

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТРЕХМЕРНЫХ «МЯГКИХ» ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВ

© С.Г.Романов, А.В.Фокин, В.Ю.Бутко, В.В.Третьяков,
С.М.Самойлович, К.М.Сотомайор-Торрес*

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

*Университет Глазго, G12 8QQ Глазго, Великобритания

(Поступила в Редакцию 29 января 1996 г.)

В окончательной редакции 1 июля 1996 г.)

Проведено исследование оптических свойств трехмерных дифракционных решеток — синтетических опалов — в области длин волн, сравнимых с периодом решетки. Показано, что опалы представляют собой интерференционный фильтр с параметрами, определяемыми диаметром составляющих их шаров. Реализован метод управления частотой фильтра путем молекулярного наслаивания на внутреннюю поверхность пор опала молекулярно тонкого слоя TiO_2 . Показано, каким образом период решетки опала и изменение среднего по кристаллу показателя преломления влияют на спектры пропускания опала и фотолуминесценции распределенных в опале излучателей (кислородных дефектов силикатного каркаса опалов). В целом изменение оптических свойств опалов соответствует ожидаемому поведению «мягких» фотонных кристаллов.

Одним из способов повышения эффективности работы светоизлучающих приборов является подавление спонтанного излучения в окрестности рабочей моды излучения. Для этого необходимо, во-первых, иметь среду, в которой невозможно распространение электромагнитного излучения в определенной области энергий, во-вторых, нарушить этот запрет в очень узкой полосе в пределах запрещенной области и, в-третьих, совместить энергию этого разрешенного уровня с энергией излучения фото диода или лазера [1]. Принципиально эта задача была разрешена путем использования коллоидных суспензий, содержащих одинаковые шары из полистирола или силиката [2-4] и пропитанных раствором красителя [5]. Эти суспензии кристаллизуются, как правило, в ГЦК-упаковке за счет кулоновского взаимодействия заряженных шаров. Если диаметр этих шаров лежит в области 100-500 нм, то электромагнитное излучение видимого диапазона испытывает трансформацию при прохождении такой среды аналогично распространению электронной волны в периодической решетке атомов за счет интерференции падающей и ряда отраженных волн, испытывавших брэгговское рассеяние на разных плоскостях упаковки шаров. Яркие переливы цвета, возникающие при освещении этих упаковок белым светом в зависимости от угла падения света (иридизация), — свидетельство этого

процесса. Менее заметным является наличие минимума в спектре пропускания таких упаковок. Таким образом, формируется режекторный фильтр в видимой области спектра. В последнее время этот минимум получил название фотонной щели.

Длина волны, соответствующая фотонной щели, определяется условием $\lambda = 2nd \sin \theta$ (где d — расстояние между плоскостями плотнейшей упаковки в решетке, n — показатель преломления, θ — угол, соответствующий дифракционному максимуму), а ширина щели — отношением показателя преломления шаров n_{sph} и среды n_{med} в полостях и среды между шарами. В случае небольшого контраста показателей преломления шаров дисперсия линейна, $n = n_{\text{med}}$, и θ не зависит от длины волны. С увеличением контраста для правильного описания положения дифракционного максимума необходимо учитывать разницу n_{sph} и n_{med} в духе динамической теории дифракции. Взаимодействие между светом и фотонным кристаллом определяется фотонным напряжением $\Psi = 3\varphi(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$, где $m = n_{\text{sph}}/n_{\text{med}}$, φ — объемная доля сфер. Однако этот подход также имеет ограничения, связанные, в частности, с отклонением дисперсионных кривых, найденных из точного решения фотонной структуры [6], от линейного приближения. Для решеток с сильным рассеянием $\Psi > 0.1$ в качестве линейного приближения значительно лучше использовать усредненный показатель преломления n_{cryst} , рассчитанный в приближении Максвелла-Гарнетта к кристаллической упаковке шаров в инородной среде [7], что подтверждено экспериментально для $\Psi = 0.64$ [4].

Давно известно, что при введении люминесцирующего вещества в полости регулярной шаровой упаковки возможно получение лазерной генерации на длине волны, определяемой также брэгговским соотношением. Распределенная положительная обратная связь в этом случае формируется за счет интерференции встречно распространяющихся волн, отраженных в направлении, перпендикулярном плоскости плотнейшей упаковки шаров. Коллоидные кристаллы с добавлением красителя демонстрируют фотолюминесценцию (ФЛ) во всем диапазоне свечения красителя, однако при превышении пороговой мощности накачки возникает яркая линия лазерной генерации как раз на краю фотонной щели. Заметим, что для проявления этого механизма обратной связи достаточно $n_{\text{sph}} - n_{\text{med}} \approx 10^{-5}$ [8], хотя этого явно недостаточно для полной локализации света. Коллоидным системам с красителем присущи текучесть и малая величина контраста преломления $m \approx 1$, в то время как для полного открытия фотонной щели по всем направлениям необходимо $m > 1.9-3$ [1,4]. В то же время существует противоречие между условиями открытия фотонной щели и максимальной положительной обратной связи: оба они требуют одинаковой длины волны. В этом противоречии заложен источник нелинейных эффектов в излучении среды, помещенной в дифракционную решетку с большим фотонным напряжением.

