

Оптическая характеристика синтетических опалов

© А.В. Барышев, А.В. Анкудинов, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин,
М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят*

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

* Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.baryshev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2001 г.)

Представлены результаты структурно-оптического исследования свойств синтетических опалов. На основе анализа положения и ширины одномерной запрещенной фотонной зоны получена информация о ростовых особенностях структуры опала. Обнаружено, что структура образцов существенно меняется вдоль оси роста, совпадающей с направлением [111] ГЦК-решетки. Показано, что для областей, соответствующих ранним стадиям роста структуры опала, характерна сильная неупорядоченность, выражающаяся, в частности, в разориентации кристаллитов относительно оси роста образца. Сделан вывод, что наиболее пригодны для использования в качестве фотонных кристаллов области синтетических опалов, соответствующие более поздним стадиям роста.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-02-18284 и 00-02-16924).

Начиная с работ [1,2], исследование и синтез структур с запрещенной фотонной зоной [3] (фотонных кристаллов [4]) является одним из важных направлений в физике твердого тела. Фотонными кристаллами принято называть слабопоглощающие диэлектрические структуры, обладающие двумя свойствами [4]: 1) периодической модуляцией диэлектрической проницаемости на масштабе, сравнимом с длиной электромагнитных волн, и 2) наличием связанной с периодичностью структуры полной запрещенной фотонной зоны в трехмерном пространстве [1], или по меньшей мере запрещенной фотонной зоны в заданных направлениях в кристалле (стоп-зона) [4,5]. Последнее свойство означает, что в данном спектральном диапазоне свет любой поляризации не может войти в образец или выйти из него ни в каком направлении. По аналогии с электронной зонной структурой образование запрещенной зоны в спектре фотонов связано с брэгговской дифракцией блоховских световых волн на диэлектрической решетке. Считается, что наличие полной запрещенной фотонной зоны должно приводить к подавлению спонтанного излучения из образца [1] и другим важным оптическим эффектам [3].

Полная запрещенная фотонная зона впервые наблюдалась в микроволновом диапазоне для искусственной ГЦК-решетки, образованной в результате пересечения цилиндрических отверстий, высверленных в диэлектрике [6]. Вопрос об обнаружении полной запрещенной фотонной зоны в оптической области спектра, по-видимому, еще остается открытым [7]. В то же время, характерные свойства одномерной фотонной структуры обнаружены в оптической области для ряда материалов, в частности, ими обладают синтетические опалы [5] и коллоидные структуры из сферических микрочастиц TiO_2 [8]. Наиболее перспективными материалами

с точки зрения образования полной запрещенной зоны в оптическом диапазоне считаются инвертированные структуры на основе опалов [7,9].

В синтетических опалах монодисперсные сферические частицы SiO_2 образуют плотно упакованные слои, параллельные поверхности роста. Чередование этих слоев может соответствовать последовательности ABCABC..., характерной для ГЦК-решетки, или ABABAB..., характерной для гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки. Численное моделирование идеального кристалла из жестких шаров показывает, что, по-видимому, более устойчивой является ГЦК-структура [10,11]. В общем случае принято считать, что реальные опалы могут представлять собой случайную смесь ГЦК- и ГПУ-структур. Технологические особенности роста искусственных фотонных структур, в том числе и опалов, в разных лабораториях приводят к получению образцов с различными свойствами и различной степенью совершенства кристаллической решетки. В связи с этим изучение влияния реальной кристаллической структуры материалов на параметры запрещенной фотонной зоны является весьма актуальной задачей [12,13].

Цель данной работы — анализ структуры и характеристика образцов синтетических опалов оптически методами. Было установлено, что в большинстве исследованных образцов вдоль оси роста возникают области с разными оптическими свойствами, которые связаны с различной степенью дефектности структуры. Характеризация каждой из этих областей проводилась на основе анализа спектров пропускания и отражения видимого света в широком спектральном диапазоне, а также изучения дифракции монохроматического света лазерных источников. Содержание статьи сводится к следующему. В разд. 1 приводятся результаты харак-

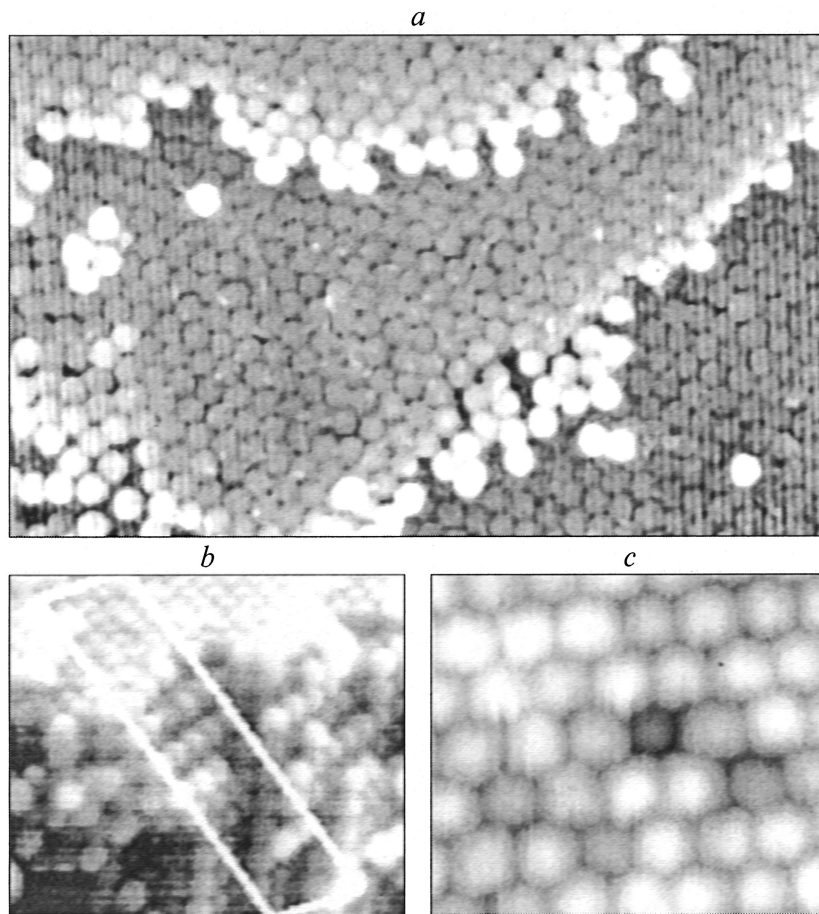


Рис. 1. Изображение поверхности опала, полученное методами электронной (*a, b*) и атомно-силовой (*c*) микроскопии. *a* — ростовая плоскость (111); *b* — поверхность скола, на которой выделена последовательность плоскостей (111), образующих ГЦК-структуру; *c* — точечный дефект (вакансия) в слое типа (111).

