

Поляризационная анизотропия оптического пропускания в опалах и Лэнгмюр–Блоджетт-кристаллах

© С.Г. Романов, М. Bardosova*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

* Tyndall National Institute, University College Cork,
Cork, Ireland

E-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 июля 2009 г.)

В линейно поляризованном свете измерены спектры пропускания тонкопленочных коллоидных фотонных кристаллов с трехмерной и одномерно–двумерной фотонной энергетической структурой, а именно опалов и Лэнгмюр–Блоджетт-кристаллов с контрастом показателя преломления $\sim 1.5 : 1$. Показано, что поляризационная анизотропия в прошедшем через кристалл свете однозначно связана с дифракционным резонансом, а степень поляризации может превышать 90%. Найдено, что большую степень поляризации обеспечивают те решетки, которые имеют меньшую величину ослабления света, поляризованного в плоскости падения. Обнаружено, что дифракционные резонансы от кристаллических плоскостей, дисперсии которых входят в антикроссинг с дисперсией ростовых плоскостей, приобретают одинаковую величину анизотропии. Общий характер полученных результатов подтверждается тем, что поляризационная анизотропия имеет одинаковое проявление в коллоидных кристаллах, обладающих различной симметрией и упорядоченностью решетки.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-02-16975-а, Science Foundation Ireland (SFI) и EU NoE Phoremot.

1. Введение

В настоящее время оптические свойства трехмерных (3D) фотонных кристаллов (ФК) широко изучаются на примере коллоидных кристаллов опалов [1–3]. Кроме того, опалы используются как матрицы для приготовления ФК с высоким контрастом показателя преломления, для чего пустоты в их структуре заполняются „тяжелым“ диэлектриком [4], а матрица после этого удаляется [5,6]. Термин „опал“ охватывает ФК с фотонной зонной энергетической структурой (ФЭС), изменяющейся в очень широком диапазоне от дифракционных решеток с анизотропными стоп-зонами до ФК с всенаправленной фотонной запрещенной зоной. Поэтому, несмотря на общее название, оптические свойства опалов с „пустой“ решеткой, например, заполненных иммерсионной жидкостью (см., например, [7]), не похожи на свойства опалов, заполненных воздухом, а свойства инвертированных опалов с высоким контрастом показателя преломления кардинально отличаются от двух предыдущих [8]. В настоящей работе мы рассматриваем распространение света в коллоидных кристаллах SiO_2 : воздух со средним по величине контрастом, таким как $\sim 1.5 : 1$.

По своей структуре опалы — коллоидные кристаллы, полученные в результате спонтанной кристаллизации при высушивании суспензии одинаковых субмикронных сфер. Опалы имеют тенденцию к формированию решетки с гранцентрированной кубической (ГЦК) симметрией, обеспечивающей минимум потенциальной энергии. Для пленок опала основным структурным элементом является монослой сфер, плотноупакованных в соответствии с гексагональной симметрией. Они являются ростовой (111) плоскостью ГЦК-кристалла и расположены в пленке опала вдоль подложки (рис. 1, а). В кристал-

ле опала с ГЦК-решеткой эти плоскости чередуются тройками, $\dots ABC \dots$, группируемыми по взаимному смещению (111) плоскостей решетки (рис. 1, б).

Одним из недостатков самоорганизующихся ансамблей является ограниченная изменчивость приготовленных таким образом кристаллов. В последнее время предприняты попытки создания коллоидных кристаллов с контролируемыми свойствами, например, путем управления направлением кристаллизации [9], ограничением размера кристалла [10], изменением относительного объема диэлектрика [11] и топологии решетки [12,13], но самоорганизация ограничивает свободу конструирования кристалла, а перечисленные методы сложны в исполнении.

Приготовление коллоидных кристаллов методом кристаллизации Лэнгмюр–Блоджетта (ЛБ) [14–16] является альтернативой самоорганизации. В этом случае монослой плотноупакованных сфер кристаллизуется на поверхности раздела вода–воздух и переносится на подложку как целое. По структуре этот монослой аналогичен плоскости (111) опала (рис. 1, а). Количество монослоев сфер в приготовленном ансамбле определяется числом циклов переноса. Как оказалось, ввести понятие параметра решетки для ЛБ-кристалла как целого затруднительно, однако можно ввести постоянные решетки по отдельности в монослой сфер и в стопке монослоев [17,18] (рис. 1, с). Поэтому было предложено рассматривать ЛБ-кристаллы как слоистые ФК с размерностью $(2 + 1)D$, т.е. сочетающие практически независимые друг от друга 1D ФЭС в стопке монослоев сфер и 2D ФЭС в каждом слое [18]. Исходя из структуры ростового слоя предельно упорядоченной реализацией ЛБ-кристалла является гексагональная решетка. Поэтому в дальнейшем описание ЛБ-кристалла

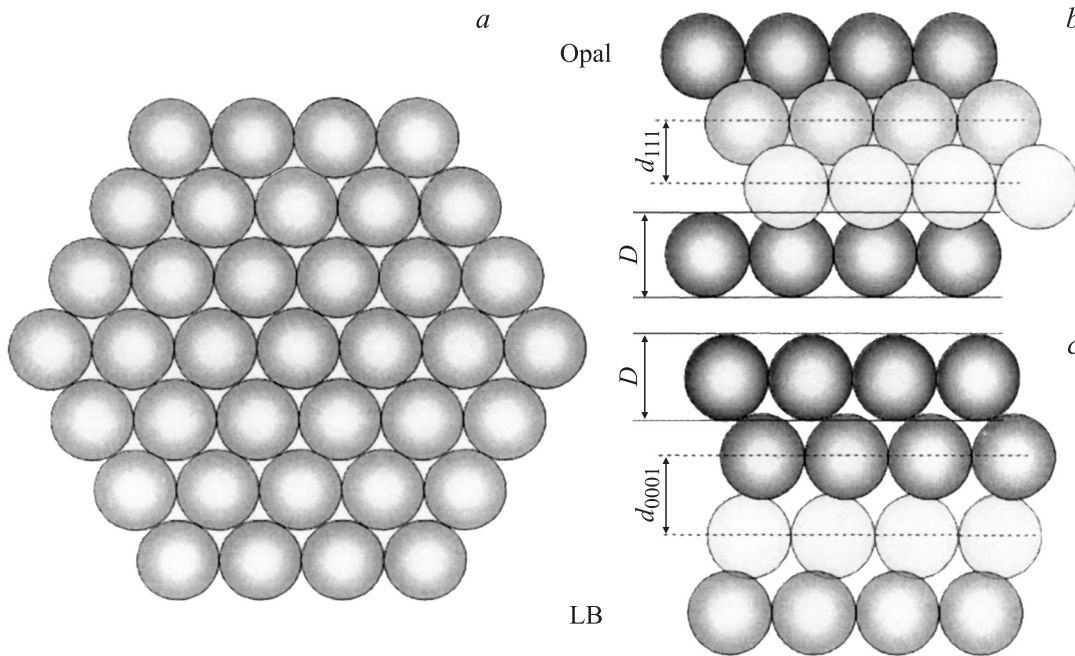


Рис. 1. Схема строения ростового монослоя сфер в опале (плоскость (111)) и ЛБ-кристалле (плоскость (0001)) (а), расположение ростовых слоев в ГЦК-решетке опала (b) и ЛБ-кристалла (c). ЛБ-кристаллу приписана в нулевом приближении гексагональная симметрия. D — диаметр сферы, d_{111} и d_{0001} — межплоскостные расстояния.

