

Об уширении полос в спектрах пропускания синтетических опалов

© М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов

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

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

(Поступила в Редакцию 25 июля 2007 г.)

Методом иммерсионной спектроскопии выполнено детальное исследование спектрального положения и формы контура полосы, соответствующей фотонной зоне (111) в спектрах пропускания синтетических опалов. При изменении контраста диэлектрической проницаемости опал–заполнитель в области иммерсионного пропадаения полосы (111) обнаружено ее аномальное скачкообразное поведение. С помощью метода плоских волн проведен расчет ширины фотонной зоны (111) в L -точке зоны Бриллюэна ГЦК-решетки в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости опал–заполнитель. Экспериментально наблюдаемая ширина полосы (111) оказалась существенно больше расчетной, что может быть связано с разбросом размера и диэлектрических параметров частиц α -SiO₂, формирующих синтетические опалы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17809).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

1. Введение

За два последних десятилетия исследование фотонных кристаллов (ФК) превратилось в одну из наиболее „горячих“ тематик в физике твердого тела. ФК часто называют „полупроводниками для света“, подразумевая аналогии в физических свойствах и прикладных возможностях ФК и полупроводников. Эти аналогии во многом связаны с наличием у ФК зонной структуры, содержащей спектральные диапазоны, запрещенные для распространения электромагнитного излучения в определенных кристаллографических направлениях (так называемые стоп-зоны) либо во всех направлениях в решетке (случай полной фотонной зоны) [1,2].

Среди трехмерных ФК для видимого спектрального диапазона одним из наиболее привлекательных объектов являются самоорганизующиеся структуры, к которым относятся опалы, состоящие из субмикронных частиц α -SiO₂ [3,4], а также коллоидные кристаллы (см., например, [5]). На основе таких структур посредством заполнения пространства между сферами различными материалами, в том числе обладающими высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon_f \geq 10$, создаются так называемые инвертированные опалы [6–8], для которых теоретически было предсказано существование полной фотонной зоны [9,10]. Ширину фотонных зон (а также ширину полной фотонной зоны) определяет ряд параметров, в том числе величина контраста диэлектрической проницаемости различных компонент ФК и симметрия кристаллической решетки. Особую роль в формировании фотонных свойств играют размерные эффекты (которые ярко проявляются на тонких образцах, состоящих из нескольких десятков слоев сферических частиц [11,12]), а также различные дефекты, во многом определяющие не только ширину, но и сам факт существования фотонных зон [12–27].

В процессе самоорганизации сферические частицы стремятся образовать плотноупакованную структуру, и в первом приближении часто полагают, что такие кристаллы имеют идеальную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Однако кристаллическая решетка реальных образцов не является строго упорядоченной и содержит заметное количество различных дефектов, среди которых выделим два типа, характерных для самоорганизующихся структур и не меняющих плотную упаковку.

К первому типу мы отнесем дефекты, которые приводят к изменению симметрии кристаллической решетки ФК. Наиболее типичным примером такой неупорядоченности является хорошо известный одномерный беспорядок упаковки гексагональных слоев (111) вдоль оси [111], которая во многих случаях является осью роста ФК [14,15]. ГЦК-решетка формируется благодаря строго определенной последовательности в расположении слоев (111) вдоль оси [111] (так называемая последовательность *ABCABC* [28]), и любое нарушение этой последовательности приводит к образованию дефекта упаковки. При этом возможно появление фрагментов гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки (последовательность *ABABAB*), а также полностью неупорядоченной последовательности плотноупакованных слоев (111), произвольным образом наложенных друг на друга (например, *ACABCBA*). Влияние дефектов упаковки слоев (111) на фотонные зоны неоднократно исследовалось как экспериментально, по спектрам оптического пропускания [13–15,23] и картинам трехмерной дифракции [14,15,29], так и теоретически, путем расчета спектров пропускания [13,25] и дифракционных картин [16,29] для структур с одномерным ростовым беспорядком. Результатом этих работ является вывод о том, что дефекты упаковки приводят к уширению фотонных зон, регистрируемых как по уширению соответствующих

полос в спектрах пропускания [13–15,23,25], так и по размытию дифракционных рефлексов [16,29].

Ко второму типу беспорядка отнесем точечные дефекты и в том числе малые смещения центров сферических (или квазисферических) частиц относительно узлов идеальной ГЦК-решетки, связанные преимущественно с разбросом размера частиц, образующихся ФК. Если бы частицы, из которых состоят самоорганизующиеся ФК (в опалах это частицы $\alpha\text{-SiO}_2$), были идеально сферическими, то плотная упаковка с точечным касанием каждой из сфер с двенадцатью соседними была бы возможна лишь при условии точного равенства радиусов всех сферических частиц, образующих кристаллическую решетку. В реальной структуре опалов частицы $\alpha\text{-SiO}_2$, во-первых, обладают определенным разбросом по размеру и, во-вторых, в процессе синтеза образцов спекаются, образуя плотную упаковку частично пересекающихся сфер, сплюснутых в областях соприкосновения [30].

В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных изучению точечных дефектов и их влияния на фотонные зоны в опалах. В теоретических работах [19,20,26] анализировалась ширина фотонной зоны (111) в зависимости от постоянной по объему образца концентрации дефектов, и было установлено, что существует пороговое значение концентрации, ниже которого ширина зоны изменяется слабо, а выше которого зона быстро исчезает. Эти теоретические результаты были подтверждены экспериментально при изучении пленок опалов [17,24]. При этом влияние точечных дефектов на фотонные свойства объемных образцов опалов не исследовалось. Чтобы заполнить этот существенный пробел, в данной работе для изучения объемных образцов был использован метод иммерсионной спектроскопии [12,27,31]. Суть метода заключается в измерении последовательности оптических спектров пропускания при изменении значения диэлектрической проницаемости ϵ_f вещества, заполняющего пустоты между сферическими частицами $\alpha\text{-SiO}_2$. Ранее [12,27,31] методом иммерсионной спектроскопии исследовался эффект пропадающей полосы (111), связанной с дифракцией света на системе ростовых плоскостей (111), т.е. с фотонной зоной (111). Эффект пропадающей полосы (111) в спектрах пропускания опалов наблюдался в определенном диапазоне значений ϵ_f , когда становятся близки диэлектрические проницаемости заполнителя и частиц $\alpha\text{-SiO}_2$. Это явление будем называть эффектом „иммерсионного исчезновения“ полосы (111) и для краткости будем использовать термины „иммерсия“ полосы (111) и соответственно „иммерсия“ фотонной зоны (111). Использование метода иммерсионной спектроскопии позволило обнаружить [31], что полосы (hkl), соответствующие разным системам кристаллографических плоскостей (hkl) ГЦК-решетки опалов, пропадают при различных значениях $\epsilon_f^0(hkl)$. Этот эффект связан с неоднородной внутренней структурой сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ [31], которые состоят из более мелких частиц аморфного кварца, заключенных в плотную оболочку.