теризации образцов методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. В разд. 2 приведены результаты оптических экспериментов, в разд. 3 дан теоретический анализ одномерной фотонной зоны, результаты обсуждаются в разд. 4.

1. Приготовление образцов и исследование морфологии поверхности

В данной работе использовались образцы синтетических опалов, которые были выращены по технологии, описанной в [14]. На первом этапе технологического процесса проводится синтез монодисперсной (дисперсия по размеру $\sim 5\%$) суспензии сферических частиц SiO_2 , средний диаметр которых может варьироваться в диапазоне 200–800 nm. Далее готовится водный раствор суспензии этих частиц, который помещается в кювету на длительный период (до девяти месяцев). В кювете частицы SiO_2 осаждаются на дно под действием силы тяжести и самоорганизуются в трехмерную периодиче-

скую структуру. Полученный осадок высушивается и отжигается для придания образцу большей плотности и твердости. Образцы обладают пористой структурой с непрерывной сеткой пустот, образующихся между сферами SiO_2 . Величина параметра кристаллической решетки синтезированных таким образом опалов лежит в диапазоне длин волн видимого света, а размеры образцов составляют несколько сантиметров в основании и до одного сантиметра по высоте.

В процессе роста синтетических опалов образуются гексагональные плотноупакованные слои, перпендикулярные направлению роста Z . В реальной структуре эти слои параллельны плоскости (111) ГЦК-решетки. Существенно подчеркнуть, что в синтезированных образцах система ростовых слоев, перпендикулярных оси роста Z , физически отличается от слоев с ориентациями, определяемыми системой трех других плоскостей ГЦК-решетки ($\bar{1}11$), $(1\bar{1}1)$ и $(11\bar{1})$. Причина этого — наличие в синтетических опалах дефектов упаковки слоев вдоль оси роста Z , в результате чего эта ось оказывается выделенной по отношению к трем другим эквивалентным $[111]$ -осям в ГЦК-решетке, которые пер-

пендикулярны указанным выше кристаллографическим плоскостям.

Определение ориентации кристаллографических плоскостей относительно граней образца проводилось при помощи прямой визуализации картин упаковки шаров методами просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi SEM-2700) и атомно-силовой микроскопии (микроскоп Р4-SPM). Результаты визуализации кристаллической структуры опалов этими методами представлены на рис. 1. Из рис. 1, *a* видно, что ростовая поверхность кристалла образована гексагональными плотноупакованными слоями. Представленная картина взаимного расположения шаров SiO₂ в нескольких слоях, расположенных друг над другом, свидетельствует о том, что вблизи поверхности образца реализуется, как правило, упаковка слоев типа ABC..., соответствующая ГЦК-решетке опала. Видно также, что в ростовых слоях типа (111) ГЦК-решетки синтетических опалов сохраняется дальний порядок в расположении шаров в отличие от природных опалов, в которых упорядоченные области микронного масштаба разориентированы друг относительно друга [15]. На рис. 1, *b* выделено изображение поверхности скола типа (100) ГЦК-решетки, которое свидетельствует о кубической структуре опала. На всех образцах наблюдаются точечные дефекты кристаллической структуры (изображение поверхности (111) на рис. 1, *c*) с концентрацией порядка одного дефекта на квадратный микрон, а также краевые и винтовые дислокации. Из результатов атомно-силовой микроскопии следует, что диаметр шаров SiO₂ в исследованных образцах находится в интервале от 240 до 300 nm. При этом диаметр шаров SiO₂ для каждого из исходных образцов одинаков по всему объему, а концентрация дефектов больше в областях, которые соответствуют более ранним стадиям роста.

2. Оптические эксперименты

Для экспериментального изучения особенностей структуры и оптических свойств синтетических опалов нами выбирались наиболее оптически однородные исходные образцы, которые были ориентированы с помощью атомно-силового микроскопа. Далее они распиливались, как показано на рис. 2, *b*, на пластинки толщиной не более 0.5 mm перпендикулярно оси роста кристалла *Z*. В дальнейшем такие пластинки будем именовать как (111)-пластинки, причем верхней (нижней) будем называть пластинку, выпиленную из верхней (нижней) части исходного образца, которая соответствует более поздним (ранним) стадиям роста.

Оптические спектры (111)-пластинок исследовались в геометрии пропускания и отражения света при условии, что отражающая поверхность пластинки совпадает с ростовой плоскостью опала. Спектры измерялись на установке, схематически изображенной на рис. 2, *a*. Источником белого света являлась лампа накаливания (1),

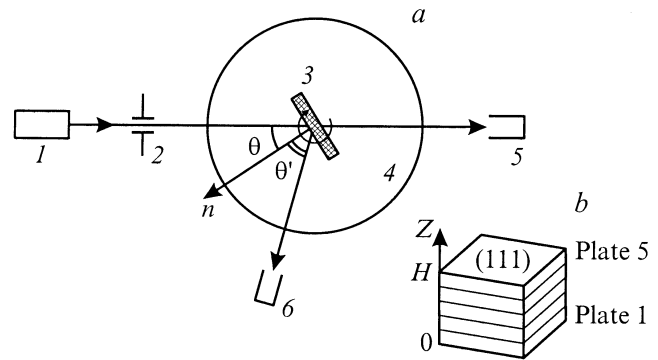


Рис. 2. *a* — схема экспериментальной установки: источник света (1), коллиматор (2), пластинка опала (3), сферический сосуд (4), приемники излучения (5) и (6). *b* — схема распиливания образца на пластинки.

