

Оптико-структурный анализ фотонных кристаллов на основе опалов

© В.Н. Богомолов, А.В. Прокофьев, А.И. Шелых

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

(Поступила в Редакцию 2 октября 1997 г.)

Для структурного анализа периодических трехмерных систем с параметрами решетки в субмикронной области (оптических фотонных кристаллов) аналогом рентгеновских волн является видимый свет. Показано, что спектр зеркального отражения и спектр пропускания опала действительно дают информацию о периоде решетки и структурном совершенстве фотонных кристаллов.

Оптические свойства опалов как систем, постоянная решетки которых сравнима с длиной волны видимого света, были исследованы на оптически совершенных образцах, полученных ранее [1,2]. Нами было показано, что опалы представляют собой фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной в видимой области спектра. Оптические свойства в этих работах рассматривались в терминах энергетических зон. В то же время изучение оптических свойств опала имеет и другой аспект.

Значительно возросший в последние 2–3 года интерес к трехмерным периодическим решеткам на основе опалов приводит к необходимости более детального изучения их структурных свойств. Важными характеристиками нанокompозитов являются параметр кластерной решетки и ее структурное совершенство. В данной работе делается попытка использования анализа оптических свойств для оценки этих характеристик.

Поскольку оптические свойства опала в видимой области в основном определяются интерференционными эффектами, сопровождающими дифракцию видимого света на трехмерной периодической решетке, они несут информацию о структурных особенностях образца. Видимый свет для опалов в значительной степени является аналогом рентгеновского излучения для обычных кристаллов, а оптико-структурный анализ — аналогом рентгеноструктурного для обычных кристаллов. Из трех основных задач структурного анализа (установление структуры, нахождение параметров решетки и определение степени ее кристаллического совершенства) только последние две имеют значение для опала. Известно, что синтетические опалы имеют структуру плотнейшей упаковки кубического типа, т.е. они представляют собой кубическую гранецентрированную решетку. Определение параметров и совершенства этой решетки — задача оптико-структурного анализа опалов.

Спектры зеркального отражения от поверхности опала могут служить для простейшей структурной характеристики (кривая 1 на рис. 1). Эти спектры были получены регистрацией сигнала, отраженного от поверхности опала под углом зеркального отражения. Угол падения луча составлял 8° относительно нормали к поверхности образца. На спектре видно несколько пиков. На рис. 1 пунктиром изображены спектры того же образца опала, поры которого заполнены глицерином (2) и серой (3).

Видно, что все пики на них смещены в длинноволновую область. Очевидно, что происхождение пиков — чисто интерференционное, а смещение их связано с изменением показателя преломления среды. Чем больше показатель преломления среды, тем более сдвинуты пики в длинноволновую сторону. Количественно учесть смещение пиков можно, применив для описания дифракционных явлений в опале формулу Брэгга.

Формула Брэгга для оптического случая должна включать показатель преломления среды n

$$2d \sin \alpha = k\lambda/n. \quad (1)$$

К нанокompозитам на основе опалов, которые являются оптически неоднородными материалами, применимо понятие эффективного показателя преломления. В данной работе были измерены эффективные показатели преломления различных нанокompозитов на основе опала, а именно опалов, поры которых заполнены воздухом (чистый опал), водой и глицерином. Измерения проводились по методу призмы и были подтверждены измерениями иммерсионным методом. Измерения в области длин волн