В настоящей работе проведено подробное исследование достаточно узкой области иммерсионного исчезновения полосы (111) и обнаружен ряд новых эффектов, которые мы связываем как с разбросом частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ по размеру, так и с неоднородностью распределения диэлектрической проницаемости внутри самой частицы. Статья организована следующим образом. В разделе 2 описаны образцы опала, исследованные в настоящей работе, и методики проведения эксперимента. В разделе 3 представлены результаты экспериментального исследования полосы (111) в спектрах пропускания опалов в зависимости от величины диэлектрического контраста опал–заполнитель. Раздел 4 посвящен результатам расчетов фотонной зонной структуры опала методом плоских волн. Объяснение экспериментально наблюдавшейся зависимости спектрального положения полосы (111) от величины контраста диэлектрической проницаемости опал–заполнитель приводится в разделе 5, а анализ уширения этой полосы выполнен в разделе 6. Основные выводы работы сформулированы в разделе 7.

2. Образцы опалов и методика эксперимента

Структура синтетических опалов в настоящее время достаточно хорошо изучена благодаря целому ряду исследований, выполненных с использованием AFM-, TEM- и SEM-методик [23,31–33], а также оптических экспериментов [14,15,29,34]. Из этих работ, в частности, следует, что в опалах наиболее упорядоченными являются плотноупакованные гексагональные ростовые слои (111). Последовательное наложение этих слоев друг на друга вдоль ростовой оси [111] формирует упорядоченные (ГЦК или ГПУ) либо неупорядоченные структуры (например, двойникованную ГЦК-решетку [14,15,29,34]). Гексагональный плотноупакованный слой (111) состоит из субмикронных частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, имеющих форму, близкую к сферической. При этом в образцах синтетических опалов каждая частица $\alpha\text{-SiO}_2$, как правило, спечена с двенадцатью соседними: с шестью частицами из того же ростового слоя и с шестью частицами из соседних ростовых слоев (111) — с тремя из „нижнего“ слоя (111) и с тремя из „верхнего“ слоя (111). Для объемных образцов синтетических опалов характерен разброс по размерам частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, как правило не превышающий 5% [23,35,36]. Важно отметить, что сами сферические частицы характеризуются существенно неоднородным распределением диэлектрической проницаемости, причем плотность возрастает в приповерхностной области опаловых сфер [31].

Подробная характеристика образцов опалов с помощью оптических и различных микроскопических методик, проведенная в наших предыдущих работах [34,36–38], позволила выделить объемные образцы

опалов высокой степени совершенства, которые и были использованы в настоящей работе. Далее приводятся результаты, полученные при исследовании образца опала толщиной 0.6 mm (вдоль ростовой оси [111]) с размером ростовой плоскости (111) 7.2×3.0 mm и диаметром сферических a -SiO₂ частиц $D = 315 \pm 15$ nm [38].

Спектры пропускания опалов исследовались на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-650. Площадь поперечного сечения светового пучка на образце не превышала 2 mm². Образец был ориентирован таким образом, что световой пучок проходил через него вдоль ростовой оси [111] (методика ориентации подробно описана в работе [34]). Такая геометрия опыта позволяет исключить влияние одномерного ростового межслоевого беспорядка на фотонную зону (111) (см. раздел 4).

Основу экспериментальной методики составила иммерсионная спектроскопия, т.е. исследование фотонных зон в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости компонент ФК. В нашем случае этими компонентами являются опаловая „матрица“, образованная спеченными частицами a -SiO₂, и жидкость, заполняющая свободное пространство между этими частицами. Для проведения иммерсионных экспериментов образец опала помещался в центр сосуда с плоскопараллельными кварцевыми окнами, заполненного жидкостью, которая являлась одновременно и заполнителем опала, и средой, окружающей образец. Высокоточные измерения диэлектрической проницаемости жидкости-заполнителя проводились с помощью рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала $7.5 \cdot 10^{-4}$. В экспериментах использовались две жидкости — дистиллированная вода ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 1.777$) и особо чистый пропиленгликоль ($\epsilon_{pg} = 2.053$), а также их смесь, что позволяло варьировать диэлектрическую постоянную заполнителя в диапазоне $1.777 \leq \epsilon_f \leq 2.053$. Шаг изменения коэффициента преломления составлял значение $\Delta\sqrt{\epsilon_f} = 0.005$, а в области исчезновения фотонной зоны (111) — $\Delta\sqrt{\epsilon_f} = 0.0025$. Отметим, что в ходе экспериментов была установлена существенно нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости смеси ϵ_f (а также коэффициента преломления $\sqrt{\epsilon_f}$) от относительной концентрации исходных компонент (воды и пропиленгликоля).

3. Экспериментальные результаты

В настоящей работе экспериментально исследовались спектры пропускания синтетического опала при нормальном падении светового пучка на систему ростовых плоскостей (111), т.е. вдоль оси [111]. Эта геометрия распространения света соответствует направлению $\Gamma \rightarrow L$ в зоне Бриллюэна ГЦК-решетки синтетических опалов. На рис. 1 представлена область спектров в диапазоне 685–750 nm, содержащая единственную полосу

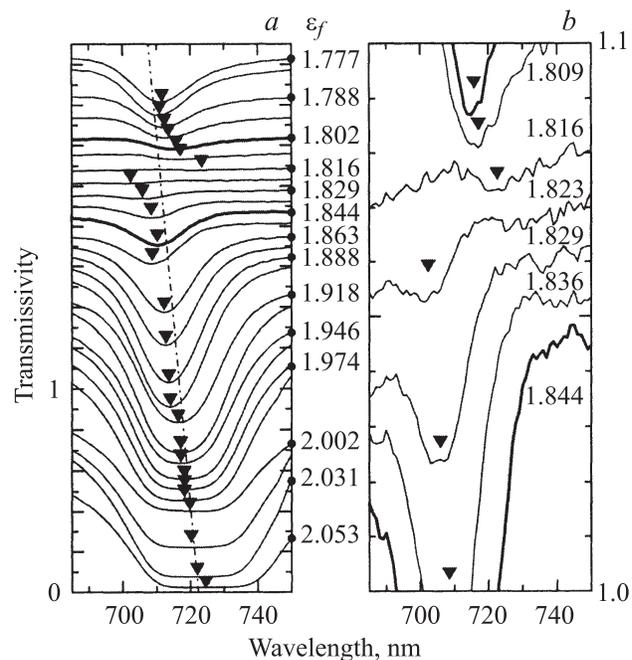


Рис. 1. Иммерсионная зависимость спектров пропускания опалов в области фотонной зоны (111) в геометрии рассеяния $\Gamma \rightarrow L$. *a* — спектры, соответствующие всему экспериментально исследованному диапазону диэлектрической проницаемости заполнителя $1.777 \leq \epsilon_f \leq 2.053$. Значения ϵ_f указаны справа от рисунка для выборочных спектров, выделенных кружками. Штрихпунктирная линия — зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$, рассчитанная методом плоских волн. *b* — спектры, соответствующие диапазону диэлектрической проницаемости заполнителя $1.802 \leq \epsilon_f \leq 1.844$. Граничные спектры выделены жирными линиями на обеих панелях. Значения ϵ_f приведены около каждого из спектров. На панелях *a* и *b* спектры приведены в разные масштабы и смещены по вертикальной оси на произвольные величины, позволяющие наглядно проследить изменение полосы (111) в зависимости от ϵ_f .