пучок от которой коллимировался с помощью диафрагмы и линзы (2), в результате чего угол расходимости пучка был 2–4°. Затем световой пучок направлялся на пластинку опала (3), помещенную в сферический сосуд (4) с иммерсионной жидкостью для уменьшения некогерентного рассеяния на поверхности. Поперечное сечение пучка на поверхности образца оставляло 1–1.5 mm². На входную щель спектрометра ДФС-12 (спектральное разрешение 0.5 nm) прошедший (5) или отраженный (6) свет направлялся с помощью световода диаметром 2 mm, благодаря чему достигалось угловое разрешение около 1°.

На рис. 3, *a* приведены спектры пропускания неполяризованного белого света (111)-пластинками. Эти спектры были получены при распространении света по нормали к поверхности пластинки (т.е. в направлении $\Gamma \rightarrow L$ из точки Γ в точку L зоны Бриллюэна ГЦК-решетки). В представленных спектрах для всех пластинок наблюдалась характерная полоса, для которой положение, ширина и глубина существенно зависят от номера пластинки, т.е. от координаты *Z* в исходном образце (рис. 2). Минимальная по глубине провала и максимальная по ширине полоса пропускания наблюдается в спектре нижней пластинки (кривая 1 на рис. 3, *a*), соответствующей ранней стадии роста. При переходе к верхним областям образца, которые отвечают более поздним стадиям роста, положение минимума полосы смещается в длинноволновую сторону, ее ширина уменьшается, а глубина спектрального провала увеличивается. Для (111)-пластинки, вырезанной из самой верхней части образца, на рис. 3, *b* представлены спектры пропускания при разных углах падения света Θ , причем угол $\Theta = 0^\circ$ соответствует падению пучка по нормали к ростовой поверхности. Видно, что при отклонении пучка от нормали полоса в спектрах пропускания, измеренная в направлении пучка (рис. 2, *a*), смещается в коротковолновую сторону и заметно уширяется.

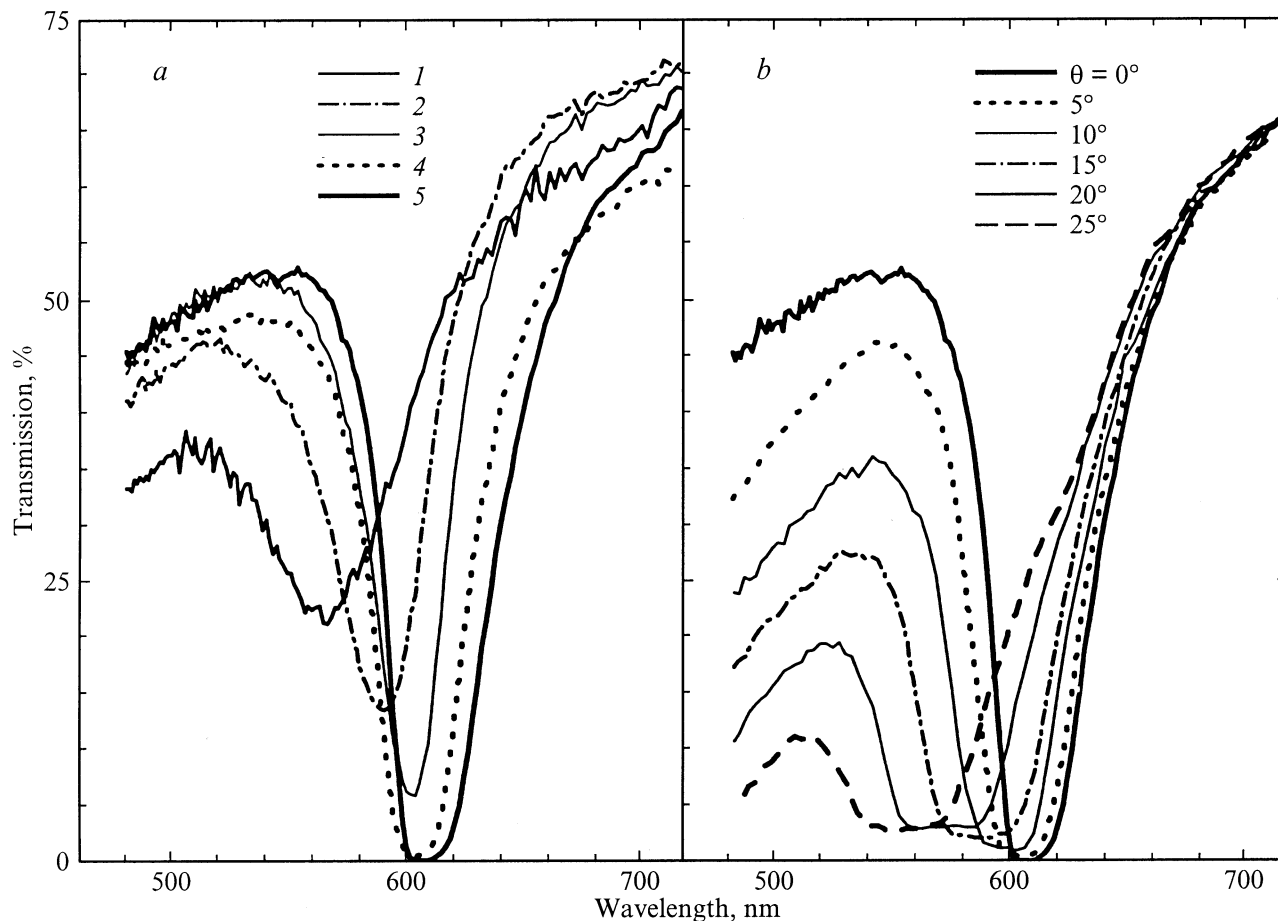


Рис. 3. Спектры пропускания пластинок опала. *a* — спектры, измеренные при нормальном падении света, для следующих пластинок (рис. 2, *b*): 1 — самая нижняя пластинка в образце, 2–4 — пластинки из средней части, 5 — самая верхняя пластинка. *b* — спектры пропускания пластинки 5 при разных углах падения Θ .

