вдоль оси Z .

ции. В отличие от натуральных опалов в синтетических опалах, используемых в качестве ФК, ценится однородность структуры, которая определяет монохромную окраску образца. Диаметр частиц в различных образцах может варьироваться в пределах 200–800 nm.

Технология получения синтетических опалов включает несколько этапов [25]. Сначала проводится осаждение монодисперсных сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ из раствора под действием силы тяжести. При этом формируется структура, состоящая из гексагональных плотноупакованных слоев. Затем полученный осадок отжигается при температуре около 900°C , что приводит к спеканию и деформации частиц $a\text{-SiO}_2$, в результате чего меняется форма частиц и соотношение объемов, занятых частицами $a\text{-SiO}_2$ и пустотами в кристаллической структуре опала. Таким образом, реальная структура синтетических опалов может существенно отличаться от модели плотной упаковки идеальных шаров в ГЦК решетке. В настоящей работе это различие было принято во внимание при анализе спектров отражения. Мы исходили из модели опалоподобного ФК, которая учитывала эффекты спекания и возможные модификации формы частиц от сферической до сфероидальной.

Высокоупорядоченные гексагональные плотноупакованные слои частиц $a\text{-SiO}_2$ в синтетических опалах перпендикулярны оси роста. В случае трехмерной плотной упаковки возможно три различных положения таких слоев, обычно обозначаемых как A , B и C [20]. Периодическое чередование слоев, состоящих из недеформированных шаров $a\text{-SiO}_2$, в последовательности $ABCABC\dots$ соответствует ГЦК решетке.

Предложенная модель (рис. 1) учитывает спекание сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ в процессе синтеза. В процессе спекания частицы оплавляются сами и вплавляются друг в друга в местах касания. При деформации форма частиц искажается, превращаясь из сферической в сфероидальную. Таким образом, синтетические опалы можно представить как структуру, состоящую из спекшихся сфероидов с осью вращения $D_{||}$, направленной вдоль оси $[111]$ исходной ГЦК решетки.

Среднее расстояние a_{00} между центрами частиц $a\text{-SiO}_2$, расположенных в наиболее упорядоченных ростовых плоскостях (111) синтетических опалов, определялось с помощью атомно-силового микроскопа NT MDT Smena P47H. Для исследованного образца было получено значение $a_{00} = 280 \pm 15$ nm.

3. Методика спектроскопии отражения

В настоящей работе спектры брэгговского отражения света от образцов синтетического и натурального опалов регистрировались на установке, собранной на базе спектрометра МДР-23 с обратной линейной дисперсией $13 \text{ \AA}/\text{mm}$ и рабочим спектральным диапазоном 400–850 nm. Источником белого света служила лампа накаливания, свет от которой проходил через коллиматор, состоящий из диафрагмы и линзы, что обеспечивало угол расходимости пучка, не превышающий 5° . Сфокусированный свет направлялся на образец, закрепленный на гониометре. Крепление образца обеспечивало точное позиционирование кристалла: выбор нужного угла падения света θ осуществлялся с точностью $\pm 1^\circ$. Свет, отраженный от ростовой поверхности (111) образца, с помощью линз фокусировался на входную щель спектрометра, ширина которой составляла $100 \mu\text{m}$. Спектры регистрировались в s -компоненте поляризации света, для чего применялись пленочные поляризатор и анализатор.

4. Результаты спектрометрических экспериментов

В настоящей работе были исследованы спектры отражения образцов натурального опала, синтетического опала без заполнения (т.е. с воздухом в порах) и синтетического опала с наполнителем. В качестве наполнителя использовались дистиллированная вода и изопропиловый спирт. Отметим, что спектры опала с водой измерялись в двух вариантах: пропитанный водой образец находился в воздухе или в колбе с водой. На рис. 2 представлены спектры отражения света от ростовой поверхности (111) незаполненного синтетического опала и того же образца, пропитанного водой (при этом находящегося в воздухе). Измеренные при различных углах падения θ спектры представлены экспериментальными точками, сплошные кривые соответствуют результатам теоретических расчетов, описанных далее.