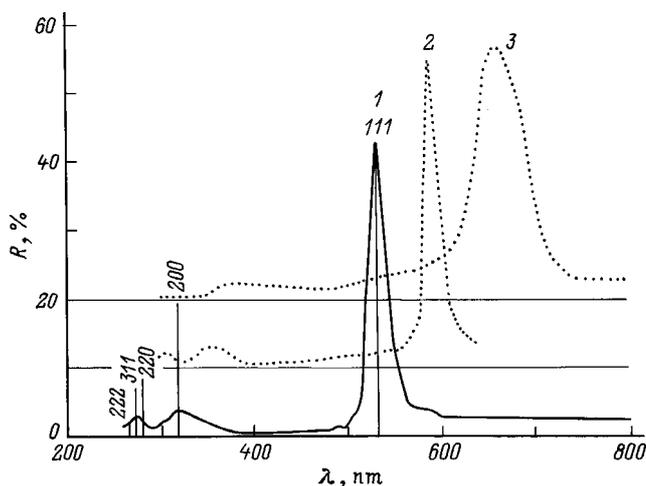


Рис. 1. Спектр зеркального отражения опала (1). Вертикальными линиями показаны положения рефлексов, рассчитанные по формуле (1), исходя из электронно-микроскопических данных о размерах опаловых глобул. Пунктирными линиями изображены спектры зеркального отражения от опала с наполнителями: 2 — глицерин, 3 — сера.

500–600 nm дают величину n_{eff} для чистого опала 1.27, для опала, заполненного водой, — 1.35, глицерином — 1.40. Из-за сильного рассеяния, определяемого большим оптическим контрастом (отношением показателей преломления глобул опала и пустот, заполненных серой), измерить показатель преломления опала с серой не удалось.

Вычисления показывают, что для опала хорошо действует закон аддитивности величины показателя преломления индивидуальных веществ, составляющих композит. Зная объемные доли компонентов, можно легко вычислить эффективный показатель преломления опала. При этом мы должны принять во внимание сложную структуру опала: наличие не только доступных для смачивающей жидкости пустот между глобулами, но и системы пустот внутри самих глобул, которые недоступны для проникновения в них жидкостей [3]. Объемные доли двуокиси кремния, жидкости и воздуха, оставшегося внутри недоступных для жидкости пустот, могут быть определены измерением плотности образца до и после заполнения пор жидкостями.

Зная показатели преломления образцов опалов, можно воспользоваться формулой Брэгга для отнесения пиков на спектрах отражения. Очевидно, что различные пики — результат брэгговских отражений от различных кристаллографических плоскостей решетки опала. Нами обнаружено, что положение этих пиков меняется с изменением ориентации кристалла опала относительно падающего луча.

Из электронно-микроскопических исследований образца, спектр которого изображен на рис. 1, известно, что данный образец опала состоит из глобул диаметром около 250 nm. При точечном контакте между глобулами постоянная ГЦК-решетки для данного образца составит 354 nm. При этом межплоскостное расстояние для набора плоскостей (111) равно 205 nm. Исходя из этих данных и величины $n = 1.27$, в соответствии с формулой (1) отражение от набора плоскостей (111) должно давать при почти нормальном падении света (82°) максимум при λ около 520 nm. Это неплохо совпадает с положением главного максимума на рис. 1 (кривая 1). Таким образом, пик при $\lambda = 530$ nm соответствует отражению от набора плоскостей (111).

Рассчитанное по формуле (1) положение пиков на спектре отражения для других плоскостей гранецентрированной кубической решетки изображено на рис. 1 вертикальными линиями. Видно, что положение этих линий совпадает с имеющимися на спектре максимумами интенсивности отраженного света.

Положение пиков для опала, заполненного глицерином и серой (кривые 2 и 3 на рис. 1), совпадает с вычисленными положениями максимума интенсивности при подстановке в формулу (1) значений показателя преломления для данных образцов.

Таким образом, обычный спектр отражения дает возможность получить количественную информацию о по-

стоянной решетки образца опала, а также ориентировать его (по крайней мере, устанавливать направление (111)).