Теоретически условие брэгговского рассеяния света внутри образца опала определяется известным уравнением $b^2 = -2\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}$, где \mathbf{k} — квазиволновой вектор блоховской электромагнитной волны в кристалле, \mathbf{b} — вектор обратной решетки. Отсюда для брэгговской длины волны, измеряемой в вакууме, следует соотношение $\lambda_B = 2dn \cos \delta$, где δ — угол падения света внутри кристалла на кристаллографическую плоскость, перпендикулярную вектору \mathbf{b} , n — показатель преломления, $d = 2\pi/b$ — межплоскостное расстояние в направлении вектора \mathbf{b} . Поскольку величины δ и n в эксперименте не измеряются, то далее мы используем соотношение

$$\lambda_B = 2d \bar{n} \cos \Theta. \quad (1)$$

Оно выражает λ_B через экспериментально измеряемый угол падения света на образец Θ и эффективный показатель преломления \bar{n} . Таким образом, длина волны, определяющая положение минимумов в спектрах пропускания опала (положение стоп-зоны) в зависимости от угла падения Θ , описывается соотношением (1), причем в случае дифракции света на плоскости (111) опала $d = R\sqrt{8/3}$ определяется радиусом R шаров SiO_2 .

Из формулы (1) по положению минимума полосы в спектре пропускания света самой верхней (111)-пластинкой при нормальном падении (кривая 5 на рис. 3, *a*) для эффективного показателя преломления получено разумное значение $\bar{n} = 1.36$.

В дополнение к спектрам пропускания измерялись также спектры отражения при наклонном падении пучка белого света на (111)-пластинку. Каждый спектр регистрировался при некотором угле Θ' (рис. 2) вблизи направления зеркального ($\Theta' = \Theta$) отражения, заданного углом падения света Θ . На рис. 4 представлены спектры, измеренные в интервале углов Θ' для пластинки, вырезанной из самой верхней части образца (пластинка 5), при фиксированном угле падения света $\Theta \approx 25^\circ$. Для установления идентичности происхождения обсуждаемых полос в спектрах пропускания (рис. 3, *b*) и отражения (рис. 4) на последнем рисунке приведен также спектр пропускания пластинки при угле падения около 25° (штриховая кривая). Видно, что все спектры отражения лежат в области одной стоп-зоны, что свидетельствует об одинаковой природе полос, проявляющихся в спектрах пропускания и отражения.