Твердотельным аналогом коллоидных систем являются природные и синтетические опалы [9-11]. Показатель преломления силикатных шаров, составляющих опал $n = 1.45$, недостаточен для формирования полной фотонной щели, и минимум в спектре их оптического пропускания неглубок [12]. Тем не менее нами была найдена суперлиней-

ная зависимость интенсивности ФЛ наночастиц CdSe синтезированных в полостях опала в режиме непрерывной накачки [13], причиной которой может быть распределенная положительная обратная связь. Возможным путем дальнейшего развития является синтез опалоподобных систем из оксидов с высоким показателем преломления, например TiO_2 [14].

Наиболее интересным представляется изучение люминесцентных свойств твердотельных фотонных кристаллов, поскольку именно такие системы могут быть интегрированы со стандартными электронными приборами. Однако задача управления положением и глубиной фотонной щели требует развития экспериментальных методов модификации трехмерных дифракционных решеток. Мы предложили усовершенствовать имеющиеся опалы путем нанесения на внутреннюю поверхность полостей слоя диэлектрика, обладающего большим показателем преломления, чем у силиката. В первом приближении мы считаем, что симметрия упаковки сохраняется для слоев толщиной менее длины волны света в среде, хотя реальная геометрия упаковки сложнее, чем ГЦК-симметрия исходного опала. Люминесценция дефектов силиката опала, имеющая значительную интенсивность, была использована в настоящей работе для оценки влияния свойств решетки опала на излучение, генерируемое в ее толще.

Целями настоящей работы явились исследования оптических свойств опала и их изменение в результате модификации опала нанесением на его внутреннюю поверхность слоя TiO_2 . После описания структуры и состава образцов мы продемонстрируем влияние нанесенных слоев на спектры поглощения и пропускания опалов, а затем обсудим роль решетки опала в формировании спектров ФЛ собственных дефектов опала.

1. Методика измерений

Для определения количества TiO_2 в опале и его распределения по сечению образца был использован метод рентгеновского микрозондового анализа (РМА). Разрешающая способность РМА составляла около 2 мкм. Гладкость наносимого слоя контролировалась сканирующим электронным микроскопом. Структуру TiO_2 в слое идентифицировали по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), возбужденного излучением $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ Ag^+ -лазера в конфигурации обратного рассеяния. Спектральное разрешение прибора было не хуже 2 cm^{-1} , а мощность, падающая на образец, была порядка 100 W/cm^2 . Спектры поглощения были восстановлены из спектров диффузного отражения, снятых относительно эталона MgO на образцах, размолотых в порошок; обработка спектров была проведена по методике Гуревича–Кубелки–Мунка [15]. Положение края поглощения E_g было определено по точке отрыва касательной от кривой спектра диффузного отражения в области его наибольшего изменения (критерий Фокса [16]). Спектры пропускания образцов были измерены на опалах, заполненных иммерсией. Это позволило снизить рассеяние света на поверхностях раздела опал–среда. Для исключения влияния нулевой спектральной линии фотоприемника и спектрометра была проведена коррекция спектров. Спектры ФЛ были измерены при возбуждении линиями 514.5, 457.9 и 351.1 nm Ag^+ -лазера. Измерение проведено при

ориентации образца под углом 45° к падающему пучку в проточном криостате при $T = 4.5$ К. Была произведена коррекция спектров ФЛ на нулевую линию установки.

2. Образцы

Искусственные опалы представляют собой ГПК-упаковки одинаковых с точностью до 5% шаров из SiO_2 . Характерный диаметр шаров составляет 200–300 нм. Между касающимися шарами имеются свободные полости. Подробно решетка полостей в опале была рассмотрена в [11]. Необходимыми требованиями к слою, наносимому на внутреннюю поверхность полостей опала, являются однородность толщины слоя как в пределах одной полости, так и в среднем по сечению образца, оптическая прозрачность слоя в видимом диапазоне, а также высокий показатель преломления. Наш выбор был остановлен на TiO_2 . Этот материал имеет $E_g = 3.1$ eV, $n = 2.3$, а также позволяет контролировать количество и распределение наносимого вещества методом РМА.

Для контролируемого нанесения TiO_2 был использован метод молекулярного наслаивания [17], представляющий собой двухстадийный процесс. На первой стадии молекулы TiCl_4 , транспортируемые в полости опала потоком азота, замещают поверхностные OH^- -группы, компенсирующие избыточный заряд поверхности силиката в местах наличия дефектов его структуры. На второй стадии обработка в парах воды приводит к замещению хлора кислородом с образованием окиси титана с присоединенным гидроксидом. Создателями метода этот процесс был использован для внутривоздушного наслаивания в силикагеле. Было найдено, что TiO_2 кристаллизуется в решетке анатаза.

РМА состава исследованных образцов опала показал линейную зависимость содержания TiO_2 от количества циклов наслаивания, максимальное содержание составляло до 4 vol. %.