будем вести, используя индексы Миллера для этой решетки, оговариваясь, что ЛБ-кристалл имеет сильно искаженную решетку. При этом резонно упомянуть, что на начальном этапе исследований опалы также имели весьма несовершенные решетки [19].

Анизотропия ФК по отношению к поляризации света является важным параметром, она зависит от размерности кристалла и направления распространения света [20–22]. Например, в 2D-ФК ширина и положение фотонной щели (ФЩ) в ТЕ- и ТМ-поляризациях не совпадают [23]. В 3D-кристалле поляризационная анизотропия определяется различной связью падающего света, имеющего ориентацию вектора электрического поля в плоскости падения волны (p) или перпендикулярно (s) этой плоскости, с собственными модами ФК. Согласно имеющимся представлениям, в области низкочастотной ФЩ s - и p -поляризованный свет связывается с модами различной симметрии [24]. При этом природа поляризации света в области резонансов более высокого порядка остается неизученной.

К настоящему времени в литературе имеются данные только по поляризации дифрагированного света в опале с контрастом $\sim 1.5 : 1$, полученные в геометрии отражения [24,25]. Связано это в первую очередь с тем, что в спектрах отражения дифракционных решеток имеется критический угол дифракции, определяемый как исчезновение дифракционного резонанса в отражении в p -поляризованном свете [26]. Помимо этого спектры отражения менее подвержены влиянию диффузно-рассеянного света, чем спектры пропускания. Насколько нам известно, особенности поляризации света, прошед-

шего через коллоидный ФК, до сих пор подробно не обсуждались.

Исходя из изложенного выше задачи, поставленные в настоящей работе для исследования коллоидных кристаллов, выглядят следующим образом. Во-первых, исследование степени поляризации в дифракционных резонансах в прошедшем свете в зависимости от угла падения света. Во-вторых, сравнение поляризационной анизотропии дифракции в кристаллах с решетками различной симметрии. В-третьих, оценка влияния многоволновой дифракции на поляризационную анизотропию.

2. Техника эксперимента

Пленки опалов и ЛБ-кристаллов одинаковой толщины были приготовлены с помощью одинаковых сфер. Силикатные сферы номинальным диаметром 250 нм были синтезированы по методу Штобера [27]. Сферы были покрыты монослоем (триметоксил)пропил метакрилата для придания им гидрофобности. Пленки опалов были приготовлены методом управляемого испарения из суспензии в этаноле на стеклянной подложке [28].

Для приготовления ЛБ-кристаллов коллоид наносили на поверхность деионизированной воды из суспензии сфер в этаноле, разбавленном хлороформом [29]. Слой коллоида на поверхности воды сжимали барьером, движущимся со скоростью $6 \text{ cm}^2/\text{min}$. Кристаллизация 2D-коллоидного кристалла производилась под давлением 4 mN/m^{16} . При таких условиях формируется гексагональная решетка сфер. Затем полученный монослой кристаллизованных сфер переносили на стеклянную подложку по

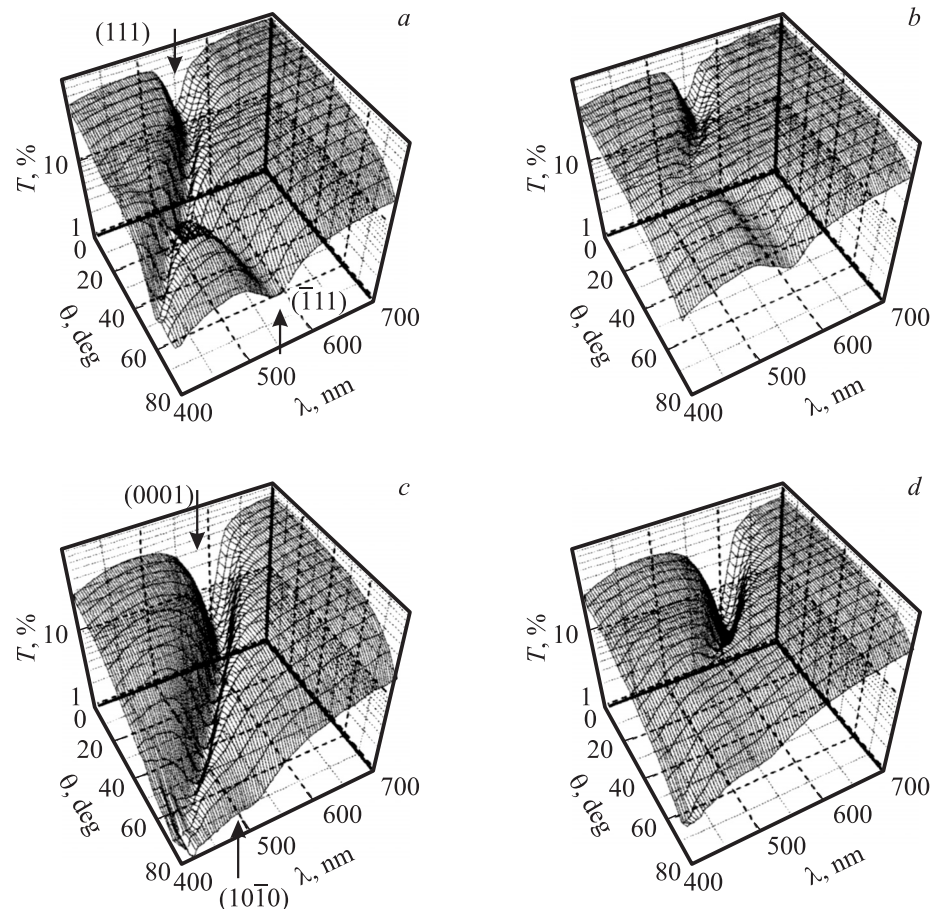


Рис. 2. Спектры пропускания опала (*a, b*) и ЛБ-кристалла (*c, d*) в *s*- (*a, c*) и *p*- (*b, d*) поляризованном падающем свете. Стрелками обозначены минимумы пропускания, соответствующие дифракции на различных кристаллических плоскостях.

мере ее вытягивания из ванны со скоростью 5 mm/min. Каждый нанесенный слой был высушен в потоке азота перед проведением следующего цикла нанесения.