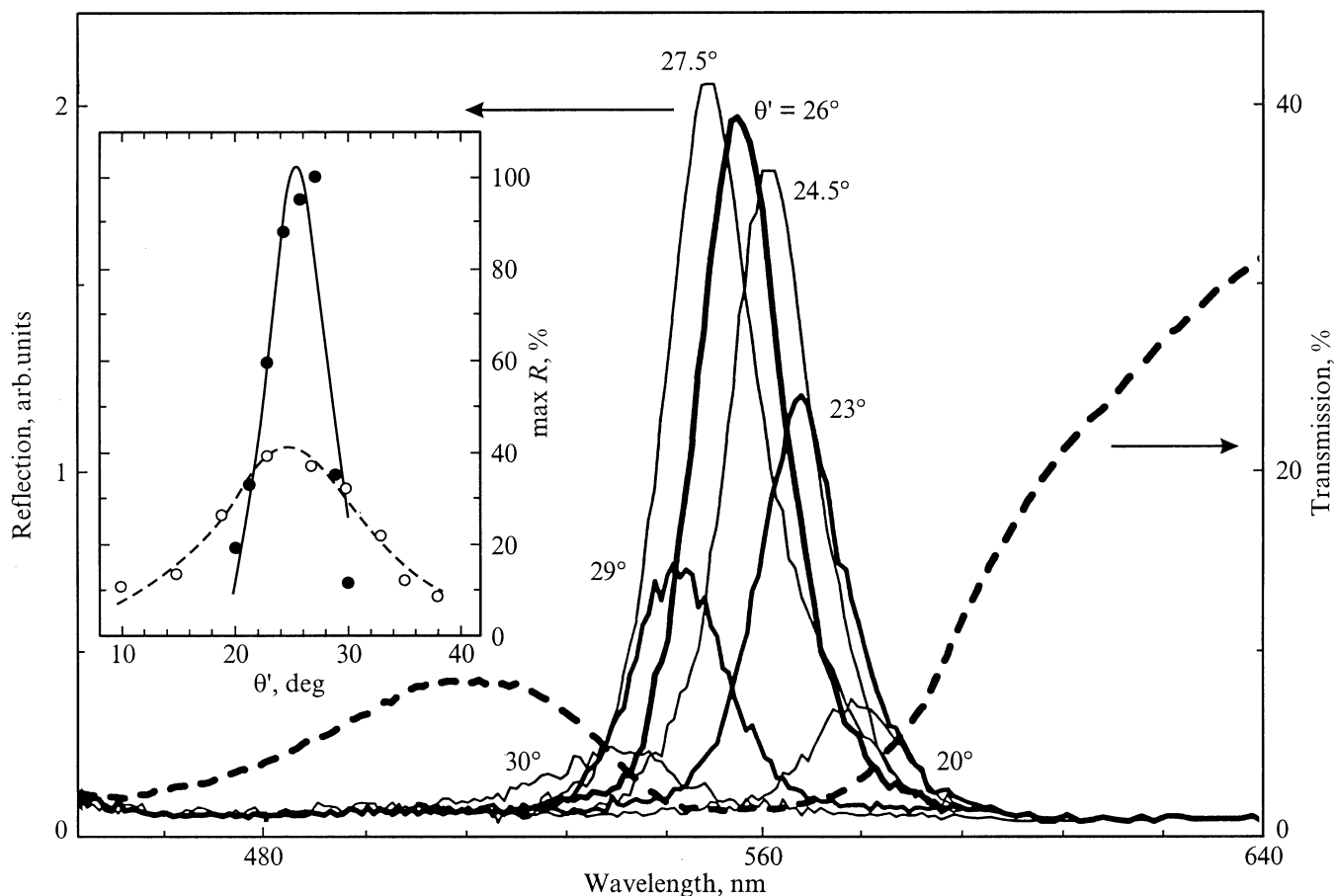


Рис. 4. Спектры отражения платинки I , измеренные при разных углах отражения Θ' (сплошные линии), и спектр пропускания той же платинки при падении света под углом $\Theta = 25^\circ$ (штриховая линия). На вставке: зависимость максимальной интенсивности полос отражения от угла Θ' , при котором измерен соответствующий спектр (темные кружки относятся к самой верхней пластинке, светлые — к самой нижней).

На вставке к рис. 4 для двух пластинок (выпиленных из верхней и нижней частей образца) показаны зависимости интенсивности в максимумах полос отражения от угла Θ' . Видно, что отражение максимально, а угловая ширина соответствующей зависимости минимальна ($\approx 5^\circ$) для самой верхней пластинки (темные кружки), а для нижних пластинок угловая ширина отраженного пучка значительно больше ($\approx 15^\circ$, светлые кружки). Это означает, что вследствие сильного несовершенства структуры нижних пластинок диффузное рассеяние света от них существенно больше, чем от верхних.

Для того же набора (111)-пластинок, кроме экспериментов в белом свете, проводились измерения компоненты интенсивности отраженного света при монохроматическом освещении узким пучком света от He-Ne и Ag лазеров при разных углах падения Θ . В этом случае для углов Θ , удовлетворяющих условию (1), наблюдается дифракционный рефлекс в направлении зеркального отражения. Диаметр дифракционного пятна зависит от степени совершенства кристаллической структуры. Для самой верхней пластинки угловая ширина этого рефлекса минимальна и составляет 5° , а для нижних пластинок

рефлекс размыт, что согласуется со сделанным выше выводом о сильном диффузном рассеянии света от нижних пластинок.

3. Анализ одномерной запрещенной зоны

Поскольку упаковка гексагональных слоев в опалах хорошо упорядочена только вдоль оси роста Z (нормали к плоскости роста (111) ГЦК-решетки), для изучения оптических свойств опалов вблизи этого направления применима одномерно-периодическая модель фотонного кристалла. Для такой модели в данном разделе приводится теоретический анализ одномерной запрещенной фотонной зоны (стоп-зоны).

Как уже отмечалось, возникновение запрещенных фотонных зон при наличии периодической модуляции диэлектрических свойств обусловлено когерентным брэгговским рассеянием световых волн. В фотонных кристаллах собственные электромагнитные состояния имеют характер блоховских волн. Распространение све-

товой волны в такой структуре можно рассматривать как результат ее многократного упругого рассеяния, при котором реализуются процессы „перевоса“ на все возможные комбинации векторов обратной решетки фотонного кристалла. В опытах по рассеянию света в геометрии зеркального отражения и пропускания света направления распространения падающей на кристалл и рассеянных волн фиксированы. При этом в регистрируемое вторичное излучение вносят вклад те процессы когерентного брэгговского рассеяния, в которых результирующий касательный к поверхности пластинки вектор „перевоса“ равен нулю. Во всех других процессах рассеяния энергия отводится из детектируемого пучка. Таким образом, в общем случае ослабление светового потока при его распространении внутри фотонного кристалла имеет характер экстинкции: оно является результатом совместного проявления как необратимого рассеяния света, так и его поглощения.

С учетом этого были проанализированы спектры пропускания и отражения опалов в модели диэлектрической сверхрешетки (одномерного фотонного кристалла [4]). Для бесконечной структуры, построенной из периодически чередующихся слоев с диэлектрическими постоянными ϵ_A и ϵ_B , справедливо дисперсионное уравнение

$$\cos(qd) = \cos(k_A a) \cdot \cos(k_B b) - \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B}} + \sqrt{\frac{\epsilon_B}{\epsilon_A}} \right) \cdot \sin(k_A a) \cdot \sin(k_B b). \quad (2)$$

Это уравнение относится к блоховским электромагнитным волнам, которые классифицируются квазиволновым числом q и линейно поляризованы в плоскости слоев сверхрешетки. Здесь $k_i = \sqrt{\epsilon_i k_0^2 - Q^2}$, Q — тангенциальная составляющая волнового вектора, сохраняющаяся в данной модели, a и b — толщины однородных слоев, которые имеют диэлектрические проницаемости ϵ_A и ϵ_B и моделируют в опале плотноупакованный слой шаров и пространство между ними соответственно, $d = a + b$ — период структуры. Существенно, что уравнение (2) предсказывает появление одномерной запрещенной зоны (стоп-зоны) при сколь угодно слабой периодической модуляции диэлектрической проницаемости. В рамках обсуждаемой одномерной модели влияние экстинкции на фотонную зонную структуру далее учитывается введением мнимой части в диэлектрические проницаемости ϵ_A и ϵ_B .

Следуя [12], мы моделируем периодичность структуры опала в направлении оси роста с помощью эффективной диэлектрической функции

$$\epsilon_{\text{eff}}(z) = \epsilon_s \cdot S(z) + \epsilon_v [1 - S(z)]. \quad (3)$$

Она получается в результате „усреднения“ диэлектрической проницаемости в плоскостях, перпендикулярных направлению роста [111] ГЦК-решетки опала, причем функция $S(z)$ определяет, какая часть площади сечения, заданного координатой z , принадлежит шарам SiO_2 .

В формуле (3) ϵ_s и ϵ_v обозначают диэлектрические постоянные материалов, заполняющих в опале объем шаров и пор между ними соответственно, причем в случае неоднородного заполнения указанных объемов диэлектриком предполагаются соответствующие усредненные по объему значения ϵ_s и ϵ_v .