На рис. 1 приведены спектры КРС, образцов с объемным содержанием TiO_2 от 0.4 до 3.4 vol. %. Видно, что качественно спектр образца с 0.4% TiO_2 отличается от прочих: он содержит интенсивную полосу 139 cm^{-1} , строенную полосу $390, 439, 486$ cm^{-1} и полосы 628 и 783 cm^{-1} . Спектры образцов с содержанием TiO_2 более 2% совпадают: они содержат весьма слабую полосу 140 cm^{-1} , широкую полосу 200 – 300 cm^{-1} , две интенсивные полосы 438 и 604 cm^{-1} и слабую полосу в области 827 cm^{-1} . В спектре образца, содержащего 0.8% TiO_2 , присутствуют как интенсивная низкочастотная полоса, так и интенсивные полосы в середине диапазона. Известны две кристаллические модификации TiO_2 : рутил и анатаз. Фундаментальные колебания решетки рутила дают в спектрах КРС полосы 143 (B_{1g}), 447 (E_g), 612 (A_{1g}) и 826 cm^{-1} (B_{2g}), а в спектре анатаза — 145 (E_g), 399 (B_{1g}) и 640 cm^{-1} (E_g). Полосы в области $220, 330$ и 516 cm^{-1} относятся к двухфононным процессам [18,19]. Таким образом, при малом количестве TiO_2 преобладает структура анатаза, как это и было принято ранее [17]. С увеличением толщины слоя TiO_2 спектр КРС демонстрирует наличие в опале как анатаза, так и рутила, а для слоев, соответствующих 2 vol. % и более — только рутила. Это соответствует представлению о рутиле, как о более устойчивой модификации TiO_2 .

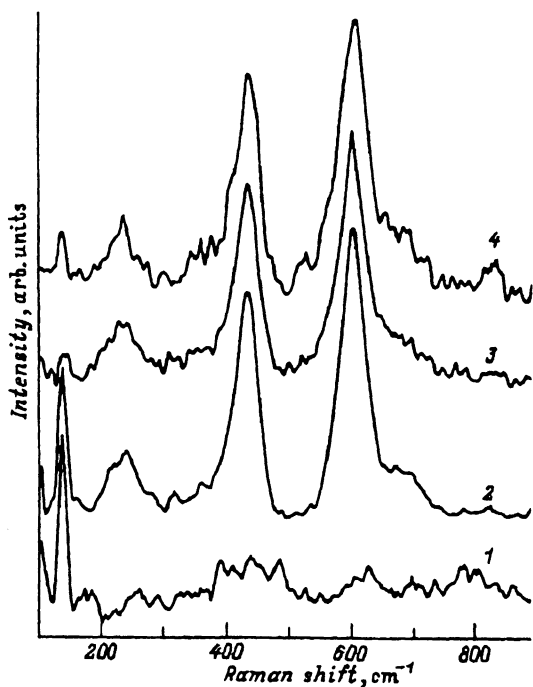


Рис. 1. Спектры КРС опалов с содержанием TiO_2 0.4 (1), 0.8 (2), 2 (3), 3.4 vol.% (4). Спектры сдвинуты вдоль оси ординат для ясности. $T = 300 \text{ K}$.

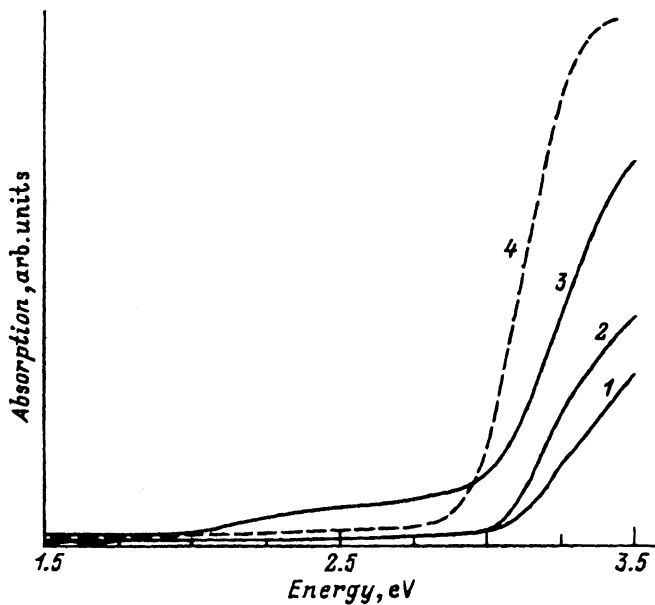


Рис. 2. Спектры поглощения ($T = 300 \text{ K}$) опалов содержанием TiO_2 0.4 (1), 0.8 (2), 2 vol.% (3). Кривая 4 — рутил.

Электронно-микроскопическое исследование полостей опала показало микроскопическую гладкость нанесенного слоя TiO_2 , характерную именно для газофазных реакций в закрытых полостях.

3. Оптическое поглощение и пропускание

Спектры оптического поглощения опалов с наложенным TiO_2 демонстрируют край $E_g \approx 3.2-3.25 \text{ eV}$ для содержания от 0.4 до 3.4 vol.% (рис. 2). Увеличение количества TiO_2 приводит к возрастанию оптической плотности. Полученная величина края поглощения хорошо согласуется с E_g как пленок анатаза, так и пленок рутила, разница между последними весьма невелика (3.04 и 3.2 eV [20,21]). Измерения по той же методике дают для рутила $E_g = 3.05 \text{ eV}$ (рис. 2). Сдвиг края поглощения рутила в опале относительно массивного рутила связан, по-видимому, с размерным эффектом для пленок, что свидетельствует об отсутствии массивных частиц рутила в опале. Длинный хвост поглощения может быть связан как с беспорядком структуры рутила, так и с наличием примесей, попавших в опал в ходе синтеза.