На рис. 1 относительная высота пиков для различных плоскостей ГЦК-решетки взята по аналогии с соотношением интенсивностей рентгеновских рефлексов ГЦК-решетки меди (для плоскости (111) — 100%). Положения пиков, как видно, хорошо совпадают с положениями пиков на спектре опала. Однако соотношение интенсивностей их значительно отличается от соотношения интенсивностей рентгеновских рефлексов меди. Интенсивности отражения от плоскостей, отличных от (111), значительно меньше. Вероятно, причина этого связана с геометрией опыта. Очевидно, что максимумы брэгговских отражений от плоскостей, отличных от (111), должны регистрироваться с наибольшей интенсивностью в других направлениях. Только благодаря сильному диффузионному рассеянию света отражение от плоскостей (200), (220), (222) и др. было зарегистрировано приемником. Очевидно, что более детальный оптико-структурный анализ необходимо проводить в другом, более сложном, варианте. Следует искать максимумы интенсивности отражения во всей полусфере. Это требует проведения опыта с варьлируемым положением детектора излучения.

Между спектрами отражения и пропускания имеется определенное соответствие. Положению главного максимума на спектре отражения соответствует положение минимума на спектре пропускания. На рис. 2 приведен спектр пропускания опала, пустоты которого заполнены водой для уменьшения степени оптического контраста, что позволяет увеличить пропускание света через обра-

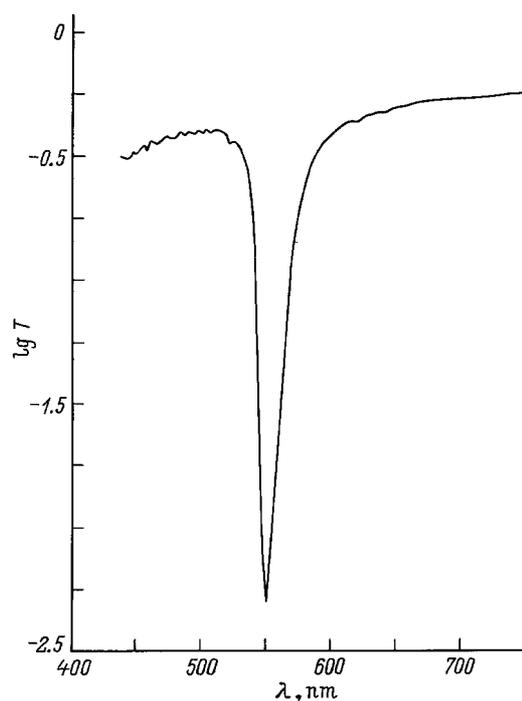


Рис. 2. Спектр оптического пропускания опала, пустоты которого заполнены водой.

зец (по этой причине положение минимума несколько смещено от $\lambda = 530 \text{ nm}$). Провал в пропускании есть не что иное, как наиболее непосредственное проявление фотонной запрещенной зоны [1].

Спектр пропускания также может служить для характеристики опалов. Как отмечалось, образцы опалов можно разделить на две категории: 1) "монокристаллы", в которых правильная структура распространяется на весь объем образца; 2) "поликристаллические" опалы, в которых имеется много областей с правильным расположением кластеров, по-разному ориентированных относительно друг друга. Различие между двумя типами образцов может быть обнаружено по оптическим спектрам. По глубине провала на спектре пропускания можно судить о монокристаллическом совершенстве образцов опала. В наиболее совершенных по структуре опалах, полученных нами, степень ослабления проходящего сигнала в области минимума составляет около 2.5 порядков.

Таким образом, в определенном отношении оптико-структурный анализ аналогичен рентгеноструктурному. Однако существенное отличие состоит в том, что размеры рентгеноактивной области в обычных кристаллах существенно меньше длины волны рентгеновского излучения, а в кристаллах на основе опала сравнимы, т.е. речь идет о структурном анализе сред с пространственно модулированным показателем преломления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (96-03-32460 а).

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. Письма в ЖЭТФ **63**, 7, 496 (1996).
- [2] В.Н. Богомолов, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. ФТТ **38**, 9, 2722 (1996).
- [3] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **37**, 11, 3411 (1995).