Особенности одномерной запрещенной фотонной зоны бесконечной структуры качественно анализировались на основе уравнения (1) для сверхрешетки вдоль направления [111] роста ГЦК-решетки опала, имеющей период $d = R\sqrt{8/3} = 1.63R$, где R — радиус шаров. Постоянные ϵ_A и ϵ_B , входящие в уравнение (2), аппроксимировались на основе функции $\epsilon_{\text{eff}}(z)$ из (3), отношение $\beta = b/a$ и период $d = a + b$ считались фиксированными. При тех же предположениях вычислялись также спектры пропускания и отражения одномерного фотонного кристалла, образованного конечным числом слоев N и ограниченного в направлении оси Z однородными непоглощающими диэлектрическими средами. Как и при выводе формулы (2), плотноупакованный слой шаров опала моделировался диэлектрическим слоем с коэффициентами отражения r_1 и пропускания t_1 и шириной b . Использование метода матриц переноса (см., например, в [16]) приводит к следующему выражению для коэффициента пропускания света [17]:

$$T_N = |t_N \cdot \tau_1 \cdot \tau_{II} / \Delta_N|^2. \quad (4)$$

Здесь

$$t_N = (\cos Nqd - H \sin Nqd / \sin qd), \quad r_N = \frac{r_1 \sin Nqd}{t_1 \sin qd} t_N -$$

коэффициенты пропускания и отражения света от периодической структуры из N слоев, когда вне ее диэлектрическая постоянная принята равной ϵ_A ,

$$\Delta_N = 1 + (\rho_I - \rho_{II}) r_N + \rho_I \cdot \rho_{II} (t_N^2 - r_N^2),$$

$\tau_I(\rho_I)$ и $\tau_{II}(\rho_{II})$ — взятые с соответствующими фазами коэффициенты пропускания (отражения) света реальными передней и задней диэлектрическими границами конечной периодической структуры,

$$H = \frac{1}{2t_1} \{ (t_1^2 - r_1^2 - 1) \cdot \cos(kd) + i \cdot (t_1^2 - r_1^2 + 1) \cdot \sin(kd) \}.$$

Результаты численных расчетов коэффициента пропускания света $T_N(\omega)$ по формуле (4) при использовании параметров диэлектрической структуры, характерных для опалов, представлены на рис. 5. Кривая 1 показывает, что при падении света по нормали к слоям структуры с $N \gg 1$ в спектре $T_N(\omega)$ имеется полоса частот, в которой пропускание отсутствует даже в случае пренебрежимо малых потерь. Вне провала наблюдаются осцилляции $T_N(\omega)$, обусловленные интерференцией света на внешних границах структуры. По положению и ширине провала в спектре пропускания $T_N(\omega)$ хорошо согласуется с запрещенной зоной в одномерном законе

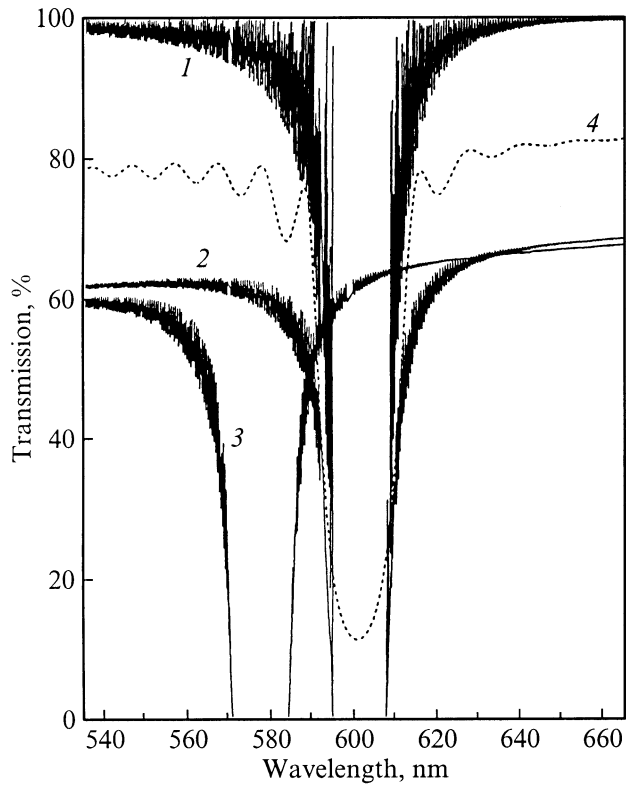


Рис. 5. Рассчитанный коэффициент пропускания света для одномерного фотонного кристалла. Кривые соответствуют следующим наборам параметров $(\Theta, N, \epsilon''_{\text{eff}})$: 1 — $(0^\circ, 1000, 10^{-6})$, 2 — $(0^\circ, 2000, 2 \cdot 10^{-4})$, 3 — $(20^\circ, 2000, 2 \cdot 10^{-4})$, 4 — $(0^\circ, 50, 2 \cdot 10^{-3})$, где N — число слоев в фотонном кристалле (пластинке), Θ — угол падения света на пластинку, ϵ''_{eff} — однородная по объему пластинки мнимая добавка к диэлектрической проницаемости, выраженной формулой (3). Период одномерной решетки $d = R\sqrt{8/3}$ равен межплоскостному расстоянию в направлении $[111]$ ГЦК-решетки опала. Используются следующие параметры опала: $R = 150 \text{ nm}$, $\epsilon_s = 1.37$ (SiO_2), $\epsilon_v = 1$ (вакуум). Осцилляции на всех четырех расчетных кривых связаны с интерференцией света на границах структуры конечной толщины.

дисперсии электромагнитных волн $\omega(q)$, найденном из уравнения (2). С другой стороны, особенности провала в теоретическом спектре $T_N(\omega)$ количественно согласуются с параметрами экспериментального спектра пропускания при $\Theta = 0$ (кривая 5 на рис. 3, *a*). Таким образом, наблюдаемый провал в спектре пропускания опала действительно обусловлен наличием запрещенной фотонной зоны в направлении нормали к поверхности (111)-пластинки.