С увеличением угла θ полоса отражения сдвигается в коротковолновую область спектра. В качестве брэгговской длины волны λ принималось спектральное положение максимума контура отражения. Как видно из рис. 2, для незаполненного опала при изменении угла θ от 20 до 40° максимум смещается от ~ 520 до ~ 470 nm. Для того же образца, пропитанного водой, максимум смещается от ~ 570 до ~ 540 nm при изменении θ от 10 до 30° . На рис. 3 представлены спектры отражения света

от различных образцов (натурального опала, синтетического опала без заполнения, а также заполненного водой и изопропиловым спиртом) при фиксированном угле падения $\theta = 30^\circ$. Из рисунка хорошо видно, что полосы отражения синтетического опала с заполнителями существенно уже, чем полоса незаполненного опала. Ширина полосы, измеренная на полувысоте, составляет для незаполненного опала $\Delta\lambda \approx 45$ nm, для опала с заполнением $\Delta\lambda \approx 20$ nm. Сужение контура отражения связано с уменьшением контраста диэлектрической проницаемости $\varepsilon_a/\varepsilon_b$, где ε_a и ε_b — диэлектрические постоянные α -SiO₂ и заполнителя соответственно. Действительно, значение диэлектрического контраста для опала без заполнения составляет $\varepsilon_a/\varepsilon_b = 1.97$, для опала, заполненного дистиллированной водой, $\varepsilon_a/\varepsilon_b = 1.11$, для опала с изопропиловым спиртом $\varepsilon_a/\varepsilon_b = 1.04$.

Контур отражения в случае натурального опала еще более узкий, $\Delta\lambda \approx 7$ nm, что можно объяснить очень слабым диэлектрическим контрастом. Как известно из [25], пустоты между частицами α -SiO₂ в структуре натураль-

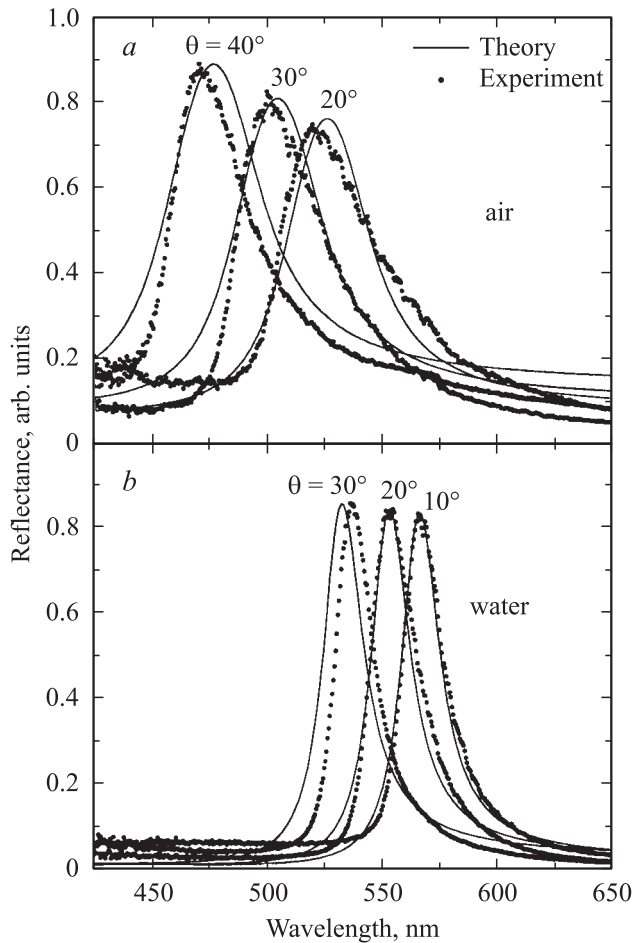


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные спектры отражения света от ростовой поверхности (111) образца синтетического опала при различных углах падения θ : *a* — опал без заполнителя; *b* — опал, пропитанный дистиллированной водой и находящийся в воздухе.