Спектры пропускания различных образцов поликристаллических опалов приведены на рис. 3, а. Эти спектры по типу относятся к фильтру нижних частот: опалы пропускают излучение с частотой ниже частоты среза E_{\min} . Наблюдаемый спад пропускания по мере достижения соразмерности длины волны падающего света и периода структуры опала вместо ожидаемого минимума происходит из-за интерференции падающей и отраженных волн на плоскостях (111) решетки разориентированных кристаллитов, т.е. имеет место суперпозиция последовательности минимумов пропускания. В зависимости от диаметра шаров опала частота среза перемещается через весь оптический диапазон (рис. 3, а). По-видимому, слабый минимум вблизи 1.9 eV в спектре 4 обусловлен дифракцией света на удвоенном периоде решетки опала. В области длин волн короче соответствующих дифракционному условию ($E > 3 \text{ eV}$) пропускание опала подавляется за счет рассеяния на неоднородностях структуры, в частности на внутренней структуре шаров [11]. По определению [10], максимальная длина волны, рассеиваемая опалом, составляет $2.51D$ и $2.37D$ для опалов с дефектами упаковки и правильной ГЦК-упаковки соответственно. Однако, по-видимому, эти выражения не точны, так как были получены с использованием линейного брэгговского приближения, в то время как $\Psi = 0.6$. Рис. 3, б демонстрирует, как изменяется положение частоты среза с увеличением среднего (эффективного) по образцу показателя преломления n_{cryst} . Упорядоченный образец с одинаковыми шарами диаметром $D = 227 \text{ nm}$ показывает довольно резкую ступеньку в пропускании от 1.96 до 2.17 eV (кривая 1 на рис. 3, б). Поскольку контраст показателя преломления для заполненного водой ($n = 1.33$) опала не мал ($\Psi \approx 0.135$), используем динамическое приближение

$$d_{\text{dyn}} = \frac{\lambda}{2n_{\text{sph}} \sin \theta \left(1 + \frac{\Psi}{2 \sin^2 \theta}\right)}$$

для определения d_{hkl} из частоты среза $E_{\min} = 2.06 \text{ eV}$ ($\lambda = 602 \text{ nm}$), соответствующей максимуму производной спектра пропускания, принимая $\sin \theta = 1$. Используемые в работе опалы являлись в лучшем

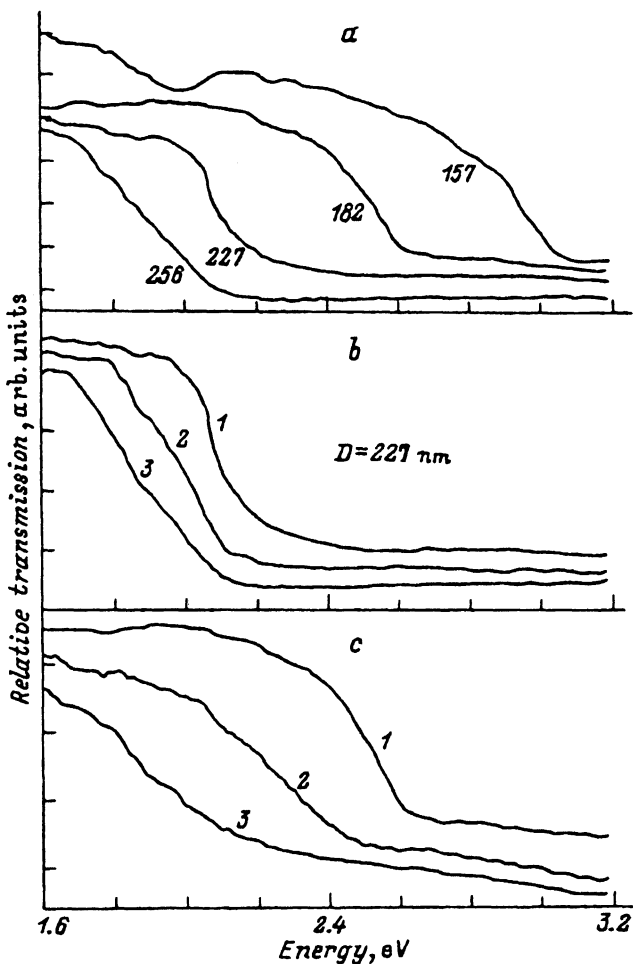


Рис. 3. Спектры пропускания при $T = 300$ К упорядоченных опалов (диаметры (в нм) указаны около кривых) (а); опала, пропитанного водой (1), глицерином (2), и того же опала с TiO_2 в глицерине (3) (b); упорядоченного (1), и частично разупорядоченного (2) опалов с $D \approx 182$ нм, а также же неупорядоченного опалоподобного осадка (3) (c).

Кривые смещены вдоль оси ординат.

случае текстурированными поликристаллами с размерами кристаллитов до сотни микрон, поэтому был использован фотодиод с большой площадью, собирающий весь рассеянный образец свет. Последнее оправдывает пренебрежение зависимостью от угла рассеяния θ . $d_{hkl} = 194$ нм есть расстояние между плоскостями (111) ГЦК-упаковки шаров с $D = 225$ нм, что хорошо соответствует $D = 227$ нм по данным электронной микроскопии. Заметим, что линейное брэгговское приближение сильно завышает расчетную величину d_{111} до 219 нм [4]. В случае совпадения показателей преломления силиката и глицерина ($n = 1.45$), заполняющего полости опала, брэгговское приближение справедливо (кривая 2 на рис. 3, b). С нанесением слоя TiO_2 частота среза еще более понижается, хотя межплоскостное расстояние не из-

меняется. Относительное изменение n_{cryst} для этих кривых составляет 0.92:1:1.08.