Кривые 2 и 3 на рис. 5 демонстрируют эффект экстинкции, который моделировался введением однородной по объему пластинки мнимой добавки ϵ''_{eff} к функции (3). Кривая 3 отличается от кривой 2 только тем, что она относится к наклонному падению света ($\Theta = 20^\circ$), при котором наблюдается смещение стоп-зоны из-за изменения условия брэгговского отражения. Как следует

из сравнения кривых 2 и 3 с кривой 1, при толщинах пластинки, типичных для реальных образцов, возникает существенное уменьшение пропускания света вне стоп-зоны даже при очень малой величине $\epsilon''_{\text{eff}} \sim 10^{-4}$. Видно также, что при увеличении ϵ''_{eff} (переход от кривой 1 к кривым 2 и 3) характеристики запрещенной зоны существенно не меняются. Кривая 4 относится к периодической структуре с малым числом слоев; она показывает появление существенного пропускания света в области стоп-зоны.

В соответствии с нашей моделью наличие слабой зависимости коэффициента пропускания от длины волны света вне стоп-зоны (кривые 2 и 3) можно связать с уменьшением показателя поглощения пластинки $\sim \epsilon''_{\text{eff}}/\lambda$ при росте длины волны. Появление пропускания в области стоп-зоны (кривая 4) можно приписать нарушению когерентности блоховских световых волн при введении граничных условий, роль которых в пластинках с малым числом слоев существенно возрастает. Заметим, что такая интерпретация обоих эффектов существенно отличается от предложенной на основании численного моделирования в работе [12], где они были приписаны наличию беспорядка. Таким образом, наша теоретическая интерпретация является более общей, так как она основана на модели регулярной структуры и не требует дополнительных предположений.

Для характеристики опалов существенны следующие установленные выше теоретические положения: 1) наблюдаемый в спектрах пропускания провал обусловлен наличием одномерной фотонной зоны; 2) при наклонном падении света под сравнительно малыми углами к нормали особенности запрещенной зоны сохраняются; 3) всякий сбой когерентности структуры приводит к появлению конечной величины пропускания в области запрещенной зоны.

4. Обсуждение результатов

Обсудим результаты характеристики структуры синтетических опалов на основе приведенных выше данных о свойствах спектральной полосы, соответствующей фотонной стоп-зоне. Как было показано (рис. 3), при переходе к более поздним стадиям роста образца эта полоса демонстрирует длинноволновый сдвиг, увеличение глубины соответствующего провала в спектре пропускания и его сужение. Такую эволюцию полосы (стоп-зоны) при переходе от ранних стадий роста (нижняя часть исходного образца) к поздним (верхняя часть) можно связать с тем, что верхняя часть образца является существенно более совершенной, чем нижняя. Можно утверждать, что для совершенной верхней области характерна структура из плотноупакованных слоев, перпендикулярных оси роста. Тогда увеличение ширины полосы в нижней части образца (рис. 3, *a*) можно объяснить, предполагая, что на начальных стадиях роста структура опала сильно неупорядочена и образована разориентированными кристаллитами из плотно упакованных слоев шаров SiO_2 .

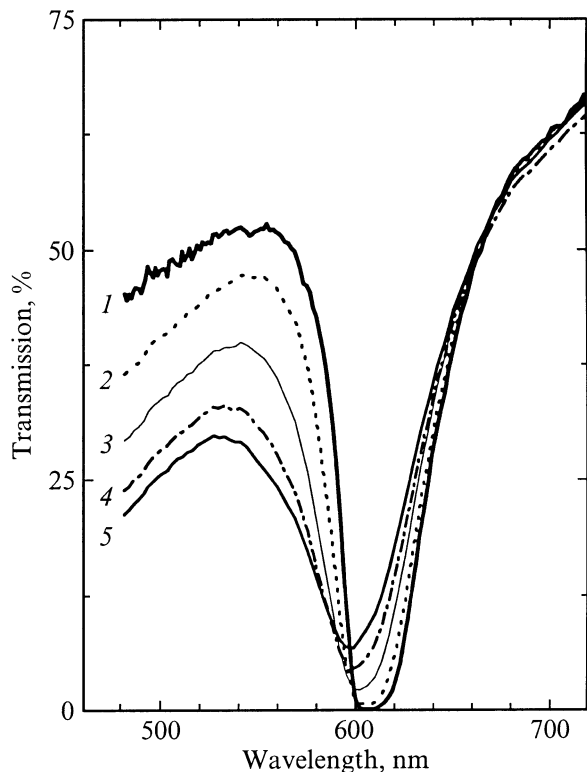


Рис. 6. Экспериментальный спектр пропускания верхней (111)-пластинки при нормальном падении светового пучка $\Theta = 0$ (кривая 1) и спектры пропускания, рассчитанные по формулам (5) и (6) при следующих среднеквадратичных значениях угла ориентации кристаллитов $\Delta\vartheta = \sqrt{\langle\vartheta^2\rangle}$ относительно плоскости спила (111)-пластинки: $\Delta\vartheta$ ($^\circ$) = 5 (2), 10 (3), 15 (4), 25 (5).

О сильной неупорядоченности нижней части образца свидетельствует проведенный нами структурно-оптический анализ трехмерных картин брэгговской дифракции света в опалах, полученных при освещении образцов перпендикулярно оси роста. Дифракционная картина от верхней части образца представляет собой набор рефлексов, обусловленных брэгговской дифракцией на нескольких плоскостях типа (111) ГЦК-решетки. Это свидетельствует о совершенной кристаллической структуре опала в этой области. Для нижней части образца дифракционные рефлексы размываются и трансформируются в окружности, подобные тем, что наблюдаются в рентгено-структурном анализе поликристаллических объектов.