„непропускания“, связанную с брэгговским отражением света на плоскостях (111), т.е. с фотонной зоной (111). Эта полоса наблюдалась и изучалась практически во всех работах, посвященных исследованию фотонных зон в опалах [3,4,11–15,17,18,21,23,24,27,30,31,34–38], и ее однозначная интерпретация определяется тем, что соответствующая ей брэгговская длина волны $\lambda_{(111)}$ является максимальной в спектре фотонных зон, принадлежащих ГЦК-решетке. Отметим, что в ФК электромагнитное возбуждение описывается с помощью блоховских волн, для которых однозначно определена частота, но не длина волны. Поэтому здесь и далее под длиной волны следует понимать значение, соответствующее распространению волн в вакууме с той же частотой.

Представленная на рис. 1, *a* серия спектров демонстрирует иммерсионную зависимость полосы (111), т.е. ее изменение в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя в диапазоне $1.777 \leq \epsilon_f \leq 2.053$. На рис. 1, *b* в сильно увеличенном масштабе приве-

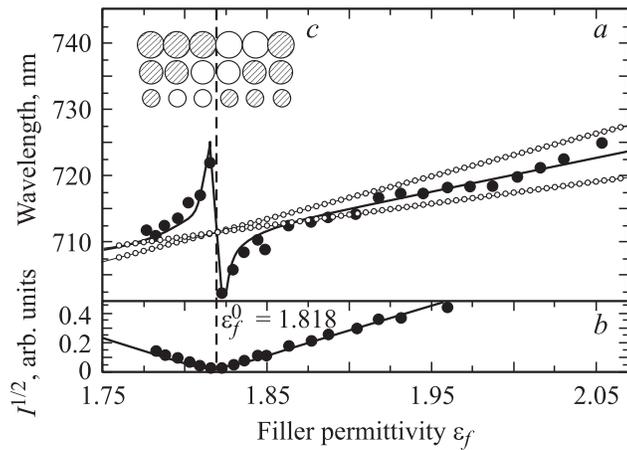


Рис. 2. *a)* Иммерсионная зависимость положения полосы (111) в спектрах пропускания опалов $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$ (большие темные кружки). Маленькими светлыми кружками представлены результаты расчета ширины фотонной зоны $\Lambda_{(111)}$ методом плоских волн. Вертикальная штриховая линия соответствует значению $\epsilon_f^0 = 1.818$. *b)* Зависимость корня из интенсивности полосы (111) от диэлектрической проницаемости заполнителя ϵ_f (темные кружки). Прямые линии — результат аппроксимации экспериментальных точек линейной зависимостью. *c)* Схема, поясняющая аномальную зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$. Заштрихованные кружки изображают неиммерсированные, а светлые кружки — иммерсированные частицы $a\text{-SiO}_2$.

дены спектры пропускания в области иммерсионного исчезновения, т.е. пропадания полосы (111). Результаты обработки спектров пропускания представлены на рис. 2. На рис. 2, *a* приведена экспериментальная зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$, причем значения $\lambda_{(111)}$ (отмеченные треугольниками на рис. 1) определялись по положению максимума полосы в спектре коэффициента экстинкции $\chi(\lambda) = -\ln T(\lambda)/d$, где $T(\lambda)$ — коэффициент пропускания, а d — толщина образца. На рис. 2, *b* показана зависимость интенсивности полосы (111) от диэлектрической проницаемости заполнителя ϵ_f . Под интенсивностью полосы будем понимать интенсивность пика в спектре экстинкции, учитывая, что амплитуда волны с частотой, попадающей в запрещенную зону, убывает экспоненциально с увеличением расстояния при распространении в фотонном кристалле (см., например, [12]). Отметим, что в рассматриваемой геометрии распространения света $\Gamma \rightarrow L$ разделение полосы (111) и фоновой составляющей в спектре экстинкции не вызывает трудностей в силу фактического отсутствия спектральной зависимости фоновой составляющей в широком диапазоне длин волн.

Важной задачей является определение значения диэлектрической проницаемости ϵ_f^0 , при котором интенсивность полосы (111) в спектре пропускания теоретически должна обращаться в нуль. Оказалось, что в окрестности иммерсионного исчезновения зоны (111) интенсивность соответствующей спектральной полосы

демонстрирует параболическую зависимость в шкале ϵ_f . Отметим, что в работе [5] была установлена аналогичная зависимость интенсивности от коэффициента преломления $\sqrt{\epsilon_f}$. При этом в интересующем диапазоне $\epsilon_f = 1.7\text{--}2.1$ коэффициент преломления хорошо аппроксимируется линейной функцией диэлектрической проницаемости. Поэтому наши данные и результаты работы [5] не противоречат друг другу. Наличие линейной зависимости корня из интенсивности от $|\epsilon_f - \epsilon_f^0|$ позволило с высокой точностью определить значение диэлектрической проницаемости заполнителя, при котором происходит иммерсия полосы (111): $\epsilon_f^0 = 1.818$.

Рассмотрим подробно зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$, представленную на рис. 2, *a*. При заполнении образца пропиленгликолем ($\epsilon_f = 2.053$) середина интенсивной полосы (111) соответствует значению ~ 725 nm. С уменьшением ϵ_f (заполнение образца смесью пропиленгликоля и воды) полоса (111) начинает уменьшаться по интенсивности, незначительно сужаться и плавно смещаться в коротковолновую область, следуя закону Брэгга для случая нормального падения света на систему отражающих плоскостей

$$\lambda_{(111)} = 2d_{111}\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

где d_{111} — расстояние между соседними плоскостями (111), $\epsilon_{\text{eff}}^{-1} = 0.74\tilde{\epsilon}_{sp}^{-1} + 0.26\epsilon_f^{-1}$ — эффективное значение диэлектрической постоянной для идеальной ГЦК-структуры опал-заполнитель с точечным касанием плотноупакованных сфер $a\text{-SiO}_2$, имеющих диэлектрическую проницаемость $\tilde{\epsilon}_{sp}$. Однако при приближении к области иммерсии (начиная приблизительно с величины $\epsilon_f \approx 1.86$) зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$ существенно отклоняется от закона (1). Полоса (111), продолжая уменьшаться по интенсивности, резко смещается в коротковолновую область и при $\epsilon_f = 1.823$ наблюдается на длине волны ~ 702 nm. Спектр пропускания, соответствующий следующему заполнителю, использованному в эксперименте, с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_f = 1.816$ (всего на 0.007 меньшей, чем у предыдущего заполнителя) содержит полосу (111), которая „перескочила“ примерно на 20 nm в длинноволновую сторону и наблюдается теперь на длине волны ~ 725 nm. При дальнейшем уменьшении ϵ_f (т.е. при удалении от точки иммерсии $\epsilon_f^0 = 1.818$) полоса (111), увеличиваясь по интенсивности, резко смещается в коротковолновую область и при $\epsilon_f = 1.777$ (заполнитель — вода) практически выходит на исходную, близкую к линейной, зависимость, которая описывается уравнением (1). Таким образом, в области иммерсии $\epsilon_f \sim \epsilon_f^0$, которую можно охарактеризовать диапазоном $\Delta\epsilon_f \approx 0.1$ (1.78–1.86), полоса (111) демонстрирует аномальную (по сравнению с законом Брэгга (1)) зависимость $\lambda_{(111)}(\epsilon_f)$ со скачком $\delta\lambda_{(111)} \approx 20$ nm.