Рис. 3, с демонстрирует влияние одинаковости шаров в упаковке опала на спектры пропускания. Частичное разупорядочение решетки опала (сбой периодичности и неидентичность шаров) приводит к размытию среза пропускания (кривые 1 и 2 на рис. 3, с). Еще большее размытие среза в спектре пропускания от 1.6 до 3 eV демонстрируют опалоподобные осадки, имеющие поры такого же порядка по размеру, как и в упорядоченных опалах, но сформированные из силикатных частиц произвольной формы (кривая 3 на рис. 3, с). Наслаивание TiO_2 в неупорядоченные матрицы приводит к подавлению пропускания в оптической области, за исключением узких полос вблизи 1 eV, однако этот эффект описывается уже в рамках модели локализации излучения в неупорядоченной среде [22].

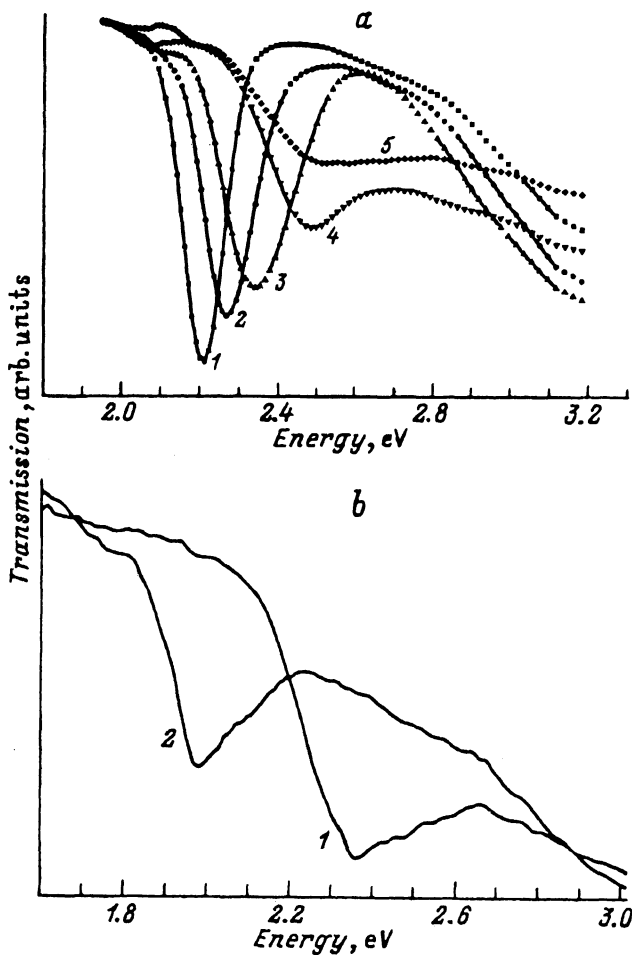


Рис. 4. а) Угловая зависимость спектра пропускания текстурированного поликристаллического опала; угол падения соответственно равен 90 (1), 83 (2), 75 (3), 60 (4) и 45° (5). б) Спектры пропускания для опала с диаметрами шаров $D = 202$ (1) и 257 nm (2).

Напротив, опалы с малой разориентацией кристаллов демонстрируют минимум в спектре пропускания (рис. 4, *a*), т.е. действуют как режекторный фильтр. Свидетельством дифракционного характера этого минимума является его угловая зависимость, аналогичная приведенной в [12]. Эта зависимость интерпретируется как изменение ширины фотонной щели для различных направлений в зоне Бриллюэна фотонного кристалла [1], а сглаживание минимума пропускания — как отсутствие щели в некоторых направлениях. С изменением диаметра шаров в упаковке этот минимум смещается по шкале энергий в соответствии с брэгговским правилом (рис. 4, *b*). Отметим, что полуширина минимума составляет 0.2–0.3 eV.

4. Фотолюминесценция

Спектры ФЛ опала с TiO_2 (модификация рутила), снятые при трех различных длинах волн лазерного излучения (зеленой 2.41 eV, голубой 2.71 eV и ультрафиолетовой 3.53 eV), представлены на рис. 5, *a*. Спектр ФЛ собственно рутила сосредоточен вблизи 3 eV сразу за краем поглощения, а анатаз дает полосу излучения с максимумом около 2.2 eV [20]. Как видно, спектры TiO_2 в опале качественно аналогичны спектрам

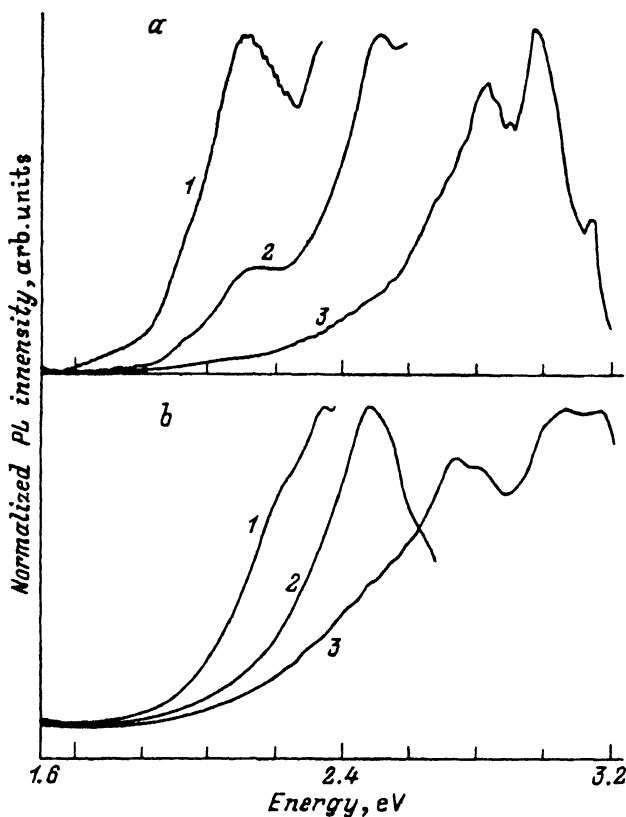


Рис. 5. Спектры ФЛ опалов с TiO_2 (*a*) и исходного опала (*b*), снятые при $T = 4.5 \text{ K}$ при различных длинах волн возбуждения.