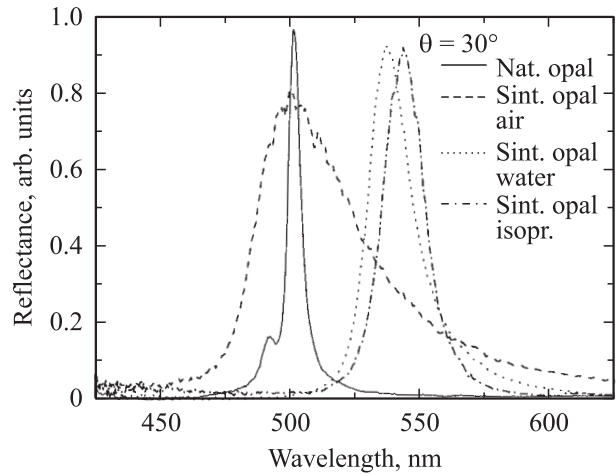


Рис. 3. Спектры отражения света от натурального опала и синтетического опала без заполнения, а также пропитанного дистиллированной водой и изопропиловым спиртом. Угол падения $\theta = 30^\circ$.

ного опала обычно заполнены аморфным SiO_x ($x < 2$) и контраст в такой системе близок к единице.

Таким образом, анализ спектров, приведенных на рис. 3, подтверждает вывод о том, что с уменьшением диэлектрического контраста ширина фотонной запрещенной зоны, связанная с шириной контура брэгговского отражения, уменьшается [4,23]. Поэтому натуральному опалу, имеющему наименьший контраст, соответствует самый узкий контур. Из рисунка видно также, что контур отражения натурального опала неоднороден: в коротковолновой части спектра присутствует дополнительный максимум. Наличие этого максимума можно объяснить тем, что натуральный опал состоит из частиц α -SiO₂ неодинакового размера, и световой пучок отражается от двух близко расположенных и по-разному „окрашенных“ доменов образца.

5. Структурные и оптические параметры опалов

Расчет параметров синтетических опалов был проведен в рамках модели, которая рассматривает пространственно-периодическую структуру, состоящую из плотноупакованных эллипсоидов вращения (сфероидов) с осями D_{\parallel} и D_{\perp} . Ось D_{\parallel} , параллельная оси [111] исходной ГЦК решетки, является осью вращения и направлена перпендикулярно ростовой поверхности структуры. Если соседние сфероиды имеют точечное касание, то межплоскостное расстояние L (рис. 1) в структуре вдоль нормали к поверхности равно $L = d_{111} = \sqrt{2/3}D_{\parallel}$. Процесс спекания будем рассматривать как взаимопроникновение сфероидов, в результате которого расстояние a_{00} между центрами сфероидов в плоскости (111) уменьшается на величину Δa , а значение L — на величину ΔL .

Если относительное изменение параметров Δa и ΔL характеризовать коэффициентом спекания χ , то фактор заполнения f_0 структуры сфероидами, входящий в соотношение для средней диэлектрической проницаемости опала с наполнителем

$$\epsilon_0 = \epsilon_a f_0 + \epsilon_b (1 - f_0), \quad (1)$$

в случае изотропного спекания имеет вид [24]

$$f_0 = f_{00} \frac{1 - 3\chi^2(3 - \chi)}{(1 - \chi)^3}, \quad (2)$$

где $f_{00} = \pi/3\sqrt{2} \approx 0.74$. В отсутствие спекания при $\chi = 0$ имеем $f_0 = f_{00}$ — результат, не зависящий от соотношения осей эллипсоида и, в частности, справедливый для кубической решетки плотноупакованных шаров, когда $D_{\parallel} = D_{\perp}$.

Описанная выше сфероидальность структурных элементов решетки приводит к понижению симметрии структуры O_h до симметрии D_{3d} . Понижение симметрии с O_h до D_{3d} соответствует одноосной деформации кубической решетки вдоль направления [111], которое в нашем случае совпадает с нормалью к ростовой поверхности опала. Количественно такую деформацию будем описывать коэффициентом одноосного сжатия $\eta = L/L_c$, где $L_c \equiv a_{00}\sqrt{2/3}$ соответствует межплоскостному расстоянию вдоль направления [111] в кубической решетке. В рамках данной модели в случае изотропного спекания коэффициент одноосного сжатия η совпадает с коэффициентом эллиптичности $\eta_{ell} = D_{\parallel}/D_{\perp}$ сфероида: $\eta = \eta_{ell}$.