4. Расчет фотонной зонной структуры синтетических опалов

Для объяснения описанных выше эффектов следует проанализировать структуру экспериментально наблюдавшихся полос, сопоставив, в частности, ширину полосы (111) в спектре пропускания с теоретическим значением, которое можно рассчитать для идеальной плотноупакованной ГЦК-структуры с точечным касанием сфер α -SiO₂. Для уверенной интерпретации следует рассмотреть несколько моделей самих сфер, а именно однородные сферы с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_s = \text{const}$ и случай сферически-симметричной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_s(r)$, который рассматривался ранее в работе [31].

Закон Брэгга (1) позволяет с достаточно высокой точностью предсказывать положение центра запрещенной фотонной зоны $\lambda_{(111)}$ в случае ФК с малым контрастом диэлектрической проницаемости [37]. Однако для анализа ширины запрещенных фотонных зон $\Lambda_{(111)}$ приходится использовать численные методы. В настоящей работе расчеты фотонной зонной структуры опалов с учетом неоднородности сфер α -SiO₂ были выполнены с использованием хорошо известного метода разложения собственных электромагнитных состояний по базису плоских волн [9,10,39–41].

В настоящей работе расчет фотонной зонной структуры выполнялся разложением по $N = 4096$ ($16 \times 16 \times 16$) плоским волнам. Следуя работе [40], каждый из 4096 элементов основного разбиения примитивной ячейки ГЦК-решетки мы дополнительно разбивали на 125 ($5 \times 5 \times 5$) субэлементов, для каждого из которых определялось значение $\epsilon(r)$. Окончательный набор из 4096 значений диэлектрической проницаемости был получен в результате усреднения ϵ_r по 125 субэлементам. Дополнительное разбиение позволяет определить параметры запрещенной фотонной зоны в модели опалов, обладающих относительно сложным диэлектрическим профилем сфер $\epsilon_s(r)$. Отметим, что запрещенную зону (111) определяют первые четыре дисперсионные ветви, попарно вырожденные по поляризации из-за симметрии C_3 оси $\Gamma \rightarrow L$.

Мы рассчитали фотонную зонную структуру для трех моделей опалов: 1) двухкомпонентная структура с однородными сферами; 2) трехкомпонентная структура с однородным ядром в тонкой оболочке; 3) модель неоднородного профиля сфер $\epsilon_s(r)$ [31]. В каждой из этих моделей диэлектрический профиль был выбран так, чтобы зона (111) исчезала при $\epsilon_f^0 = 1.818$.

Оказалось, что спектральное положение зоны $\lambda_{(111)}$ чувствительно к выбору модели профиля $\epsilon_s(r)$: двухкомпонентная модель 1) при сравнении с данными эксперимента дает диаметр сфер $D = 324$ nm [34]; многокомпонентные модели 2) и 3) дают значение $D = 317$ nm, что лучше соотносится с данными работы [38] $D = 315 \pm 15$ nm.

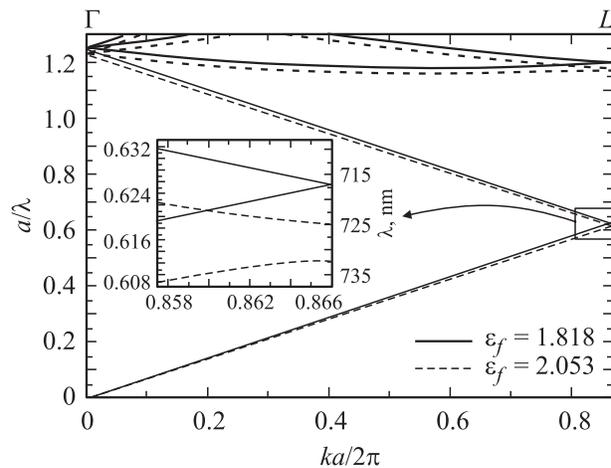


Рис. 3. Расчет дисперсии фотонных состояний для направления $\Gamma \rightarrow L$ зоны Бриллюэна ГЦК-решетки. Расчет выполнен для структуры, состоящей из сфер с диаметром $D = 317$ nm, имеющих оболочку $W = 10.86$ nm, с диэлектрическими проницаемостями ядра $\epsilon_n = 1.85$ и оболочки $\epsilon_c = 2.13$ для значений однородного заполнителя $\epsilon_f = 1.818$ (сплошные линии) и $\epsilon_f = 2.053$ (штриховые линии). a — постоянная ГЦК-решетки, λ — длина волны в вакууме, k — модуль квазиволнового вектора. На вставке — область, примыкающая к границе зоны Бриллюэна (L -точка) и соответствующая по энергии фотонной зоне (111).

Что касается ширины запрещенной зоны $\Lambda_{(111)}$, то она слабо зависит от выбора модели профиля $\epsilon_s(r)$, согласно расчетам зонной структуры опала, заполненного пропиленгликолем, когда уже достаточно большая величина $\Lambda_{(111)}$ может быть определена с хорошей точностью. Модель 2) (ядро в оболочке) допускает определенную свободу в выборе параметров, благодаря чему для первых четырех ветвей фотонной зонной структуры можно добиться совпадения с расчетами в модели 3). Это обстоятельство указывает на относительный произвол в выборе диэлектрического профиля $\epsilon_s(r)$. Модель 2) обладает важным преимуществом — возможностью аналитического исследования условий иммерсионного исчезновения зон, поэтому далее будем рассматривать именно ее.

На рис. 3 представлены результаты расчета методом плоских волн дисперсии собственных электромагнитных состояний по направлению $\Gamma \rightarrow L$ зоны Бриллюэна ГЦК-решетки трехкомпонентного опала. Обсудим первые четыре низкочастотные дисперсионные ветви. Из-за вырождения по поляризации четыре дисперсионные ветви на рисунке отображаются лишь двумя кривыми (две сплошные для $\epsilon_f^0 = 1.818$ и две пунктирные для пропиленгликоля $\epsilon_f = 2.053$). При заполнении опала пропиленгликолем существует область длин волн $\Lambda_{(111)}$ между ~ 725 и ~ 732 nm, в которой фотонные состояния отсутствуют — это и есть запрещенная зона (111). Слабо зависящая от выбора модели сферы $\epsilon_s(r)$ ширина зоны (111) при заполнении опала пропиленгликолем

составляет $\Lambda_{(111)} \approx 7$ nm, что существенно меньше экспериментально наблюдаемой ширины области непропускания ~ 25 nm (рис. 1). В случае заполнения жидкостью с $\varepsilon_f^0 = 1.818$ все четыре ветви пересекаются в точке L на границе зоны Бриллюэна (на длине волны ~ 717 nm), т. е. наблюдается иммерсионное исчезновение зоны (111).

Результаты расчета положения $\lambda_{(111)}$ и ширины $\Lambda_{(111)}$ зоны (111) в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f для всего экспериментально исследованного диапазона приведены на рис. 2, а. Видно, что 1) расчетная ширина запрещенной зоны $\Lambda_{(111)}$ пропорциональна величине $|\varepsilon_f - \varepsilon_f^0|$ и обращается в нуль при условии иммерсионного исчезновения зоны $\varepsilon_f = \varepsilon_f^0$; 2) для идеальной ГЦК-структуры с точечным касанием сферических частиц зависимость центра зоны $\lambda_{(111)}$ подчиняется закону Брэгга (1) (таким образом, аномальная зависимость $\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$ в области иммерсии зоны (111) ($\varepsilon_f \approx \varepsilon_f^0$) не наблюдается).

