

# Спектроскопия запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах

© А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, А.П. Скворцов

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

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

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2003 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования запрещенной фотонной зоны опалов по спектрам их оптического пропускания в зависимости от ориентации падающего пучка в кристаллической решетке опала. Измерения выполнены для всех высокосимметричных точек поверхности зоны Бриллюэна гранцентрированной кубической решетки. Найденная из опыта зависимость энергетического положения запрещенной фотонной зоны от направления волнового вектора света хорошо описывается совокупностью теоретических зависимостей для стоп-зон, обусловленных брэгговской дифракцией света на плоскостях типа  $\{111\}$  двойникованной гранцентрированной кубической решетки синтетических опалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17689 и 02-02-17601).

## 1. Введение

Фотонные кристаллы — слабопоглощающие материалы с трехмерной периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, в которых брэгговская дифракция электромагнитных волн приводит к возникновению зон частотного спектра, запрещенных для распространения электромагнитных волн. В зависимости от симметрии кристаллической структуры и амплитуды модуляции диэлектрической проницаемости возможно образование трехмерной (полной) запрещенной фотонной зоны [1,2] или одномерных спектральных стоп-зон в некоторых заданных направлениях волнового вектора света в фотонном кристалле [3]. Теоретически наличие полной запрещенной фотонной зоны должно приводить к подавлению спонтанного излучения из образца и другим оптическим эффектам, важным для фундаментальных и прикладных исследований [1,3–5].

Вывод о наличии или отсутствии полной запрещенной фотонной зоны в конкретной кристаллической структуре можно сделать путем исследования фотонной зоны при сканировании направления волнового вектора света по всей поверхности зоны Бриллюэна. При этом используется то известное обстоятельство, что при брэгговской дифракции концы волновых векторов падающего и дифрагированного света лежат на поверхности зоны Бриллюэна. Особый интерес представляет изучение запрещенной фотонной зоны в видимом диапазоне электромагнитного спектра. Насколько нам известно из литературы, четкие доказательства наблюдения полной запрещенной фотонной зоны в этой области спектра отсутствуют. Что касается одномерных стоп-зон, то они наблюдались в оптическом диапазоне для ряда материалов, таких как синтетические опалы [6] и инвертированные опалы на их основе [7], коллоидные кристаллы [8], периодические структуры, построенные из сферических микрочастиц  $\text{TiO}_2$  [9]. Больше всего работ [6,10–16] посвящено изучению запрещенной фотонной зоны в

опалах (трехмерных структурах, состоящих из плотноупакованных сферических частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$  диаметром в несколько сотен нанометров). Однако эксперименты с опалами сводились в основном к изучению запрещенной фотонной зоны в окрестности особой точки  $L$  на поверхности зоны Бриллюэна гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки. Вопрос о поведении запрещенной фотонной зоны опалов в зависимости от направления волнового вектора во всей зоне Бриллюэна до сих пор оставался открытым.

Основной задачей данной работы является изучение изменения (т.е. дисперсии) спектрального положения запрещенной фотонной зоны опалов при сканировании волнового вектора падающей световой волны по всей поверхности зоны Бриллюэна. В работах [17–19] уже сообщалось об оптических исследованиях дифракции света на высококачественных синтетических опалах, полученных путем тщательного предварительного отбора и тестирования образцов. Результаты этих работ указывают, в частности, и на возможность измерения дисперсии запрещенной фотонной зоны. В данной работе измерения спектров оптического пропускания в зависимости от направления луча света в решетке опала проводились на предварительно отобранных образцах синтетических опалов с высокой степенью совершенства. Далее было проведено детальное сравнение экспериментальных данных о положении полос (стоп-зон) в спектрах пропускания с зависимостями, полученными на основе теории брэгговской дифракции световых волн на различных плоскостях кристаллической решетки опалов. В результате установлено, что измеренные зависимости энергетического положения запрещенной фотонной зоны от направления волнового вектора хорошо согласуются с положениями стоп-зон, определяемыми брэгговской дифракцией на кристаллических плоскостях типа  $\{111\}$  двойникованной ГЦК-решетки опалов.