Характерная форма обсуждаемых спектров отражения (рис. 2) связана с брэгговской дифракцией света на ростовых плоскостях опала (111). Условие брэгговского отражения света в нашем случае можно представить в виде

$$\lambda_B = \sqrt{\frac{8}{3}} A \sqrt{\epsilon_0 - \epsilon_v \sin^2 \theta}, \quad (3)$$

где λ_B — брэгговская длина волны, $A \equiv a_{00}\eta$; η — коэффициент эллиптичности частиц $a\text{-SiO}_2$; ϵ_v — диэлектрическая проницаемость среды, в которую погружен образец; θ — угол падения света на ростовую поверхность [111] образца.

На основе экспериментальных данных были построены графики зависимости брэгговской длины волны $\lambda_B(\theta)$ от угла падения света для образца синтетического опала с различными наполнителями, представленные на рис. 4. Приведены данные для опала в воздухе, опала, пропитанного водой и находящегося в воздухе или в воде. Экспериментальные спектры были аппроксимированы кривыми, построенными на основании формулы (3). Последовательность определения параметров образца синтетического опала (параметр решетки a_{00} , средняя диэлектрическая проницаемость опала ϵ_0 , диэлектрическая проницаемость ϵ_a частиц $a\text{-SiO}_2$, коэффициент спекания χ и фактор заполнения f_0) была следующей.

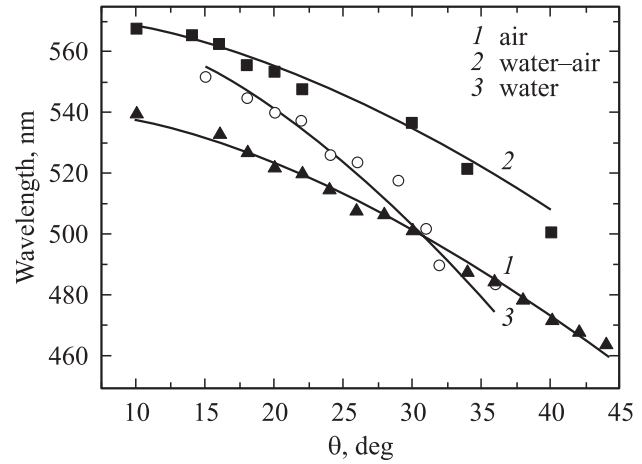


Рис. 4. Зависимости $\lambda_B(\theta)$ для синтетического опала с различными наполнителями (незаполненный опал в воздухе, опал, пропитанный водой, находящийся в воздухе и в воде); 1–3 — экспериментальные данные, сплошные линии — результат аппроксимации.

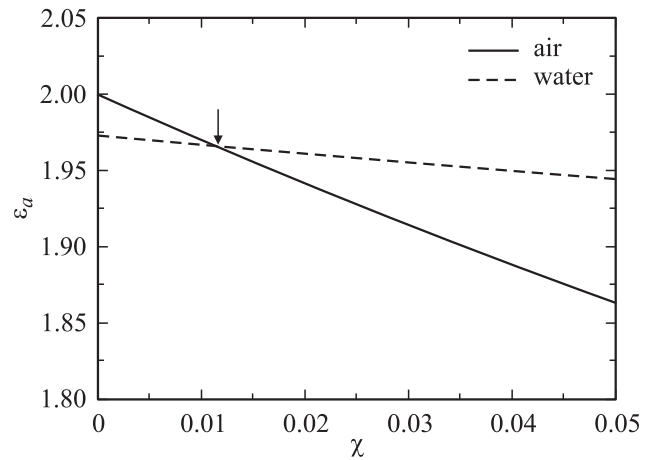


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_a частиц $a\text{-SiO}_2$ от коэффициента спекания χ для образца опала без заполнения (сплошная кривая) и пропитанного водой (штриховая кривая). Вертикальной стрелкой отмечена точка пересечения кривых, по которой определяются конкретные значения ϵ_a и χ .