Для количественного сравнения оптических свойств были приготовлены пленки опалов, состоящие из 20 плоскостей (111), и пленки ЛБ-кристалла, составленные из 20 монослоев сфер. Образцы отжигу и спеканию не подвергались, поэтому в исследованных образцах сферичность силикатных глобул сохранялась.

Спектры пропускания и отражения измеряли при разных углах падения коллимированного пучка света диаметром 1 mm от галогенной лампы накаливания. Падающий на образец свет пропускали через призменный поляризатор. Прошедший через пленку свет собирали линзой из телесного угла в 2° и после прохождения через поляризатор-анализатор фокусировали на входную щель спектрометра с фиксированной решеткой и ПЗС-детектором в виде линейки из 4000 элементов. Во избежание поляризационной зависимости, вносимой решеткой монохроматора, перед щелью была помещена четвертьволновая пластинка. Спектры измеряли в диапазоне от 400 до 1000 nm при *p*- и *s*-поляризации вектора электрического поля световой волны. Угол падения θ отсчитывали от нормали к поверхности пленки. В исследованном спектральном диапазоне и при использованной геометрии сбора света в полученных спектрах видны только дифракционные резонансы нулевого порядка от различных плоскостей кристаллов.

В работе дифракционные резонансы обозначены в соответствии с индексами дифрагирующих плоскостей решеток и индексом, указывающим на поляризацию света. В кристалле опала ориентация решетки и, следовательно, индексы плоскостей, дифракция на которых вносит вклад в спектры в выбранном направлении плоскости падения, были определены по картине поверхностной дифракции. В ЛБ-кристалле кроме дифракции на стопке ростовых (0001)-плоскостей дополнительный резонанс, присутствующий в спектрах, был предположительно определен как дифракция на плоскостях семейства (101̄0).

В работе дифракционные резонансы обозначены в соответствии с индексами дифрагирующих плоскостей решеток и индексом, указывающим на поляризацию света. В кристалле опала ориентация решетки и, следовательно, индексы плоскостей, дифракция на которых вносит вклад в спектры в выбранном направлении плоскости падения, были определены по картине поверхностной дифракции. В ЛБ-кристалле кроме дифракции на стопке ростовых (0001)-плоскостей дополнительный резонанс, присутствующий в спектрах, был предположительно определен как дифракция на плоскостях семейства (101̄0).

3. Поляризационная анизотропия спектров пропускания

На рис. 2 представлены наборы спектров пропускания опалов и ЛБ-кристаллов, измеренные в *s*- и *p*-поляризованном свете при различных углах падения. Сразу

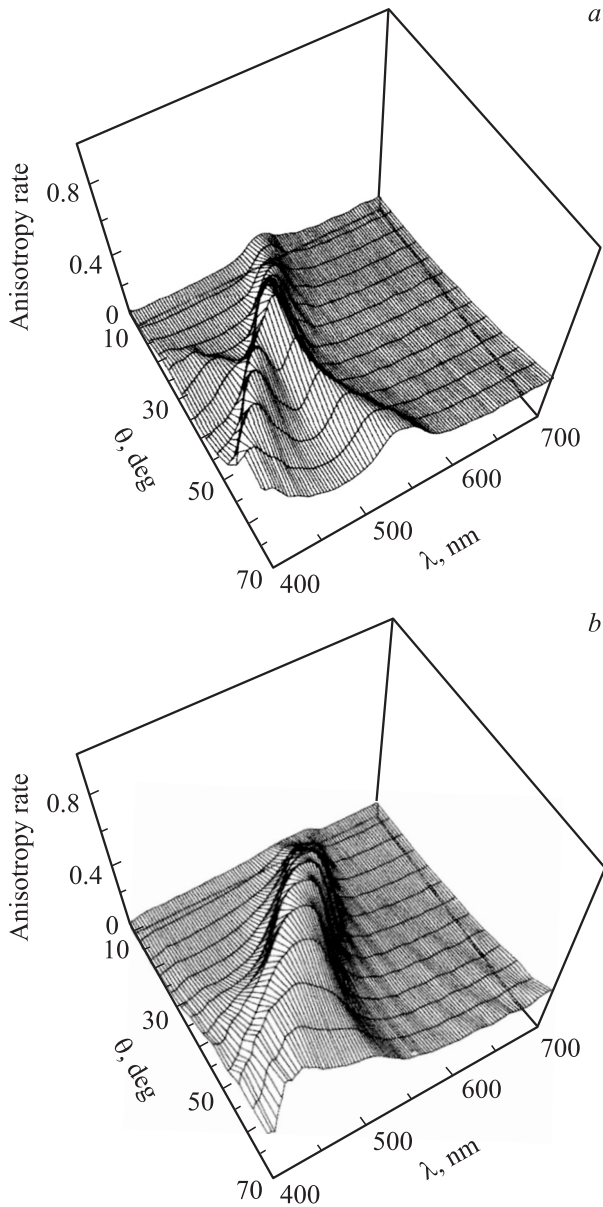


Рис. 3. Спектры величины поляризационной анизотропии в опале (а) и ЛБ-кристалле (б).

видны основные сходства и различия прохождения света через опал и ЛБ-кристалл.

1) Величина пропускания в длинноволновой области для обоих образцов примерно одинакова и составляет около 90%.

2) Прозрачность ЛБ-кристалла спадает с уменьшением длины волны и увеличением угла значительно быстрее, чем прозрачность опала. В частности, в области длин волн $\lambda > 650$ nm в ЛБ-кристалле пропускание изменяется как $T \sim \lambda^{0.55}$ против $T \sim \lambda^{0.36}$ в опале. За более быстрое по сравнению с опалом уменьшение прозрачности ЛБ-кристалла с уменьшением длины волны несет ответственность неупорядоченность положения ростовых монослоев сфер в решетке.

3) В *s*-поляризованном свете у опала имеются два минимума пропускания с различной дисперсией, а у ЛБ-кристалла — только один.

4) Угловая дисперсия (0001) минимума пропускания в ЛБ-кристалле похожа на дисперсию (111) минимума в опале.

5) Ширина и амплитуда *s*-(0001) полосы ослабления пропускания у ЛБ-кристалла больше, чем у *s*-(111) полосы опала.

6) Различия спектров пропускания в *s*- и *p*-поляризованном свете одинаковы у обоих образцов.

7) При $\theta > 65^\circ$ у ЛБ-кристалла в обеих поляризациях виден очень слабо выраженный (10 $\bar{1}0$)-минимум, дисперсия которого не совпадает с дисперсией ($\bar{1}11$)-минимума пропускания в опале.

Спектры поляризационной анизотропии были получены с помощью соотношения $(T_p - T_s)/(T_p + T_s)$ из спектров пропускания, измеренных в *p*- и *s*-поляризации (рис. 3). В опале спектры поляризации прошедшего света имеют с общим случае два максимума, положение которых в плоскости λ - θ повторяет положение полос дифракции. Аналогично в ЛБ-кристалле имеется только одна полоса анизотропии, которая уширена в области больших углов падения света за счет слияния полос анизотропии от (0001)- и (10 $\bar{1}0$)-минимумов пропускания.