E_{ex} (eV): 1 — 2.41, 2 — 2.71, 3 — 3.53.

ФЛ пустого опала, приведенным на рис. 5, *b*. Искусственный опал, как силикат, выращенный методом коллоидной химии, имеет весьма развитую поверхность и многочисленные дефекты связей Si-O-Si. Дефекты дают состояния в запрещенной зоне силиката ($E_g \approx 10\text{eV}$), начиная с 2eV и выше [^{23,24}], а их излучательная релаксация обуславливает яркую ФЛ при оптической накачке опала. В спектре, возбужденном голубой линией, доминирует полоса 2.51eV , а на низкочастотном спаде этой полосы видны особенности, характерные для спектра, возбужденного зеленой линией. Те же особенности можно различить в спектре ФЛ при ультрафиолетовой накачке. Видно, что максимум эмиссии следует сразу за линией возбуждения во всех случаях, что соответствует непрерывной полосе состояний дефектов в запрещенной зоне. Наличие полос в ФЛ связано скорее с неоднородным распределением плотности состояний этих дефектов по энергии, чем с дифракцией на решетке шаров. В пользу этого свидетельствуют совпадение полос ФЛ не только для опалов с различным диаметром шаров, но и для неупорядоченного опала, а также слияние этих полос с увеличением мощности накачки.

Отсутствие принципиальных отличий спектров опала и опала с рутилом может быть связано с процессом передачи энергии возбуждения, поглощенной наполнителем, дефектам матрицы, как это было показано на примере InP, синтезированного в каналах хризотил-асбеста [²⁴], или CdSe в полостях опала [¹³]. Молекулы TiCl_4 при наслаивании закрепляются на дефектах поверхности силикатных шаров опала, замещая поверхностные гидроксильные группы; это обеспечивает корреляцию в реальном пространстве. В энергетическом пространстве эти дефекты закрепляют уровень Ферми силиката вблизи середины запрещенной зоны. При контакте рутила и силиката их уровни Ферми выравниваются и образуют два конкурирующих канала релаксации энергии фотовозбуждения образца: как через наполнитель (рутил), так и через матрицу (силикат).

Для того чтобы определить влияние на спектр ФЛ слоя TiO_2 , были сняты спектры неупорядоченных опалоподобных осадков, заведомо не имеющих дифракционного вклада. Наслаивание TiO_2 было произведено тем же способом, что и в упорядоченные опалы. Видно, что спектр исходной матрицы имеет максимум 2.83eV и особенности вблизи 2.65 и 3.06eV (рис. 6). Эти же особенности присутствуют и на всех спектрах данной матрицы с наслаиванием TiO_2 . Видно, что с увеличением содержания TiO_2 интенсивность ФЛ падает в области энергий, меньших 3eV относительно полосы вблизи 3.06eV , т.е. релаксация через дефекты опала подавляется.

На рис. 7 сопоставлены спектры ФЛ неупорядоченного опала и упорядоченных опалов с различными диаметрами шаров. Видно, что спектры отличаются темпом спада с низкочастотной стороны. Поскольку материал матриц одинаков, наблюдаемое различие спектров ФЛ следует связать со структурой образца, а именно с возрастанием роли интерференции в области соизмеримости световой волны и периода структуры. Чем меньше диаметр шаров, тем круче спадает хвост полосы 2.72eV . Это совпадает с различием спектров пропускания (рис. 3, 4) с учетом коротковолнового сдвига дифракционного минимума (фотонной щели) в спектре пропускания по мере уменьшения периода решет-

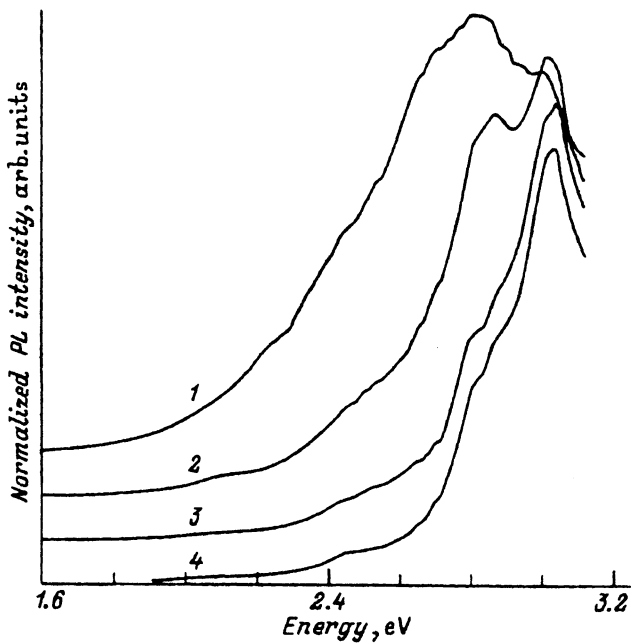


Рис. 6. Спектры ФЛ неупорядоченных опалов при $T = 4.5$ К для исходного (1) и опалов с содержанием TiO_2 0.8 (2), 2 (3) и 3.4 vol.% (4).