Несмотря на высокую точность, результаты приведенных выше расчетов обладают одним существенным недостатком — численные методы фактически исключают проведение аналитического рассмотрения. При условии умеренного диэлектрического контраста в силу резонансной связи коэффициентов Фурье [42] для описания зоны (111) в направлении $\Gamma \rightarrow L$ можно ограничиться матрицей 2×2 , определяющей собственные частоты и Фурье-компоненты соответствующих состояний магнитного вектора электромагнитного поля

$$\mathbf{M}_{\Gamma \rightarrow L} = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_0 k^2 & \tilde{\varepsilon}_{-G} k(G+k) \\ \tilde{\varepsilon}_G k(G+k) & \tilde{\varepsilon}_0 (G+k)^2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где вектор обратной решетки $\mathbf{G} = \mathbf{G}_{(111)}$, \mathbf{k} — квазиволновой вектор, $\tilde{\varepsilon}_G$ — Фурье-компоненты обратной диэлектрической проницаемости, соответствующая вектору \mathbf{G} . Анализируя собственные числа ω^2/c^2 матрицы $\mathbf{M}_{\Gamma \rightarrow L}$ на границе зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = -\mathbf{G}/2$), можно сделать следующие выводы.

1) Положение центра запрещенной зоны (111) выражается через закон Брэгга (1) с эффективной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{eff}} = \tilde{\varepsilon}_0$, т. е. $\varepsilon_{\text{eff}}^{-1} = \frac{1}{V_{VZ}} \int d\mathbf{r} \varepsilon^{-1}(\mathbf{r})$, где V_{VZ} — объем ячейки Вигнера–Зейтца. Заметим, что сугубо теоретический вопрос о том, прямое или обратное значение диэлектрической проницаемости следует усреднять, выходит за рамки настоящей работы.

2) Вырождение всех четырех ветвей собственных состояний, т. е. иммерсия зоны (111), возникает при условии $\tilde{\varepsilon}_G = 0$. Далее используем это условие для аналитического исследования трехкомпонентной модели опала–ядро с оболочкой в заполнителе.

Теперь можно обосновать наш выбор направления $\Gamma \rightarrow L$ в качестве основной геометрии распространения света для проведения экспериментов. В матрицу (2)

входят лишь Фурье-компоненты, соответствующие векторам обратной решетки, которые перпендикулярны системе ростовых плоскостей (111). Поэтому они не зависят от поворота на 60° , что соответствует преобразованию одной из решеток двойника (ABCABC) в другую (CBACBA) [34]. Следовательно, решение для обеих ГЦК-решеток будут совпадать, так что геометрия распространения света $\Gamma \rightarrow L$ позволяет исключить эффекты, связанные с одномерной неупорядоченностью структуры опала вдоль оси роста [111].

5. Аномальная иммерсионная зависимость $\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$: анализ на основе трехкомпонентной модели опала

Аномальную иммерсионную зависимость $\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$ положения полосы (111) в спектрах пропускания опалов можно объяснить, если детально проанализировать экспериментальные данные в рамках модели многокомпонентной структуры опалов [31]. В рамках этой модели можно, во-первых, учесть неоднородное строение образующих опалы сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ [31] и, во-вторых, проанализировать условие иммерсии различных $\{hkl\}$ фотонных зон, в том числе условие иммерсии экспериментально исследованной нами зоны (111). Следуя работе [31], рассмотрим кристаллическую решетку опалов в приближении ГЦК-структуры, образованной непересекающимися сферами со сферически-симметричным распределением диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$. Сферы окружены однородным заполнителем с диэлектрической проницаемостью ε_f . Распределение обратной диэлектрической проницаемости такой структуры относительно центра ячейки Вигнера–Зейтца задается в виде

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_s - r), \quad (3)$$

где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда, определяемая условием $\Theta(x) = 1$ при $x \geq 0$ и $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$. Приведенный радиус сфер $r_s = R_s/D = 0.5$ нормируется на расстояние между центрами двух соседних сфер, которое соответствует их диаметру D в модели ГЦК-структуры опала с точечным касанием непересекающихся сфер $\alpha\text{-SiO}_2$.

Как известно, сферы $\alpha\text{-SiO}_2$, имеющие в опалах размеры $D \approx 200\text{--}1000$ nm, не являются однородными и в свою очередь состоят из более мелких частиц с характерными размерами $\sim 10\text{--}20$ nm [33,43,44]. При формировании объемного образца опала в процессе отжига происходит уплотнение его поверхности, которая, согласно данным SEM-микроскопии [31], становится гладкой и более плотной, чем пористое ядро сферы. В настоящей работе мы рассмотрим простейшую модель неоднородной сферы $\alpha\text{-SiO}_2$, предположив, что

она состоит из однородного ядра, покрытого однородной оболочкой (рис. 4, *a*). Ядро имеет приведенный радиус $r_n = R_n/D \leq 0.5$ и диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_n = 1.85$, которая меньше, чем диэлектрическая проницаемость аморфного кварца $\varepsilon_{a\text{-SiO}_2} = 2.13$. Оболочка имеет внешний радиус $r_c = R_c/D = 0.5$ (точечное касание сфер) и диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_c = 2.13$, соответствующую диэлектрической проницаемости аморфного кварца. Такая модель трехкомпонентной ГЦК-структуры (роль третьей компоненты выполняет однородный наполнитель с диэлектрической проницаемостью ε_f) позволяет изучить иммерсионные зависимости ε_f^0 от параметров структуры опала. При этом обратная диэлектрическая проницаемость (3) трехкомпонентной структуры принимает вид

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \Theta(r_n - r) + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_c - r). \quad (4)$$

Как было установлено в предыдущем разделе, условие иммерсионного исчезновения зоны (111) связано с обращением в нуль Фурье-компоненты обратной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_{(111)} = 0$. В работе [31] проводился анализ этого условия в общем случае для зон с индексами (hkl) . Было показано, что для ГЦК-структуры, состоящей из сферически-симметричных рассеивателей с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_s(r)$, условие иммерсии $\{hkl\}$ фотонных зон задается уравнением

$$\varepsilon_f^0 = \frac{\frac{1}{G_{hkl}^2} [\sin(G_{hkl}r_s) - G_{hkl} \cos(G_{hkl}r_s)]}{\int_0^{r_s} \frac{r}{\varepsilon_s(r)} \sin(G_{hkl}r) dr}, \quad (5)$$

где ε_f^0 — величина диэлектрической проницаемости наполнителя, при которой иммерсируется фотонная зона, определяемая дифракцией света на системе плоскостей (hkl) с вектором обратной решетки $G_{hkl} = \pi \sqrt{2(h^2 + k^2 + l^2)} D^{-1}$. В настоящей работе нас интересует фотонная зона (111), соответствующая ростовой системе плоскостей $G_{111} = 7.695$ (здесь и далее для краткости будем опускать множитель D^{-1}). Подставляя выражение (4) в формулу (5), получаем

$$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{\sin(G_{111}r_n) - G_{111}r_n \cos(G_{111}r_n)}{\sin(G_{111}r_c) - G_{111}r_c \cos(G_{111}r_c)} \quad (6)$$

Чтобы использовать выражения (3)–(6) для аналитического исследования наблюдавшихся эффектов, сделаем два предположения. Первое будет основываться на хорошо известных из литературы данных, свидетельствующих о существовании некоторого разброса в