Спектры поляризационной анизотропии свидетельствуют о том, что свет, прошедший коллоидный кристалл, *p*-поляризован в полосах дифракции. Причем наибольшая величина степени поляризации (77%) достигается в опале при $\theta \approx 45$ и 55° , а в ЛБ-кристалле максимальная степень поляризации составляет 92% при $\theta \approx 50^\circ$. Далее подробно рассмотрим соответствие полос поляризационной анизотропии структуре дифракционных резонансов.

4. Угловая дисперсия полос поляризационной анизотропии

Общим свойством спектров пропускания опалов и ЛБ-кристаллов является угловая дисперсия минимумов пропускания (рис. 2, 4), которая была использована для определения периода стопки ростовых слоев этих кристаллов. Сначала дисперсия резонансов в спектрах пропускания опала была аппроксимирована законом Брэгга $\lambda_{hkl} = 2d_{hkl}n_{\text{eff}}\sqrt{1 - \sin^2 r_{hkl}}$, из которого в сочетании с условием рефракции $n_{\text{eff}}\sin r_{111} = n_{\text{air}}\sin \theta$ для связи внутреннего r_{111} и внешнего θ углов падения луча могут быть определены диаметр D сфер и эффективный показатель преломления опала n_{eff} . Здесь d_{hkl} — межплоскостное расстояние вдоль $[hkl]$ -направления, r_{hkl} — внутренний угол между направлением волнового вектора падающего света и направлением $[hkl]$. Аппроксимация дисперсии (111)-резонансов (рис. 4, а) дает межплоскостное расстояние $d_{111} = 211$ nm и $n_{\text{eff}} = 1.324$. Для ГЦК-решетки недеформированных сфер из $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{0.5}$,

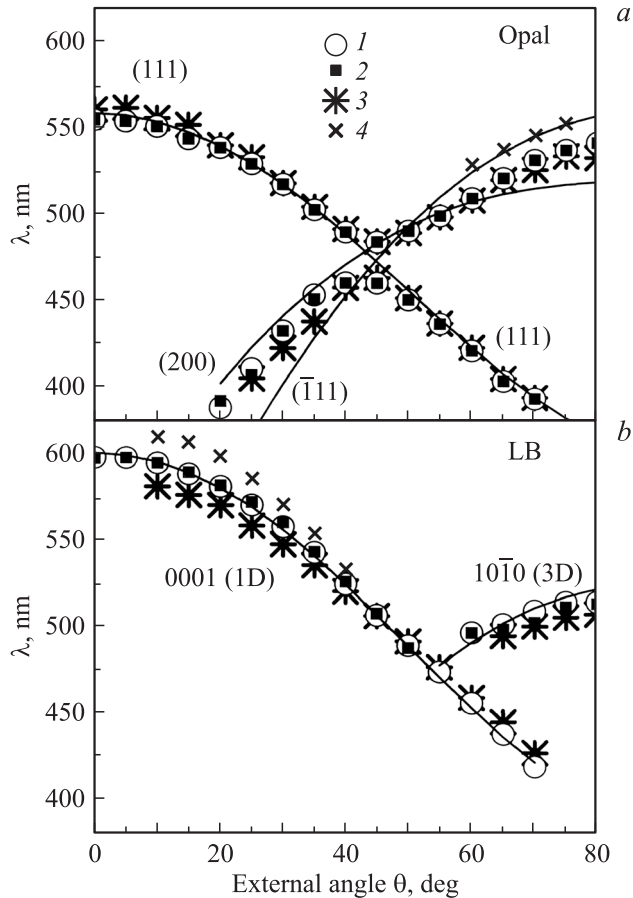


Рис. 4. Сравнение дисперсий центральных длин волн минимума пропускания в s - (1) и p - (2) поляризации и пика анизотропии (3) для опала (а) и ЛБ-кристалла (b). 4 — положение плеча полосы анизотропии. Около линий (аппроксимаций законом Брэгга) указаны индексы плоскостей, на которых происходит дифракция. Обозначение 1D показывает, что этот минимум соответствует дифракции на одномерной стопке ростовых плоскостей, а 3D — что этот минимум является следствием слабого трехмерного упорядочения решетки.

где $a = \sqrt{2}D$ — параметр ГЦК-решетки опала и $d_{111} = 0.816D$, имеем $D = 258$ nm (рис. 1, b). Следует отметить, что исследованный опал состоит из кристаллитов, имеющих различные азимутальные ориентации в пределах зондирующего светового пятна. Поэтому экспериментально определенные резонансы на самом деле попадают в область между $(\bar{1}11)$ и (200) дисперсионными кривыми. В области углов от 40 до 50° наблюдается расщепление дисперсии минимумов пропускания, которая корректно описывается в модели ФЭС опала [30,31].

Аппроксимация дисперсии 1D-минимума пропускания от ростовых монослоев сфер в спектрах ЛБ-кристалла законом Брэгга (рис. 4, b) дает $d_{0001} = 229$ nm и $n_{\text{eff}} = 1.315$. Полагая $D = 258$ nm, имеем среднее межплоскостное расстояние $d_{0001} = 0.89D$ (рис. 1, c). Аппроксимация законом Брэгга дисперсии второй ветви ре-

зонанса в ЛБ-кристалле при использовании определенных выше параметров дает $d_{10\bar{1}0} = 0.8D = 206$ nm и угол по отношению к монослоям сфер в 65°. По-видимому, в исследованном ЛБ-кристалле гексагональная симметрия понижена до моноклинной. Слабая выраженность соответствующего дифракционного резонанса указывает на невысокую плотность заполнения этих плоскостей сферами и значительный разброс межплоскостного расстояния.

Толщина пленки опала, определенная из периода осциллирующей Фабри–Перо при $\theta = 0^\circ$, составляет 4350 nm, что соответствует 20 ростовым (111) -плоскостям сфер с номинальным диаметром 258 nm. Толщина пленки ЛБ, определенная тем же методом, составила около 4500 nm в соответствии с проделанными 20 циклами нанесения плоскостей, собранных из сфер того же диаметра. Таким образом, количество монослоев сфер вдоль нормали к поверхности пленки одинаково для обеих пленок, что позволяет провести количественное сравнение их спектральных особенностей.

Дисперсия центральных длин волн полос поляризационной анизотропии следует тем же закономерностям, что и дисперсия резонансов в спектрах пропускания: в спектральной области антикроссинга собственных мод ФК дисперсия анизотропии следует дисперсии мод, т.е. происходит расщепление полос анизотропии (рис. 4). Таким образом, анизотропия однозначно связана с фотонно-кристаллическими свойствами коллоидных кристаллов. Наблюдаемые плечи полос анизотропии не нарушают этой тенденции, но приводят к уширению полосы анизотропии.