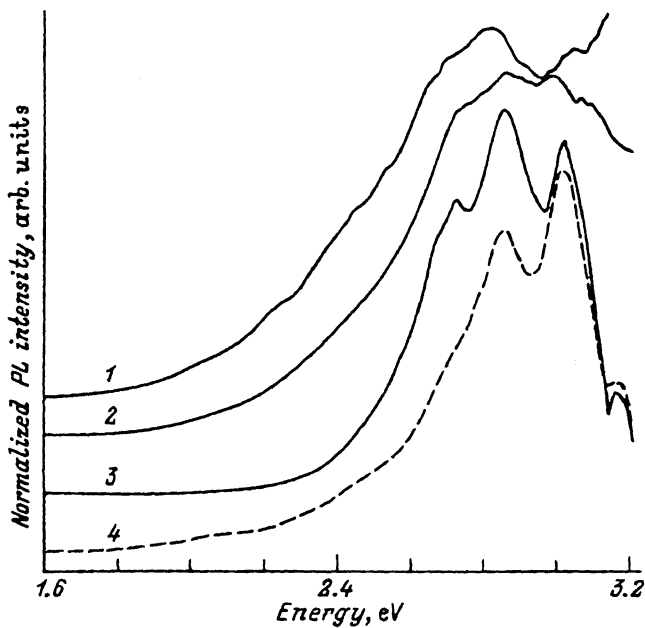


Рис. 7. Спектры ФЛ неупорядоченного опала (1), опалов с диаметрами шаров SiO_2 304 (2), 227 (3) и 180 nm с наложенным TiO_2 (4).

ки. Очевидно, что рекомбинационное излучение формируется в толще материала, поскольку коэффициент поглощения силиката опала в рассматриваемой области мал. Тогда именно слои плотнейшей упаковки формируют спектр ФЛ (взаимодействие света со структурой), в то время как диффузное рассеяние на неоднородностях составляющих опал шаров при $E > E_{\min}$ не имеет такого эффекта.

Осаждение TiO_2 преобразует спектр ФЛ упорядоченного опала таким же образом, как и в случае неупорядоченной матрицы (кривая 4 на рис. 7), относительно подавляя эмиссию в области $E < 2.9\text{eV}$. Как и в случае рис. 6, очевиден неселективный характер такого взаимодействия в рассматриваемой области. Следовательно, имеются два фактора, управляющие ФЛ образцов опал-рутил: влияние слоя TiO_2 (неселективный) и дифракционные свойства решетки опала (селективный).

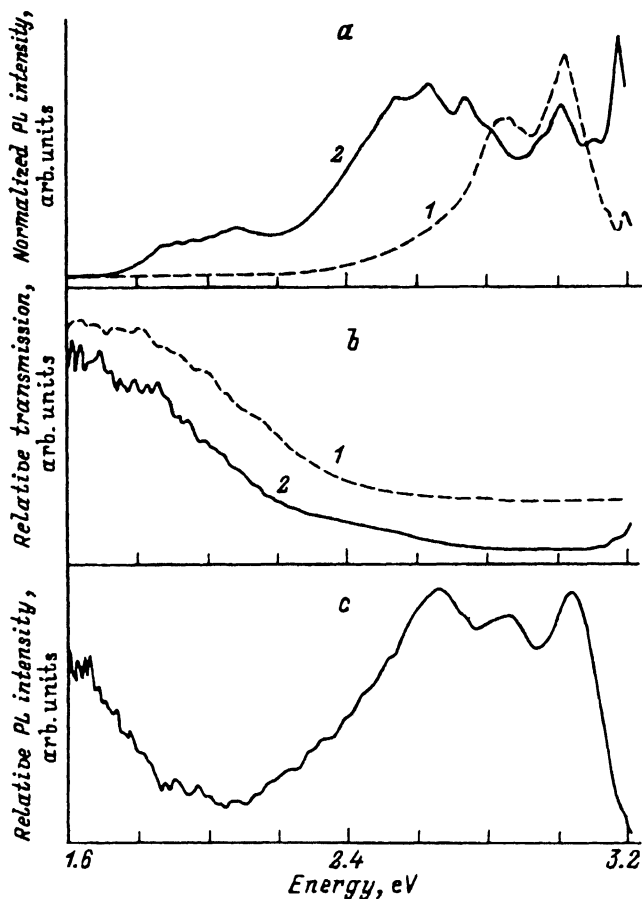


Рис. 8. а) Спектры ФЛ опала с $D = 178\text{nm}$, нормированные на максимум интенсивности с плоскости, на которую падает возбуждающее излучение (1), и с плоскости, противоположной плоскости возбуждения (2). б) Спектр пропускания опала (1) и отношение спектров ФЛ (2), показанных кривыми 2 и 1 на рис. 7. в) Относительное изменение спектров ФЛ опалов при увеличении толщины слоя TiO_2 от 1 до 2 vol.%.