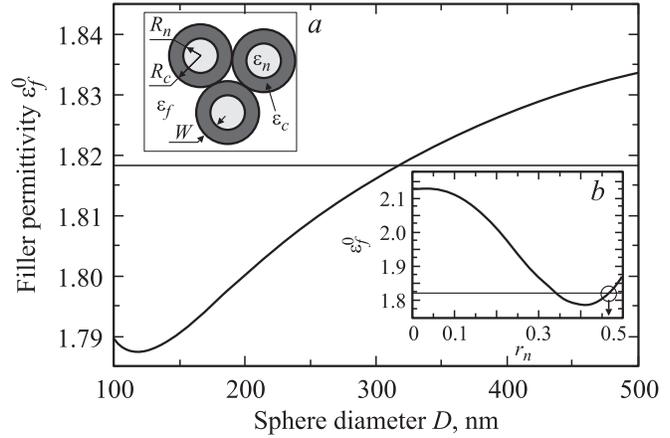


Рис. 4. Расчетная зависимость иммерсирующей диэлектрической проницаемости наполнителя ε_f^0 от диаметра $a\text{-SiO}_2$ -сфер D . На вставке *a* — схематическое изображение элемента модельной ГЦК-структуры опалов (трех сфер, состоящих из однородного ядра радиуса R_n с диэлектрической проницаемостью ε_n и однородной оболочки толщиной W с диэлектрической проницаемостью ε_c). На вставке *b* показана расчетная зависимость ε_f^0 от r_n . На основном рисунке и на вставке *b* горизонтальная прямая соответствует экспериментально определенному значению $\varepsilon_f^0 = 1.818$.

диаметрах сфер $a\text{-SiO}_2$, образующих опалы [23,35,36]. Собственно предположение будет состоять в том, что в силу незначительной дисперсии распределения сфер по диаметру D мы можем использовать приближенные ГЦК-решетки и соответственно выражения (3)–(6). Второе предположение состоит в том, что мы будем считать постоянной толщину плотной оболочки сфер W , так как толщина оболочки определяется в основном технологией обработки образца как целого после процесса седиментации (в частности, параметрами отжига образцов). Таким образом, будем считать, что различные по диаметру D сферы отличаются только размерами ядер, т.е. величиной r_n ($r_n + w = 0.5$). Соответственно меняется средняя диэлектрическая проницаемость сферы $\tilde{\varepsilon}_{sp}$. В описанной модели, полагая фиксированными параметры структуры $G_{111} = 7.695$, $\varepsilon_n = 1.85$, $\varepsilon_c = 2.13$ и $r_c = 0.5$, из формулы (6) мы можем определить зависимость ε_f^0 от радиуса ядра r_n (представлена на рис. 4, *b*) и затем, воспользовавшись соотношением $r_n + w = 0.5$ (где $w = W/D$ — приведенная толщина оболочки), определить зависимость ε_f^0 от диаметра сферы D (рис. 4).

Вначале проанализируем зависимость ε_f^0 от радиуса ядра r_n (рис. 4, *b*). Обратим внимание на два крайних случая, когда структура из трехкомпонентной превращается в двухкомпонентную. Во-первых, при $r_n = r_c = 0.5$ сфера состоит из одного ядра ($w = 0$), поэтому иммерсия происходит при $\varepsilon_f^0 = \varepsilon_n = 1.85$. Во-вторых, при $r_n = 0$ ядро отсутствует, сфера состоит из одной оболочки, поэтому $\varepsilon_f^0 = \varepsilon_c = 2.13$. Однако для нас основной интерес представляет близкая к реальной структуре сфер $a\text{-SiO}_2$ [31] трехкомпонентная модель с относительно тон-

кой оболочкой, т.е. область $0.4 < r_n < 0.5$. Из рис. 4, *b* следует, что в этом диапазоне при уменьшении r_n величина ε_f^0 уменьшается от 1.85 до ~ 1.77 . Важно подчеркнуть, что эта область ε_f^0 , полученная из расчета, включает в себя экспериментально измеренное значение $\varepsilon_f^0 = 1.818$, что в частности, подтверждает справедливость нашей модели. На основании полученной расчетной зависимости и величины $\varepsilon_f^0 = 1.818$ можно найти значения приведенных радиуса ядра $r_n = 0.4657$ и толщины оболочки $w = 0.0343$ (отмечено стрелкой на рис. 4, *b*). При $D = 317$ nm толщина оболочки составит $W \approx 11$ nm. Заметим, что вторая точка пересечения расчетной зависимости ε_f^0 с экспериментальным значением 1.818 определяет структуру сферы с очень толстой оболочкой, что не соответствует данным ТЕМ, представленным в работе [31].

Теперь перейдем к анализу зависимости ε_f^0 от диаметра сферы D (рис. 4), которая была получена на основании рассмотренной выше зависимости ε_f^0 от r_n . Этот анализ проведем при фиксированной толщине оболочки $W \approx 11$ nm. Из рисунка видно, что в интересующем нас диапазоне (200–400 nm) уменьшение диаметра сфер D приводит к уменьшению величины иммерсирующей диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f^0 . Основываясь на этом результате, можно качественно объяснить эффект аномальной иммерсионной зависимости $\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$, обсуждавшийся выше и представленный на рис. 2, уширением линии, связанным с изменением диаметра частиц. Отметим: в наших предыдущих работах [13,34] было установлено, что брэгговская длина волны отличается для тонких пластинок, выпиленных вдоль ростовых плоскостей из толстого образца, что указывает на систематическое изменение параметров сфер α -SiO₂ вдоль оси роста образца [111].

На рис. 2, *c* схематически представлена структура опала, состоящая из сфер трех различных диаметров — большого (верхний слой), среднего (средний слой) и малого диаметра (нижний слой). При $\varepsilon_f > 1.86$ все три слоя сфер не являются иммерсированными, что схематически показано штриховой: кружки всех трех размеров заштрихованы в крайнем правом столбце. Соответственно полоса (111) в спектре пропускания определяется отражением на всех слоях, она широкая и центрирована на среднюю величину, которая, например, при $\varepsilon_f = 1.87$ составляет $\lambda_{(111)} \approx 713$ nm. При уменьшении ε_f первыми, согласно рис. 4, начинают иммерсироваться сферы большого диаметра. На рис. 2, *c* это схематически отражено „просветлением“ верхнего круга с наибольшим диаметром при $\varepsilon_f \approx 1.84$. В спектре это выразится в пропадании длинноволнового крыла полосы (111) и смещении ее центра в коротковолновую сторону (рис. 1, 2). При дальнейшем уменьшении ε_f иммерсируются сферы среднего диаметра, что отражено на рис. 2, *c* „просветлением“ среднего круга при $\varepsilon_f \approx 1.825$. При этом сферы с большими размерами все еще продолжают оставаться иммерсированными.

В спектре пропадает не только длинноволновое крыло, но и средняя часть полосы, которая смещается в крайнее коротковолновое положение, определяемое отражением на слое с самыми малыми сферами, $\lambda_{(111)} \approx 702$ nm. Далее, при $\varepsilon_f < \varepsilon_f^0 = 1.816$, большие сферы выходят из режима иммерсии, что отражено на рис. 2, *c* их штриховкой, средние сферы все еще иммерсированы, а малые становятся иммерсированными. Соответственно в спектре пропускания пропадает теперь уже коротковолновое крыло, зато появляется связанная с большими сферами длинноволновая полоса в области $\lambda_{(111)} \approx 725$ nm, что и приводит к эффекту „скачка“ полосы (111) примерно на $\delta\lambda_{(111)} \approx 20$ nm при изменении диэлектрической проницаемости заполнителя всего на 0.007. При дальнейшем уменьшении ε_f из режима иммерсии выходят сначала средние, а потом и малые сферы, и полоса (111), приобретая исходную форму, постепенно возвращается на свою несмещенную зависимость, которая описывается уравнением (1).