Сначала при аппроксимации данных для незаполненного опала ($\epsilon_v = \epsilon_b = 1$) было получено значение коэффициента $A = 252 \text{ nm}$, которое использовалось в дальнейшем при построении аппроксимирующих кривых для образца опала, пропитанного водой. При этом также было определено значение средней диэлектрической проницаемости ϵ_0 , которое для опала в воздухе оказалось равным $\epsilon_0^{\text{air}} \approx 1.74$, а для опала, пропитанного водой, $\epsilon_0^{\text{water}} \approx 1.94$. Для определения параметра решетки a_{00} , входящего в коэффициент A соотношения (3), мы воспользовались известным значением для синтетического опала $\eta = 0.93$ [23] и получили $a_{00} \approx 270 \text{ nm}$, что

хорошо согласуется со значением $a_{00} = 280 \pm 15$ nm, измеренным с помощью АСМ.

Далее с помощью соотношений (1), (2) определялись диэлектрическая постоянная ε_a частиц a -SiO₂, коэффициент спекания χ и фактор заполнения f_0 . С этой целью были построены теоретические зависимости $\varepsilon_a(\chi)$ (рис. 5) с использованием значений $\varepsilon_0^{\text{air}}$ и $\varepsilon_0^{\text{water}}$, определенных выше на основании данных рис. 4. В качестве значений ε_b использовались $\varepsilon_b^{\text{air}} = 1$ для синтетического опала без заполнения и $\varepsilon_b^{\text{water}} = 1.77$ для опала, пропитанного водой.

Различные точки каждой из кривых, изображенных на рис. 5, соответствуют контурам отражения с одинаковой брэгговской длиной волны, но различными значениями параметров ε_a и χ . Истинные значения этих параметров для исследованного образца определяются точкой пересечения кривых на графике, отмеченной вертикальной стрелкой. Таким образом, были установлены значения коэффициента спекания $\chi = 0.011$ и диэлектрической проницаемости частиц a -SiO₂ $\varepsilon_a = 1.97$. Значение фактора заполнения для ГЦК решетки из идеальных недеформированных шаров равно $f_{00} = 0.74$. Зная величину χ и проведя расчет по формуле (2), мы получили значение коэффициента заполнения $f_0 = 0.77$. Это означает, что за счет спекания объем, занимаемый частицами a -SiO₂ в кристаллической решетке опала, увеличивается на 3%.

6. Анализ спектров брэгговского отражения света

Для теоретического анализа спектров отражения применялась модель, в которой кристаллическая решетка опала описывалась как пространственно-периодическая структура, в узлах которой находятся взаимно перекрывающиеся (спекшиеся) сфероиды из диэлектрического материала. Расчеты спектров были выполнены в приближении планарной слоисто-периодической среды методом матрицы переноса. Как показано в работе [24], такое приближение дает практически тот же результат, что и более общая теория динамической дифракции, учитывающая существенно трехмерный характер ФК, если речь не идет о специальных условиях, при которых могут проявляться эффекты многоволновой брэгговской дифракции света [12,19,26].

В рамках приближения планарной слоисто-периодической среды [23,24] диэлектрическая проницаемость трехмерной периодической структуры усредняется в плоскости (111), перпендикулярной оси Z (вдоль направления [111]). В результате усреднения получаем эффективную диэлектрическую проницаемость среды

$$\varepsilon_s(z) = \varepsilon_a f_s(z) + \varepsilon_b (1 - f_s(z)), \quad (4)$$

которая зависит только от одной координаты z и выражается через эффективную функцию заполнения $f_s(z)$. В пределах одного периода изменения $0 \leq z \leq L$ эта

функция может быть представлена в виде

$$f_s(z) = u(z) + u(z - L), \quad (5)$$

где

$$u(z) = \frac{\alpha_0^2}{\sqrt{3}(1-\chi)^2} \times [2\pi + 6(\sin(2\beta_0) - 2\beta_0) + 3(\sin(2\beta_1) - 2\beta_1)]. \quad (6)$$

В этом выражении $\alpha_0 = \text{Re} \sqrt{1/4 - (z/D_{\parallel})^2}$, $\beta_i = \arcsin(\text{Re} \sqrt{1 - (\rho_i/\alpha_0)^2})$, ($i = 0, 1$), $\rho_0 = \frac{1}{2}(1 - \chi)$, $\rho_1 = \sqrt{3}\rho_0 - \sqrt{2}|z|/D_{\parallel}$, $D_{\parallel} = \eta D_{\perp}$, $D_{\perp} = \frac{a}{1-\chi}$, $L = D_{\parallel} \sqrt{2/3}(1 - \chi) = a_{00}\eta \sqrt{2/3}$.