5. Ширина полосы поляризационной анизотропии

Известно, что ширина резонанса в спектре ФК зависит от величины контраста показателя преломления и степени заполнения пространства ФК „тяжелым“ диэлектриком. Из рис. 2 и 5 видно, что ширина минимума пропускания различна для опала и ЛБ-кристалла. При $\theta = 0^\circ$ в ЛБ-кристалле относительная ширина минимума пропускания, полученная делением ширины минимума $\Delta\lambda$, измеренного на полуглубине, на центральную длину волны минимума λ_0 , достигает $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.115$, что значительно превышает величину этого параметра для пленки опала, где он составляет 0.07. В s -поляризации ширина минимума для дифракции на плоскостях роста монотонно возрастает при увеличении угла падения (рис. 5, a, b), а в p -поляризации убывает как в опале, так и в ЛБ-кристалле. Отметим, что с целью сопоставления свойств опала и ЛБ-кристалла данные на этом рисунке приведены в соответствии с дифракционной моделью, поэтому на графике имеется разрыв в области антикроссинга дисперсий различных резонансов (рис. 6, a). Ширина $(\bar{1}11)$ -дифракционного минимума в опале, на-

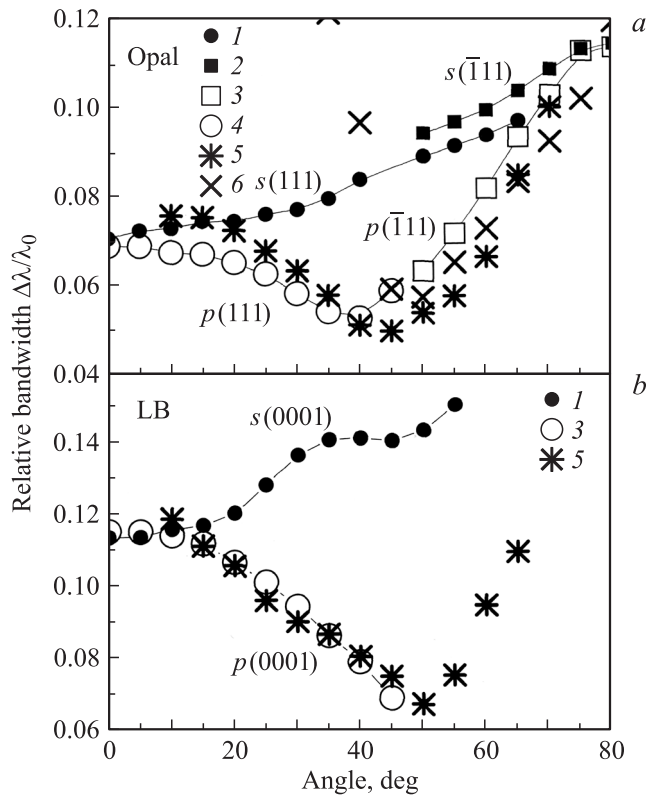


Рис. 5. *a)* Зависимость относительной ширины минимума пропускания в s - (1, 2) и p - (3, 4) поляризованном свете от угла падения света для опала. 5, 6 — ширина линии анизотропии для (111)- и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -резонансов. Около ветвей указаны индексы соответствующих плоскостей. *b)* То же, что на части *a*, для ЛБ-кристалла (1, 3). 5 — ширина линии анизотропии для (0001)-резонанса.

против, возрастает с увеличением угла падения в обеих поляризациях.

Насколько наблюдаемые зависимости согласуются с шириной ФЩ в ФЭС, рассчитанной методом разложения по плоским волнам [30] для бесконечной ГЦК-решетки сфер, становится ясно из сравнения рис. 5, *a* и 6. Поведение минимумов s -(111) и p -(111) следует различию в ширине ФЩ между 1–4 и 2–3 модами опала в области углов до 50° (рис. 6, *b*). Однако количественно эксперимент не соответствует теории — при $\theta = 40^\circ$ отношение ширины 1–4 и 2–3 ФЩ в ФЭС опала составляет 2.39, а экспериментальное значение — всего 1.58 (рис. 5, *a*; 6, *b*). Минимум $\Delta\lambda/\lambda_0$ для p -(111) резонанса достигается при угле 40 – 45° в соответствии с ФЭС, но щель не закрывается. При дальнейшем увеличении угла падения относительная ширина минимума s -(111) должна резко уменьшаться независимо от азимутального направления, так как в этом диапазоне углов падения дифракции на плоскостях (111) в ФЭС опала вместо ФЩ между 1–4 модами соответствует ФЩ между 5–6 модами. При этом если поляризационная анизотропия обусловлена симметрией мод, то разница между минимумами s -(111) и p -(111) должна

исчезнуть. Исследованный опал не обладает достаточной упорядоченностью для того, чтобы сделать однозначное заключение о характере зависимости $\Delta\lambda/\lambda_0$ при больших углах наблюдения, однако монотонное увеличение $\Delta\lambda/\lambda_0$ для s -(111) минимума с ростом угла падения явно не соответствует зависимости, предсказанной ФЭС. Следует отметить, что размытие резонанса при больших углах может быть связано с беспорядком в решетках ФК, так как размер пятна света растет при увеличении угла падения.

Ширина минимумов для s -($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и p -($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) дифракция возрастает при $\theta > 50^\circ$, как это ожидается для длинноволновой ФЩ вдоль направления LKL' в зоне Бриллюэна опала. Очевидно, что экспериментальные значения $\Delta\lambda/\lambda_0$ значительно превышают расчетные значения для случая идеальной ГЦК-решетки сфер. Это предполагает наличие возрастающего с ростом угла падения неоднородного уширения минимума [32,33], которое растет с длиной оптического пути и увеличением площади освещенного пятна в условиях неидеальной решетки.