6. Уширение полосы (111) в спектрах пропускания опала: анализ на основе закона Брэгга

Обсудим эффект уширения полосы (111), наблюдаемой экспериментально в спектрах пропускания опалов. Отметим, что между экспериментально измененной и рассчитанной методом плоских волн (см. раздел 4) шириной полосы (111) наблюдается сильное различие. Например, при заполнении опала водой ($\varepsilon_f = 1.777$) расчетная ширина фотонной зоны (111) мала и составляет всего $\Lambda_{(111)} \approx 1$ nm (рис. 2), в то время как экспериментально наблюдаемая полуширина полосы (111) на уровне половины интенсивности $\Delta\lambda_{(111)}(1.777) \approx 25$ nm (рис. 1). При заполнении опала пропиленгликолем ($\varepsilon_f = 2.053$) расчетная ширина $\Lambda_{(111)} \approx 7$ nm, область нулевого пропускания (рис. 1) составляет величину ≈ 25 nm, а полуширина полосы (111) $\Delta\lambda_{(111)}(2.053) \approx 50$ nm.

Объяснив качественно обнаруженный эффект аномальной иммерсионной зависимости $\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$ в рамках трехкомпонентной модели опала, попытаемся теперь в рамках этой же структурной модели оценить возможный вклад в ширину $\Delta\lambda_{(111)}(\varepsilon_f)$ различных параметров сферы α -SiO₂. К таким переменным параметрам мы отнесем диаметр сферы D , толщину плотной оболочки W , диэлектрическую постоянную рыхлого ядра ε_n и более плотной оболочки ε_c . Эти параметры не являются постоянными величинами и варьируются от сферы к сфере в силу статического характера процессов синтеза самих сфер α -SiO₂, а также последующего технологического процесса приготовления объемных образцов синтетических опалов.

При нормальном падении светового пучка на плоскость (111) брэгговская длина волны $\lambda_{(111)}$ опре-

деляется по формуле (1) и зависит от диаметра сфер D и эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{eff}}^{-1} = \frac{1}{V_Z} \int d\mathbf{r} \varepsilon^{-1}(\mathbf{r})$, где $\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})$ определяется по формуле (4) и в нашей модели зависит от параметров $D, W, \varepsilon_c, \varepsilon_n, \varepsilon_f$. В приближении тонкой оболочки сферы $W \ll D$ из формулы (1) получаем следующее выражение:

$$\lambda_{(111)} \approx \sqrt{8/3} \left(D + 0.74 \frac{\varepsilon_n^{-1} - \varepsilon_c^{-1}}{\varepsilon_{nf}^{-1}} 3W \right) \sqrt{\varepsilon_{nf}}, \quad (7)$$

где мы ввели новое обозначение $\varepsilon_{nf}^{-1} = 0.74\varepsilon_n^{-1} + 0.26\varepsilon_f^{-1}$.

На основании формулы (7) можно оценить уширение полосы (111), которое описывается девиацией брэгговской длины волны $\delta\lambda_{(111)}$ и определяется, во-первых, разбросом в размере сфер δD и, во-вторых, неоднородностью структуры самих сфер, которая в нашей трехкомпонентной модели при $\varepsilon_f = \text{const}$ характеризуется величинами $\delta\varepsilon_c, \delta\varepsilon_n$ и δW . Для оценки относительного вклада этих параметров в уширение полосы (111), т.е. в величину $\delta\lambda_{(111)}$, были проведены численные расчеты, результаты которых мы рассмотрим отдельно для каждого из четырех переменных параметров. Расчеты проводились для структуры опала, заполненного водой ($\varepsilon_f = 1.777$), с диаметром сфер $D = 317$ nm, имеющих оболочку $W = 10.86$ nm, с диэлектрическими проницаемостями ядра $\varepsilon_n = 1.85$ и оболочки $\varepsilon_c = 2.13$.

1) Результаты ТЕМ-микроскопии свидетельствуют о том, что плотная оболочка сфер $a\text{-SiO}_2$ достаточно тонкая [31]. Толщина оболочки по нашим модельным оценкам составила $W \approx 11$ nm. Уменьшение толщины до 2 nm при прочих неизменных параметрах ($\varepsilon_c = 2.13, \varepsilon_n = 1.85, D = 317$ nm) приведет к уменьшению $\lambda_{(111)}$ на 6 nm, увеличение до 20 nm — к увеличению $\lambda_{(111)}$ на 5 nm, а увеличение до 40 nm (что уже не соответствует реальной структуре опалов) — к увеличению $\lambda_{(111)}$ на 14 nm. Следовательно, с помощью вариации δW можно объяснить уширение $\delta\lambda_{(111)}$ не более чем на 15 nm.

2) Диэлектрическая проницаемость оболочки не может быть больше проницаемости аморфного кварца $\varepsilon_{a\text{-SiO}_2} = 2.13$. При уменьшении ε_c до значения 2.0 $\lambda_{(111)}$ уменьшается на 4 nm, а при уменьшении до 1.8 (что уже не соответствует реальной структуре сфер, имеющих оболочку более плотную, чем ядро) $\lambda_{(111)}$ уменьшается на 9 nm. Таким образом, вариация $\delta\varepsilon_c$ может приводить к уширению $\delta\lambda_{(111)}$ до 10 nm.

3) Среднее значение диэлектрической проницаемости сфер $a\text{-SiO}_2$ по разным оценкам составляет $\tilde{\varepsilon}_{sp} \approx 1.85\text{--}2.0$ [12,23,30]. Поэтому возможная вариация ε_n с учетом более плотной оболочки ε_c находится в диапазоне 1.8–2.0, при этом используемое нами значение $\varepsilon_n = 1.85$. При уменьшении ε_n до значения 1.8 величина $\lambda_{(111)}$ уменьшается на 8 nm, а при увеличении до 2.0 $\lambda_{(111)}$ увеличивается на 14 nm, что обеспечивает

$\delta\lambda_{(111)} \sim 22$ nm (значение, близкое к наблюдаемому в эксперименте ~ 25 nm). Однако, учитывая разницу в величине $\lambda_{(111)}$ у двух пластинок, выпиленных из разных областей образца [34], можно прийти к выводу о том, что наблюдаемое уширение нельзя объяснить исключительно девиацией значения диэлектрической проницаемости ядра $\delta\varepsilon_n$.

Итак, ни один из трех параметров ($W, \varepsilon_c, \varepsilon_n$) не может индивидуально обеспечить экспериментально наблюдаемое уширение полосы (111) на величину $\delta\lambda_{(111)} \approx 25$ nm. Это связано в первую очередь с ограничением на возможную вариацию этих параметров $\delta W, \delta\varepsilon_c$ и $\Delta\varepsilon_n$. Рассмотрим теперь эффекты, определяемые вариацией размера сфер δD , на которые мы не можем наложить никаких жестких, физически обоснованных ограничений. Экспериментальное значение $\Delta\lambda_{(111)} \sim 25$ nm определяет разброс в размере сфер $\delta D \sim 11$ nm, или $\sim 3\%$ от среднего диаметра сфер $D = 317$ nm в исследованном образце. Таким образом, можно сделать вывод, что основным параметром, определяющим уширение полосы (111) в спектре пропускания опала, является разброс в размере сфер $a\text{-SiO}_2$.