В теоретической модели учитывалась возможность частичного усечения наружных сфероидов плоскостями „передней“ v и „задней“ u поверхностей, что в расчетах соответствовало смещению граничных плоскостей на расстояния Δl_v и Δl_u в направлениях в глубь фотонного кристалла. При $\Delta l_v, \Delta l_u = 0$ граничные плоскости являются касательными по отношению к неусеченным наружным сфероидам. Количественно эффекты усечения описывались путем введения коэффициентов отсечки $\xi_v = 2\Delta l_v/D_{\parallel}$ и $\xi_u = 2\Delta l_u/D_{\parallel}$ для передней и задней поверхностей кристалла соответственно. Варьируя значения этих коэффициентов от 0 до 1, можно менять симметрию контуров отражения от „дисперсионной“ (коэффициент отражения $R_{\lambda > \lambda_B}$ на длинноволновом краю спектра больше, чем коэффициент отражения $R_{\lambda < \lambda_B}$ на коротковолновом краю) до „антидисперсионной“ ($R_{\lambda < \lambda_B}$ больше, чем $R_{\lambda > \lambda_B}$).

При расчете спектров отражения были использованы значения параметров A , χ и ε_a , полученные по формулам (1)–(3) из аппроксимации, описанной в разделе 5. В качестве варьируемых параметров в программе для расчета спектров фигурировали коэффициент отсечки „передней“ поверхности v и мнимая часть ε_0'' диэлектрической постоянной ε_0 . В результате аппроксимации экспериментальных спектров теоретическими контурами были получены значения $\xi_v = 0.5$, $\varepsilon_0'' = 0.1$ для незаполненного опала в воздухе и $\xi_v = 0.3$, $\varepsilon_0'' = 0.065$ для опала, пропитанного водой, находящегося в воздухе. Значение коэффициента отсечки ξ_u для задней поверхности образца не влияет на форму контура отражения в рассматриваемом нами случае толстых (~ 1 mm) ФК, поскольку при достаточно большой толщине ФК пластины и при учете реального затухания свет практически не доходит до задней поверхности пластины.

Введенная в программе мнимая часть ε_0'' диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(z)$ эффективно учитывала процессы поглощения и рассеяния света в реальной кристаллической структуре опалов. Подбор этого параметра позволил достигнуть лучшего соответствия формы контуров теоретических и экспериментальных спектров. Полученные в результате расчетов спектры отражения

приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, расчетные зависимости хорошо описывают экспериментальные кривые. Особо следует подчеркнуть, что теоретические спектры брэгговского отражения были построены в рамках модели планарной слоисто-периодической среды на основании значений параметров, полученных из анализа кривых (рис. 4) для закона Брэгга (3). Некоторое различие в форме контуров отражения для экспериментальных и расчетных кривых на рис. 2, по-видимому, обусловлено более тонкими эффектами неоднородного уширения контуров, возникающими за счет структурного несовершенства образцов, которые не учитывает теоретическая модель.

Определенный интерес может представлять также теоретическая обработка экспериментального спектра брэгговского отражения света натурального опала (рис. 3). К сожалению, малые размеры и большой разброс структурных параметров фотонно-кристаллических доменов натурального опала не позволяют провести однозначно его структурную характеристику в рамках схемы, использованной для синтетического опала. В частности, в процессе спектральных измерений возникает проблема идентификации того участка поверхности природного образца, который был исследован с помощью АСМ. В такой ситуации на основании спектральных измерений можно сделать лишь качественный вывод о том, что в случае натурального опала степень пространственной модуляции диэлектрической проницаемости очень низкая по сравнению со случаем синтетического опала.

7. Заключение

В работе выполнено экспериментальное и теоретическое исследование брэгговского отражения света от синтетических опалов с различным заполнением с целью определения их реальной кристаллической структуры. Спектроскопические результаты были подтверждены данными, полученными методом АСМ.