Влияние пропускания решетки опала на люминесцентные свойства образца было продемонстрировано путем сравнения спектра ФЛ от поверхности, на которую падает излучение, и спектра излучения, прошедшего через толщу этого же образца (рис. 8, *a*). Их различие демонстрирует селективный характер пропускания решетки опала. Из сравнения с рис. 5, *a* видно, что спектр 2 на рис. 8, *a* содержит все те полосы, которые наблюдаются в опале с TiO_2 при различных длинах волн возбуждения. По-видимому, выравнивание относительной интенсивности полос ФЛ явилось результатом многократного переизлучения распространяющегося в решетке света. Поделив один спектр на другой, можно получить спектральную функцию, учитывающую пропускание образца (кривая 2 на рис. 8, *b*). Оказалось, что эта функция хорошо совпадает со спектром пропускания данного образца, измеренным прямым способом (кривая 1 на рис. 8, *b*).

На рис. 8, *c* показано относительное изменение спектра ФЛ при увеличении содержания TiO_2 в опале в 2 раза. Селективное подавление интенсивности ФЛ вблизи 2.05eV не может быть вызвано увеличением содержания TiO_2 , это обсуждалось выше (рис. 6, 7). Напротив, приведенный спектр хорошо согласуется со смещением кажущегося положения максимума брэгговского рассеяния на плотнейшей плоскости (111) в ГЦК-решетке с возрастанием $n_{\text{ср}}^2$ при увеличении толщины покрытия с большим показателем преломления.

Описанные в настоящей статье результаты тестирования оптических свойств свидетельствуют о дифракционном (бездиссипативном) взаимодействии излучения с твердотельной структурой в области соизмеримости периода структуры и длины волны излучения, где нет межзонных электронных переходов в среде. Подбор опалов по диаметру составляющих их шаров дает возможность перестраивать частоту образуемого опалом частотного фильтра в пределах всего оптического диапазона. Используемые опалы в силу невысокого качества их упаковки не способны полностью подавить проходящее через них излучение. Дефекты упаковки шаров, наблюдаемые при электронно-микроскопическом исследовании, приводят к незначительной глубине провала в пропускании или, более того, к его трансформации в срез пропускания. Тем не менее показано, что рассеяние на плоскостях плотнейшей упаковки видоизменяет спектр ФЛ распределенных в решетке излучателей. Если заменить широкополосную ФЛ дефектов силиката узкополосной, как предсказано в [1], например, путем синтеза подходящих полупроводниковых наноструктур, то при условии совпадения частоты среза и полосы ФЛ создаются условия сильного взаимодействия излучения со структурой без диссипации энергии. Наслаивание TiO_2 приводит к значительному изменению положения дифракционного минимума. Поскольку межплоскостное расстояние в решетке шаров опала при этом не изменяется, то сдвиг частоты среза есть следствие увеличения эффективного показателя преломления.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Международному научному фонду (грант R52300) и Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты 94-02-05031 и 96-02-17963), при поддержке которых было проведено данное исследование. Один из авторов (С.Р.) признателен также Международной сети PHANTOMS за выделение гранта на проведение совместных исследований с Университетом Глазго.

Список литературы

- [1] E. Yablonovitch. *J. Mod. Opt.* **41**, 2, 173 (1994).
- [2] R. Willams, R.S. Crandall. *Phys. Lett.* **A48**, 225 (1974).
- [3] P.N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B.J. Ackerson, J.G. Rarity, S.M. Underwood. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2753 (1989).
- [4] W.L. Vos, R. Sprik, A. Blaaderen, A. Lagendijk, G.H. Wegdam. Submitted *Appl. Phys. Lett.* In press (1995).
- [5] J. Martorell, N.M. Lawandy. *Opt. Commun.* **78**, 169 (1990).
- [6] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1993).
- [7] S. Datta, C.T. Chan, K.M. Ho, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev.* **B48**, 14936 (1993).
- [8] H. Kogelnik, C.V. Shank. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 152 (1971).
- [9] J.V. Sanders. *Nature* **204**, 4964, 1151 (1964).
- [10] J.V. Sanders. *Acta Cryst.* **A24**, 427 (1968).
- [11] V.G. Balakirev, V.N. Bogomolov, V.V. Zhuravlev, Y.A. Kumzerov, V.P. Petranovsky, S.G. Romanov, L.A. Samoilovich. *Crystallogr. Rep.* **38**, 348 (1993).
- [12] V.N. Astratov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.G. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.A. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Nuovo Cimento* **D17**, 1349 (1995).
- [13] S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.V. Tretijakov, V.Y. Butko, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, C.M. Sotomayor-Torres. *J. Cryst. Growth* **159**, 857 (1996).
- [14] S. John. *Phys. Today* **44**, 5, 32 (1991).
- [15] А.П. Иванов. *Оптика рассеивающих сред.* Наука и техника. Минск. (1969).
- [16] P.D. Focks. *Proc. Phys. Soc.* **B69**, Pt. 1, 70 (1956).
- [17] В.Б. Алесковский. *Химия твердых веществ.* Высш. шк. М. (1978).
- [18] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen. *Phys. Rev.* **154**, 522 (1967).
- [19] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. *Raman Spectrosc.* **7**, 321 (1978).
- [20] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [21] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid. *Phys. Rev.* **B52**, 7771 (1995).
- [22] J.B. Pendry. *J. Mod. Opt.* **41**, 2, 209 (1994).
- [23] E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V.M. Sulimov. *J. Non-Cryst. Sol.* **149**, 5 (1992).
- [24] S.G. Romanov, C.M. Sotomayor-Torres, H. Yates, M. Pemble, V.Y. Butko, V.V. Tretijakov. *J. Appl. Phys.* In press.