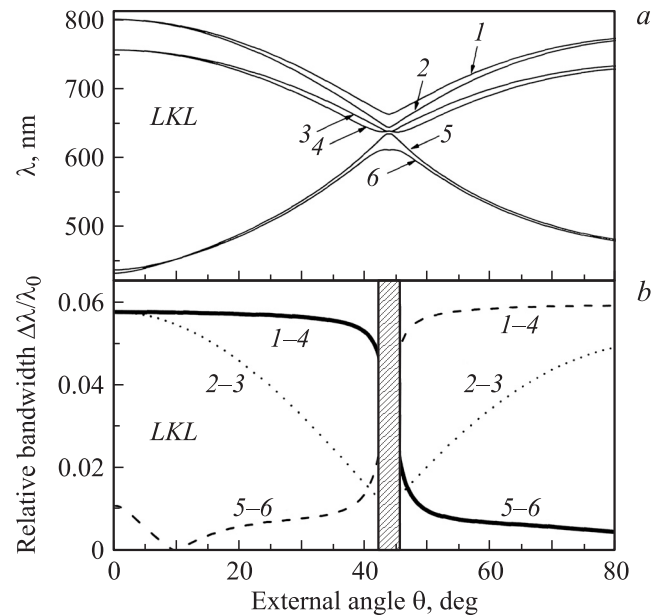


Рис. 6. *a)* ФЭС опала в направлении, соответствующем изменению волнового вектора при выбранном направлении изменения угла падения света на решетку опала. Цифры соответствуют собственным модам решетки опала. *b)* Зависимость относительной ширины ФЩ между собственными модами, обозначенными цифрами около кривых, от угла падения света. Заштрихована область антикроссинга дисперсий мод опала. Для удобства сопоставления с рис. 5, *a* отметим, что s (111)-резонансу соответствует сплошная линия (кривые 1–4 слева и 5–6 справа от антикроссинга), p (111)-резонансу — пунктирная линия (кривые 2–3), s ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- и p ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-резонансам — штриховая линия (кривые 5–6 слева и 1–4 справа от антикроссинга). Следует обратить внимание на изменение идентификации (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) дифракционных резонансов в терминах собственных мод решетки справа от области антикроссинга мод.

Угловые зависимости ширины полос поляризационной анизотропии взяты из спектров рис. 3, *a*. Сравнение этих зависимостей и ширины дифракционных резонансов показывает, что спектральная область анизотропии определяется шириной резонансов p -(111) и p -($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (5 и 6 на рис. 5, *a*). Такое поведение согласуется преимущественно с p -поляризацией прошедшего света. Таким образом, видим, что пленки опала с контрастом показателя преломления $\sim 1.5 : 1$ проявляют в поляризованном свете свойства, которые частично являются свойствами дифракционной решетки и частично свойствами ФК.

Угловая дисперсия $\Delta\lambda/\lambda_0$ (0001) резонанса в ЛБ-кристалле похожа на дисперсию ширины (111)-резонанса в опале (рис. 5, *b*). Различие состоит в большем значении угла падения, при котором достигается минимум ширины резонанса в p -поляризации, в большей ширине резонансной полосы. Поскольку контраст показателя преломления у опала и ЛБ-кристалла одинаков, более широкий резонанс у последнего связан с большей постоянной решетки для ростовых монослоев сфер. Так как при сохранении плотности внутрислойной упаковки сфер в ЛБ-кристалле достигается больший эффективный контраст показателя преломления между (0001)-плоскостями за счет их меньшего взаимопроникновения по сравнению с (111)-плоскостями в решетке опала (рис. 1), такое брэгговское зеркало имеет более высокие значения параметра $\Delta\lambda/\lambda_0$.

Как и в опале, ширина полосы анизотропии (0001)-резонанса в ЛБ-кристалле, взятая из рис. 5, *b*, следует ширине резонанса p -(0001). При этом ширина полосы анизотропии в ЛБ-кристалле на 13% превосходит ширину полосы анизотропии опала при $\theta = 40^\circ$ в согласии с соотношением ширины дифракционных резонансов (рис. 5).

Большое различие между ожидаемой и экспериментально определенной угловой зависимостью ширины ФЦ в опале при практическом сходстве поведения дифракционного резонанса в опале и ЛБ-кристалле наводит на мысль о существенной роли разупорядочения решетки и влияния поверхностной пленки, поскольку ни тот, ни другой фактор в ФЭС бесконечного кристалла не учитывается.

6. Угловая дисперсия поляризационной анизотропии

Различное пропускание света в дифракционном резонансе в зависимости от поляризации при наклонном падении света — общее свойство ФК на основе пленок конечной толщины из коллоидных кристаллов (рис. 2). Различие в величине ослабления определяет степень поляризации прошедшего света. Ослабление пропускания s -поляризованного света в стопке ростовых плоскостей ЛБ-кристалла составляет $\Delta I/I_{\text{ex}} \approx 0.91$ при $\theta = 0^\circ$, а в пленке опала — всего 0.7, несмотря на одинаковое

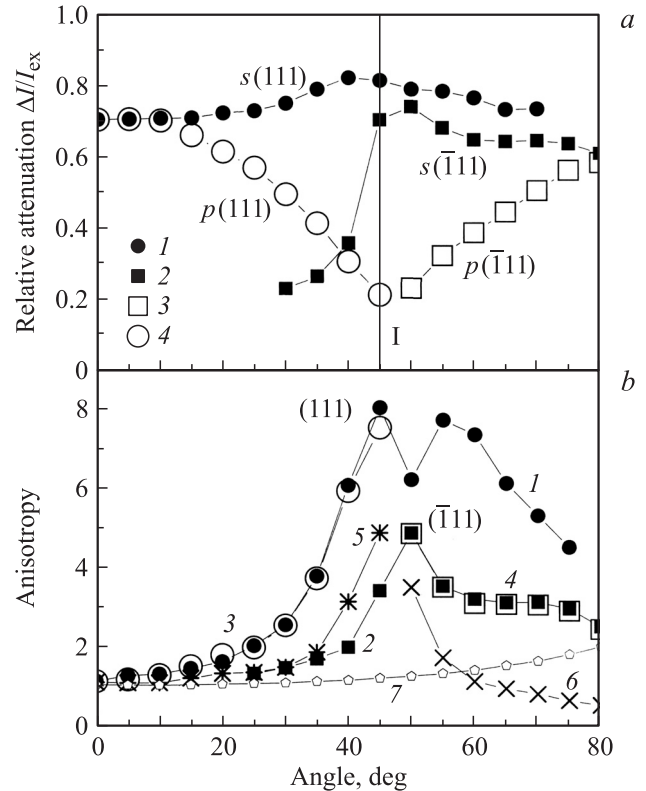


Рис. 7. *a*) Угловые зависимости относительного ослабления проходящего света в минимуме пропускания в s - (1, 2) и p - (3, 4) поляризованном свете для опала. Около ветвей указаны индексы соответствующих плоскостей. I — область анти-кроссинга дисперсий. *b*) Величина анизотропии прошедшего света. 1, 2 — анизотропия в максимуме полосы, определенной из отношения спектров T_p/T_s при различных углах падения света; 3, 4 — анизотропия, определенная как отношение интенсивностей прошедшего света в дифракционных минимумах $I_{\text{min } p}/I_{\text{min } s}$; 5, 6 — анизотропия величины ослабления света в дифракционных минимумах $\Delta I_{\text{min } s}/\Delta I_{\text{min } p}$; 7 — анизотропия света, прошедшего через кристалл вне дифракционного резонанса.