Для теоретических расчетов спектров брэгговского отражения света от синтетических опалов использовалась модель планарной слоисто-периодической среды. Кристаллическая решетка опала описывалась как пространственно-периодическая структура, в узлах которой находятся взаимно перекрывающиеся (спекшиеся) сфероиды из диэлектрического материала. Расчеты спектров были выполнены методом матрицы переноса. Определены следующие параметры исследованного образца синтетического опала: параметр решетки $a_{00} \approx 270$ nm (на основании обработки оптических спектров) и $a_{00} = 280 \pm 15$ nm (на основе данных АСМ), средняя диэлектрическая проницаемость незаполненного опала $\varepsilon_0^{\text{air}} = 1.74$, опала с водой $\varepsilon_0^{\text{water}} = 1.94$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_a = 1.97$ частиц $a\text{-SiO}_2$, коэффициент спекания $\chi = 0.011$ и фактор заполнения $f_0 = 0.77$. Таким образом, общий объем, занимаемый

частицами $a\text{-SiO}_2$ в исследованных нами образцах, составил 77%, при этом объем пустот в структуре за счет спекания в процессе синтеза уменьшился на 3% по сравнению с теоретической величиной 26%, соответствующей модели точечного контакта недеформированных шаров в плотноупакованной ГЦК решетке.

В работе также были исследованы спектры брэгговского отражения натуральных (природных) опалов. Показано, что природные опалы состоят из отдельных доменов, сформированных частицами $a\text{-SiO}_2$. Пустоты в кристаллической структуре таких опалов заполнены материалом с показателем преломления, близким к показателю преломления $a\text{-SiO}_2$. Поэтому диэлектрический контраст в натуральных опалах чрезвычайно мал, что выражается в проявлении брэгговских рефлексов от таких образцов в виде очень узких полос отражения.

Авторы благодарны М.И. Самойловичу за предоставление образцов для измерений, А.А. Каплянскому за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] J.D. Joannopoulos, R.D. Mead, J.D. Winn. Photonic crystals. *Molding of Flow of Light*. Princeton Univ. Press (1995). 137 p.
- [4] K. Busch, S. John. Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
- [5] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Nuovo Cimento D* **17**, 1349 (1995).
- [6] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev. Phys. Rev. B **55**, R13 357 (1997).
- [7] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. Phys. Rev. E **55**, 7619 (1997).
- [8] S.G. Romanov, N.P. Johnson, A.V. Fokin, V.Y. Butko, C.M. Sotomayor Torres. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2091 (1997).
- [9] H. Miguez, C. L'opez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Osana, V. Fornes, A. Mifsud. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1148 (1997).
- [10] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khairulin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. *Science* **282**, 897 (1998).
- [11] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. E **61**, 5784 (2000).
- [12] H.M. van Driel, W.L. Vos. Phys. Rev. B **62**, 9872 (2000).
- [13] Yu.A. Vlasov, X.-Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris. *Nature* **414**, 289 (2001).
- [14] V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kuryukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Sol.* **299–302**, 1062 (2002).
- [15] V.N. Astratov, A.M. Adawi, S. Fricker, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, P.N. Pusey. Phys. Rev. B **66**, 165 215 (2002).

- [16] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, K.B. Samusev, D.E. Usvyat. *Physica E* **17**, 426 (2003).
- [17] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 213 903 (2003).
- [18] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **70**, 113 104 (2004).
- [19] А.В. Селькин, А.Ю. Билибин, А.Ю. Меньшикова, Ю.А. Пашков, Н.Н. Шевченко, А.Г. Баженова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **69**, 1111 (2005).
- [20] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1986). 524 p.
- [21] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Босейнк. *ФТП* **36**, 1122 (2002).
- [22] Г.М. Гаджиев, В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, В.В. Травников. *ФТП* **39**, 1423 (2005).
- [23] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B* **72**, 205 115 (2005).
- [24] A.V. Sel'kin. Proc. 12th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St.Petersburg, Russia (2004). P. 111.
- [25] N.D. Deniskina, D.V. Kalinin, L.K. Kazantseva. *Precious Opals, Their Synthesis and Natural Genesis*. Novosibirsk, Nauka (1988). P. 353.
- [26] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, C. Jouanin. *Phys. Rev. E* **63**, 056 603 (2001).