7. Заключение

Отметим, что проблема адекватного подхода к описанию экспериментально наблюдаемой формы полос дифракционной природы в спектрах пропускания и отражения ФК, а также вопросы об их связи с фотонными зонами имеют принципиальное значение. Дело в том, что обычные кристаллы состоят из абсолютно идентичных атомов, в то время как в ФК роль таких атомов выполняют „рукотворные“ частицы субмикронных размеров, которым генетически присущи вариации в размерах, форме, диэлектрических параметрах. Иммерсионная спектроскопия позволяет изучать влияние этого типа неупорядоченности решетки ФК на его фотонную зонную структуру.

Несмотря на то что имеется достаточно обширная литература, посвященная изучению влияния различных дефектов на фотонные свойства опалов и опалоподобных ФК, роль неоднородности в размере и диэлектрических параметрах частиц $a\text{-SiO}_2$ экспериментально практически не исследовалась. Настоящая работа, основанная на методе иммерсионной спектроскопии, позволила обнаружить новые эффекты, непосредственно связанные с уширением полосы (111) в спектрах пропускания опалов из-за разброса в параметрах частиц $a\text{-SiO}_2$. При этом благодаря соответствующим образом выбранной геометрии опыта мы исключили другие механизмы уширения, связанные, например, с одномерным межслоевым беспорядком, который образуется из-за случайной упаковки слоев (111) по оси роста [111] ГЦК-решетки опала. В результате проведенных экспериментов мы обнаружили в области иммерсии полосы (111) ее скачок на величину ~ 20 nm при изменении диэлектрической

проницаемости заполнителя всего на ~ 0.007 . Эту аномалию в поведении полосы (111) мы связали с селективной иммерсией образующих опалы частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, обладающих различными структурными параметрами. Экспериментальные результаты получили качественное объяснение в модели многокомпонентного ФК, которая учитывает неоднородную структуру частиц $\alpha\text{-SiO}_2$.

Авторы благодарят А.А. Каплянскогo за поддержку и критические замечания, М.И. Самойловича за предоставление образцов синтетических опалов, А.В. Барышева, В.А. Кособукина, А.В. Селькина, А.Б. Ханикаева и Г.Н. Юшина за обсуждение работы и критические замечания.

Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn. Photonic crystals: molding the flow of light. Princeton Univ. Press (1995). 158 p.
- [2] Photonic crystals: physics, fabrication and applications / Eds K. Inoue, K. Ohtaka. Springer (2004). 348 p.
- [3] J.V. Sanders. Nature **204**, 1151 (1964).
- [4] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. Nuovo Cimento D **17** 1349 (1995).
- [5] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher. Phys. Rev. Lett. **78**, 3860 (1997).
- [6] B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein. Science **281**, 538 (1997).
- [7] J.E.G.J. Wijnhoven, V.L. Vos. Science **281**, 802 (1998).
- [8] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khairulin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 897 (1998).
- [9] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. Phys. Rev. B **45**, 13 962 (1992).
- [10] K. Busch, S. John. Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
- [11] J.F. Bertone, P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, V.L. Colvin. Phys. Rev. Lett. **83**, 300 (1999).
- [12] Yu.A. Vlasov, M.I. Kaliteevski, V.V. Nikolaev. Phys. Rev. B **60**, 1555 (1999).
- [13] А.В. Барышев, А.В. Анкудинов, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. ФТТ **44**, 1573 (2002).
- [14] А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. ФТТ **45**, 434 (2003).
- [15] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. Phys. Rev. B **70**, 113 104 (2004).
- [16] В.А. Кособукин. ФТТ **47**, 1954 (2005).
- [17] E. Palacios-Lidón, B.H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López. J. Appl. Phys. **97**, 63 502 (2005).
- [18] A.F. Koenderink, W.L. Vos. J. Opt. Soc. Am. B **22**, 1075 (2005).
- [19] R. Biswas, M.M. Sigalas, G. Subramania, C.M. Soukoulis, K.-M. Ho. Phys. Rev. B **61**, 4549 (2000).
- [20] Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang. Phys. Rev. B **62**, 1516 (2000).
- [21] V.N. Astratov, A.M. Adawi, S. Fricker, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, P.N. Pusey. Phys. Rev. B **66**, 165 215 (2002).
- [22] A.F. Koenderink, Ad Lagendijk, W.L. Vos. Phys. Rev. B **72**, 153 102 (2005).
- [23] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. E **61**, 5784 (2000).
- [24] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin. Phys. Rev. E **71**, 16 615 (2005).
- [25] V. Yannopoulos, N. Stefanou, A. Modinos. Phys. Rev. Lett. **86**, 4811 (2001).
- [26] M. Allard, E.H. Sargent. Appl. Phys. Lett. **85**, 5887 (2004).
- [27] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev. Phys. Rev. B **55**, R 13 357 (1997).
- [28] C. Kittel. Introduction to solid state physics. 7th ed. John Wiley & Sons, Inc, N.Y. (1996). 675 p.
- [29] A.V. Baryshev, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. Phys. Rev. B **73**, 205 118 (2006).
- [30] О.А. Кавтрева, А.В. Анкудинов, А.Г. Баженова, Ю.А. Кумзеров, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, А.В. Селькин. ФТТ **49**, 674 (2007).
- [31] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, M. Inoue, P.B. Lim, A.V. Sel'kin, G. Yushin, M.F. Limonov. Phys. Rev. Lett. **99**, 063 906 (2007).
- [32] L.M. Sorokin, V.N. Bogomolov, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.V. Chernyaev, T.N. Zaslavskaya. Nanostruct. Mater. **12**, 1081 (1999).
- [33] И.А. Карпов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко. ФТТ **47**, 334 (2005).
- [34] М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов. ФТТ **49**, 2174 (2007).
- [35] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornés, A. Mifsud. Appl. Phys. Lett. **71**, 1148 (1997).
- [36] А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, А.П. Скворцов. ФТТ **46**, 1291 (2004).
- [37] M.V. Rybin, K.B. Samusev, M.F. Limonov. Photonics. Nanostruct., **5**, 119 (2007).
- [38] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, H. Uchida, M. Inoue, M.F. Limonov. Phys. Rev. B **73**, 033 103 (2006).
- [39] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis. Phys. Rev. Lett. **65**, 3152 (1990).
- [40] R.D. Meade, A.M. Rappe, K.D. Brommer, J.D. Joannopoulos, O.L. Alerhand. Phys. Rev. B **48**, 8434 (1993).
- [41] S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos. Opt. Exp. **8**, 173 (2001).
- [42] А. Ярив, П. Юх. Оптические волны в кристаллах. Мир, М. (1987). 616 с.
- [43] R.K. Iler. The chemistry of silica. John Wiley & Sons, N.Y. (1979). 896 p.
- [44] P.J. Darragh, A.J. Gaskin, B.C. Terrell, J.V. Sanders. Nature (London) **209**, 13 (1966).