Из выражения (1) следует, что к коротковолновому сдвигу стоп-зоны может приводить любое отклонение направления падения света на плоскость (111) от нормали к ней (т.е. отклонение от $\Theta = 0$) или уменьшение величины $d \cdot \bar{n}$. Исходя из этого, проинтерпретируем эволюцию стоп-зоны при переходе от верхней части образца к нижней (рис. 3, а). Будем предполагать, что наблюдаемое уширение полосы пропускания носит неоднородный характер и связано с разориентацией кристал-

литов микронного размера в нижних слоях образца. Считая, что кристаллиты имеют совершенную внутреннюю упаковку, ориентацию кристаллита будем определять углом ϑ между нормалью к его плоскости (111) и осью роста образца Z . Тогда в случае нормального падения света на пластинку угол ориентации отдельного кристаллита ϑ оказывается равным по величине углу падения света Θ на плоскость (111) этого кристаллита. Введя функцию распределения $g(\vartheta)$ кристаллитов по углам их ориентации относительно нормали к поверхности (111)-пластинки, мы провели расчеты коэффициента пропускания с учетом неоднородного уширения спектра

$$\langle T(\omega) \rangle = \int T(\omega, \vartheta) \cdot g(\vartheta) \cdot d\vartheta. \quad (5)$$

Использовалось гауссово распределение

$$g(\vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\vartheta^2\rangle}} \exp\left(-\frac{\vartheta^2}{2\langle\vartheta^2\rangle}\right) \quad (6)$$

со средним значением $\langle\vartheta\rangle = 0$ и дисперсией $\langle\vartheta^2\rangle$ (среднеквадратичным отклонением $\Delta\vartheta = \sqrt{\langle\vartheta^2\rangle}$), причем последняя является единственным статистическим параметром, определяющим неоднородное уширение спектра. При вычислении по формулам (5) и (6) в качестве эталонных спектров пропускания $T(\omega, \vartheta)$ в формуле (5) использовались спектры наиболее совершенного образца (пластинка 5), показанные на рис. 3, б для некоторых значений $\Theta (= \vartheta)$, причем учитывалось, что экспериментальные спектры пропускания симметричны по углу падения Θ : $T(\omega, -\Theta) = T(\omega, \Theta)$. Результаты расчета неоднородно уширенного спектра пропускания при разных значениях дисперсии $\langle\vartheta^2\rangle$ представлены на рис. 6. Из сравнения рис. 3, а и б видно, что модель неоднородного уширения, обусловленного различной ориентацией кристаллитов относительно падающего пучка, в целом хорошо объясняет особенности поведения полосы пропускания при переходе от упорядоченной верхней части образца к разупорядоченной нижней. Это относится, в частности, к коротковолновому сдвигу центра полосы. Однако при использовании в качестве эталона спектров, показанных на рис. 3, б, при значениях $\Delta\vartheta > 20^\circ$ форма неоднородно уширенного спектра практически не меняется. Следовательно, расхождение в коротковолновом смещении спектров, показанных на рис. 3, а и б, в области $\lambda < 570$ nm может быть связано только с множителем $d\bar{n}$, входящим в выражение (4). Поскольку параметр d для направления роста [111] минимален, с его помощью невозможно объяснить коротковолновый сдвиг. Поэтому дополнительный вклад в наблюдаемый коротковолновый сдвиг полосы пропускания следует связать с уменьшением показателя преломления \bar{n} в неупорядоченной нижней части образца по сравнению с более совершенной верхней. Последнее обстоятельство может быть обусловлено избыточной долей оптически менее плотной среды (воздуха) в пустотах как между шарами SiO_2 , так и внутри самих шаров.

5. Заключительные замечания

В данной работе продемонстрировано, что измерение оптических спектров отражения и пропускания света в области запрещенной фотонной зоны является эффективным методом характеристики искусственных опалов. Показано, что на основе анализа параметров одномерной запрещенной зоны (стоп-зоны) удастся получить важную информацию о ростовых особенностях структуры. Было установлено, что естественная ростовая анизотропия опалов приводит к возникновению областей с существенно различной структурой вдоль оси роста Z . Структура этих областей характеризуется: 1) различной степенью дефектности кристаллической решетки опалов, 2) разориентацией кристаллитов относительно оси роста образца и 3) неоднородностью диэлектрического заполнения пространства между шарами SiO_2 и внутри шаров. Области, соответствующие ранним стадиям роста структуры, наиболее разупорядочены, поэтому с технологической точки зрения наиболее пригодны для использования в качестве фотонных кристаллов части образца, соответствующие более поздним стадиям роста.

Авторы благодарны С.М. Самойловичу за предоставление образцов для измерений.

Список литературы

- [1] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] E. Burstein, C. Weisbuch. Confined Electrons and Photons. New Physics and Applications. Plenum Press, N.Y. (1995).
- [4] J.D. Joannopoulos, R.D. Mead, J.D. Winn. Photonic crystals. Molding of Flow of Light. Princeton Univ. Press (1995).
- [5] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. Nuovo Cimento **D17**, 1349 (1995).
- [6] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung. Phys. Rev. Lett. **67**, 2295 (1991).
- [7] A. Blance, et al. Nature **405**, 437 (2000).
- [8] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. Science **281**, 802 (1998).
- [9] K. Busch, S. John. Phys. Rev. **B58**, 3896 (1998).
- [10] L.V. Woodcock. Nature **385**, 141 (1997).
- [11] A.D. Bruce, N.B. Wilding, G.J. Ackland. Phys. Rev. Lett. **79**, 16 (1997).
- [12] Yu.A. Vlasov, M.A. Kaliteevski, V.V. Nikolaev. Phys. Rev. **B60**, 3, 1555 (1999).
- [13] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. **E61**, 5, 5784 (2000).
- [14] N.D. Deniskina, D.V. Kalinin, L.K. Kazantseva. Precious Opals, Their Synthesis and Natural Genesis. Novosibirsk, Nauka (1988). P. 353.
- [15] J.V. Sanders. Acta Cryst. **A24**, 427 (1968).
- [16] B.A. Кособукин. ФТТ **34**, 10, 3107 (1992).
- [17] V.A. Kosobukin. Phys. Stat. Sol. (b) **208**, 1, 271 (1998).