количество плоскостей. Здесь ΔI — глубина минимума, а I_{ex} — экстраполированная величина пропускания на данной длине волны при отсутствии минимума. Стоит обратить внимание на тот факт, что в заведомо разупорядоченной решетке ЛБ-кристалла глубина дифракционного минимума больше, чем в хорошо упорядоченной решетке опала. Таким образом, в случае нормального падения света на ЛБ-пленку большая ширина резонанса в ЛБ-кристалле сопровождается более сильным ослаблением пропускания. Учитывая, что в случае беспорядка в решетке ФК конечного размера имеет место неоднородное уширение дифракционного резонанса, которое должно вести к уменьшению ослабления пропускания [32,33], следует сделать вывод о том, что вариация межплоскостного расстояния d_{0001} имеет тот же порядок величины, что и вариация d_{111} в решетке опала.

Из рис. 7, *a* видно, что ослабление в минимуме s -(111) практически не зависит от угла, в то время как ослабление в минимуме p -(111) монотонно уменьшается и достигает минимума в области многоволновой дифракции. При этом величина ослабления в p -поляризации не падает до нуля ни при каком значении угла падения. Ослабление в минимуме s -($\bar{1}11$) дифракционного резонанса при $\theta \approx 45^\circ$ резко нарастает, и далее угловые дисперсии ослабления в минимумах s -($\bar{1}11$) и p -($\bar{1}11$) повторяют дисперсию их ширины.

Амплитуда поляризационной анизотропии в зависимости от угла падения света представлена как амплитуда максимумов в спектрах отношения T_p/T_s опала, измеренных при различных углах падения (рис. 7, *b*). Эти кривые непрерывны, поскольку непрерывны полосы на рис. 3, *a*. В опале анизотропия (111)-дифракционного резонанса (кривая 1) имеет максимум при 45° , т.е. в области антикроссинга дисперсий. Для ($\bar{1}11$)-резонанса (кривая 2) максимум наблюдается при 50° . При этом величина анизотропии почти сравнивается в области антикроссинга этих резонансов, поскольку максимум анизотропии ($\bar{1}11$)-резонанса соответствует минимуму анизотропии (111)-резонанса при $\theta = 50^\circ$.

Можно представить другие способы определения величины анизотропии. Отношение амплитуд пропускания, взятых точно в минимумах спектров T_p и T_s , представлено кривыми 3 и 4 (рис. 7, *b*). Эти две ветви практически совпадают с ветвями 1 и 2, что указывает на совпадение длин волн резонансов в обеих поляризациях. Однако эти ветви покрывают только часть углового диапазона, потому что в спектрах в p -поляризации часть резонансов отсутствует.

С точки зрения механизма, ответственного за анизотропию, корректным способом определения величины анизотропии является построение отношений абсолютных значений ослабления в минимумах спектров пропускания (кривые 5 и 6 на рис. 7, *b*). Определенная таким образом анизотропия оказывается в 1.5 раза меньше по сравнению с анизотропией, полученной делением интенсивностей. Это означает присутствие дополнительной составляющей в суммарной величине анизотропии помимо поляризационно-зависимого ослабления пропускания в резонансе. Фоновая анизотропия прошедшего коллоидный кристалл света, определенная в области пропускания однородной пленки на длине волны 800 nm (кривая 7), оказывается слишком мала, чтобы восполнить замеченную разницу. По-видимому, причинами этого различия являются особенности отражения поляризованного спектра от опала и рассеяние света, которые мы собираемся изучить в следующей работе. Отметим также, что перенос энергии в опале в направлении ФЦ происходит посредством неоднородных мод [34], условия прохождения которых через границу раздела воздух-ФК пока теоретически не рассмотрены.

В ЛБ-кристалле ослабление в резонансе s -(0001) практически не зависит от угла (рис. 8, *a*), в то время

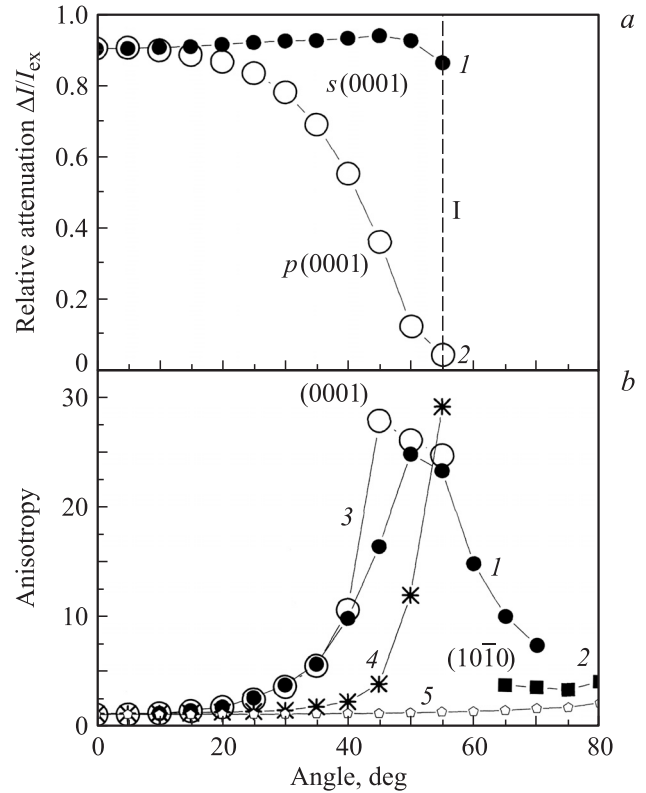


Рис. 8. *a*) Угловые зависимости относительного ослабления света в минимуме пропускания в спектрах, измеренных в s - (1) и p - (2) поляризованном свете для ЛБ-кристалла. Около ветвей указаны индексы соответствующих плоскостей. I — область антикроссинга дисперсий. *b*) Величина анизотропии прошедшего света. 1, 2 — анизотропия в максимуме полосы, определенной из отношения спектров T_p/T_s при различных углах падения света, 3 — $I_{min p}/I_{min s}$, 4 — $\Delta I_{min s}/\Delta I_{min p}$, 5 — анизотропия света, прошедшего через кристалл вне дифракционного резонанса.

как ширина этого резонанса монотонно увеличивается (рис. 5, *b*), а ослабление в минимуме p -(0001) снижается много быстрее, чем ширина этого резонанса. Очевидно, что соответствие угловых дисперсий ослабления пропускания в резонансе и ширины резонанса — это ожидаемый эффект в случае преобладающего баллистического распространения света в ФК, для которых длина переноса энергии превосходит толщину кристалла [35]. Более заметный разрыв этого соотношения в ЛБ-кристалле по сравнению с опалом согласуется с большей долей рассеянного света в спектрах ЛБ-кристалла при одинаковом числе дифрагирующих плоскостей. Эта же причина приводит к деградации минимума пропускания; в частности, при касательном падении света на образец становится невозможным определение глубины минимума.

Величина анизотропии прошедшего света, определенная как максимум в спектре отношения T_p/T_s при данном угле падения, представлена кривыми 1 и 2 на рис. 8, *b*. Анизотропия (0001)-резонанса имеет максимум при $\theta = 50^\circ$. Альтернативные способы определения ани-

зотропии, представленные кривыми 3 и 4, не согласуются с кривой 1 в области максимума, либо опережая, либо отставая от нее. Это указывает на различное спектральное положение резонансов в *s*- и *p*-поляризациях вблизи антикроссинга дисперсий резонансов (0001) и (10 $\bar{1}$ 0), а также на неточность определения ослабления света в размытых рассеянии резонансах.

Величина анизотропии в максимуме дифракционной полосы ростовых слоев ЛБ-кристалла достигает 25, в то время как величина анизотропии в опале в 3 раза меньше при том же числе дифрагирующих слоев. Очевидно, что большая анизотропия в ЛБ-кристалле обеспечивается значительно меньшим ослаблением *p*-поляризованного света по сравнению с опалом (рис. 7, а и 8, а). Такое различие в поведении, по нашему мнению, следует из несохранения поляризации света, распространяющегося в кристалле опала в области частот ФЦ.

7. Заключение

В настоящей работе была экспериментально исследована поляризационная анизотропия оптического пропускания в ФК на основе коллоидных кристаллов. Сравнительное исследование анизотропии на примере кристаллов с решеткой различной симметрии позволило выделить общие свойства, характерные для реализации данного явления в тонких пленках, а также получить количественные оценки.

Свет, прошедший через коллоидный ФК, становится линейно поляризованным преимущественно в плоскости падения, если его длина волны и направление распространения совпадают с условиями брэгговского резонанса нулевого порядка на ростовых плоскостях кристалла, в частности на (111)-плоскостях опала и (0001) ЛБ-кристалла. Величина поляризационной анизотропии света в дифракционном резонансе зависит от симметрии и упорядоченности решетки в той же мере, что и соответствующий дифракционный резонанс. Например, поляризация света, дифрагированного вперед решеткой опала, состоящей из 20 плоскостей, достигает 77% в максимуме, а за пределами полосы дифракции поляризация прошедшего света оказывается в несколько раз слабее. В ЛБ-кристалле с аналогичным количеством дифрагирующих слоев степень поляризации на 15% выше вследствие более оптимальной с точки зрения дифракционного резонанса топологии решетки.

Сильное взаимодействие собственных мод ФК в области антикроссинга их дисперсий приводит к выравниванию величины поляризации в прошедшем свете для взаимодействующих резонансов, как это видно на примере поляризации света в резонансах от плоскостей (111) и ($\bar{1}$ 11). Это явление можно считать спецификой 3D-решеток.

Для интерпретации экспериментальных данных мы использовали как дифракционный, так и фотонно-

кристаллический подход к описанию оптических резонансов. По-видимому, такой дуализм является неизбежным компромиссом в случае коллоидных 3D-ФК с достаточно большим значением контраста показателя преломления.

Список литературы

- [1] Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Л.К. Казанцева. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Наука, Новосибирск (1980). 353 с.
- [2] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 111 (1993).
- [3] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Yu Lu. Adv. Mater. **12**, 693 (2000).
- [4] S.G. Romanov, N.P. Johnson, H.M. Yates, M.E. Pemble, V.Y. Butko, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **70**, 2091 (1997).
- [5] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. Science **281**, 802 (1998).
- [6] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel. Nature **405**, 437 (2000).
- [7] М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов. ФТТ **49**, 2174 (2007).
- [8] M. Notomi. Phys. Rev. B **62**, 10 696 (2000).
- [9] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius. Nature **385**, 321 (1997).
- [10] P. Ferrand, M. Egen, B. Griesebock, J. Ahopelto, M. Mueller, R. Zentel, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **81**, 2689 (2002).
- [11] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornes. Adv. Mater. **10**, 480 (1998).
- [12] A. van Blaaderen. Science **301**, 5632, 470 (2003).
- [13] F. Garcia-Santamaria, H.T. Miyazaki, A. Urrquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. Lopez. Adv. Mater., **14**, 1144 (2002).
- [14] B. van Duffel, R.H.A. Ras, F.C. De Schryver, R.A. Schoonheydt. J. Mat. Chem. **11**, 3333 (2001).
- [15] S. Reculosa, S. Ravaine. Chem. Mater. **15**, 598 (2003).
- [16] M. Bardosova, P. Hodge, L. Pach, M.E. Pemble, V. Smatko, R.H. Tredgold, D. Whitehead. Thin Solid. Films **437**, 276 (2003).
- [17] S.G. Romanov, M. Bardosova, M. Pemble, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **89**, 43 105 (2006).
- [18] S.G. Romanov, M. Bardosova, I. Povey, D. Whitehead, M. Pemble, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **96**, 133 101 (2007).
- [19] С.Г. Романов, Ф.В. Фокин, В.Ю. Бутко, С.М. Самойлович, К.М. Сотомайор Торрес. ФТТ **38**, 1825 (1996).
- [20] С.Г. Романов. ФТТ **49**, 512 (2007).
- [21] S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres. Proc. SPIE **6182**, 61820H (2006).
- [22] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, R. Fujikawa, H. Uchida, M. Inoc. Phys. Rev. B **76**, 014 305 (2007).
- [23] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic crystals. Princeton University Press (2008). 286 p.
- [24] J.F. Galisteo-Lopez, F. Lopez-Tejiera, S. Rubio, C. Lopez, J. Sanchez-Dehesa. Appl. Phys. Lett. **82**, 4068 (2003).

- [25] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. ФТТ **49**, 2010 (2007).
- [26] А. Ярив, П. Юх. Оптические волны в кристаллах. Мир, М. (1987). 616 с.
- [27] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [28] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. Chem. Mater. **11**, 2132 (1999).
- [29] M. Bardosova, P. Hodge, V. Smatko, R.H. Tredgold, D. Whitehead. Acta Phys. Slovaca **54**, 409 (2004).
- [30] A. Reynolds, F. Lopez-Tejiera, D. Cassagne, F.J. Garcia Vidal, C. Jouanin, J. Sanchez-Dehesa. Phys. Rev. B **60**, 11 422 (1999).
- [31] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, C. Jouanin. Phys. Rev. E **63**, 056 603-1-5 (2001).
- [32] M.A. Kaliteevski, J. Manzanares-Martinez, D. Cassagne, J.P. Albert. Phys. Rev. B **66**, 113 101 (2002).
- [33] M.A. Kaliteevski, D.M. Beggs, S. Brand, R.A. Abram, V.V. Nikolaev. Phys. Rev. B **73**, 033 106 (2006).
- [34] S.G. Romanov, D.N. Chigrin, C.M. Sotomayor Torres, N. Gaponik, A. Eychmüller, A.L. Rogach. Phys. Rev. E **69**, 046 606-1-4 (2004).
- [35] A.F. Koenderink, W.L. Vos. J. Opt. Soc. Am. B **22**, 1075 (2005).