В разделе 2 обсуждается реальная кристаллическая структура синтетических опалов и особенности их зо-

ны Бриллюэна. С учетом этих особенностей в разделе 3 определены три плоскости сканирования волнового вектора света, охватывающие все высокосимметричные точки на поверхности зоны Бриллюэна. В разделе 4 описана экспериментальная методика характеристики образцов и измерений спектров оптического пропускания. Экспериментальные результаты этих измерений изложены в разделе 5. Они обсуждаются в разделе 6 в рамках теории брэгговской дифракции световых волн. Основные выводы приведены в Заключение.

## 2. Структура синтетических опалов

Опалы представляют собой самоорганизующиеся структуры, построенные из монодисперсных частиц  $a\text{-SiO}_2$  сферической формы с размером, составляющим несколько сотен нанометров. При направленном росте образца сферы  $a\text{-SiO}_2$  образуют плотноупакованные слои, перпендикулярные оси роста образца. Чередование таких гексагональных плотноупакованных слоев вдоль оси роста с возможными относительными положениями  $A$ ,  $B$  и  $C$  может приводить к образованию либо ГЦК-решетки (упорядоченное расположение слоев  $\dots ABCABC\dots$ ), либо гексагональной плотноупакованной решетки (упорядоченное расположение слоев  $\dots ABABAB\dots$ ), либо структуры с неупорядоченной последовательностью слоев (например,  $\dots ABACBAC\dots$ ). Все эти структуры можно характеризовать коэффициентом корреляции упаковки  $p$ , который равен вероятности того, что три следующих друг за другом слоя занимают три разных положения из совокупности  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Если первый слой шаров занимает положение  $A$ , второй  $B$ , то третий слой может занять либо положение  $C$  с вероятностью  $p$ , либо положение  $A$  с вероятностью  $1 - p$ . При  $p = 1$  упаковка соответствует ГЦК-решетке, при  $p = 0$  — гексагональной плотноупакованной решетке, а при  $0 < p < 1$  упаковка слоев отвечает неупорядоченной по оси роста  $[111]$  структуре [20].

Для исследованных образцов синтетических опалов в работах [17–19] из анализа экспериментальных данных по дифракции света было определено значение коэффициента корреляции упаковки  $p \approx 0.8$ . Эта сравнительно большая величина коэффициента  $p$  относится к наиболее однородным областям образцов. Она свидетельствует о том, что образцы содержат достаточно протяженные домены, состоящие из последовательностей гексагональных слоев, регулярно уложенных перпендикулярно ростовой оси и образующих ГЦК-решетку. Поэтому далее будем использовать общепринятые обозначения плоскостей и осей для идеальной (эталонной) ГЦК-решетки. Ростовую плоскость, параллельно которой формируются эти слои, будем отождествлять с плоскостью  $(111)$  ГЦК-решетки. В обсуждаемой структуре возможны два типа ГЦК-упаковки ( $ABCABC\dots$  и  $CBACBA\dots$ ), которые далее обозна-

чаются как ГЦК-I и ГЦК-II. В синтетических опалах эти два типа ГЦК-упаковки чередуются случайным образом. Для возникающей двойникованной структуры опалов характерно, что система плотноупакованных ростовых плоскостей  $(111)$  с упорядоченным расположением сфер  $a\text{-SiO}_2$  на достаточно больших расстояниях ( $\sim 10^2 - 10^3 \mu\text{m}$ ) в этих плоскостях принципиально отличается от трех других систем плоскостей ГЦК-решетки, а именно плоскостей  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  и  $(11\bar{1})$ , в которых сферы расположены неупорядоченно. Соответственно и ростовая ось  $[111]$  в структуре реального опала также выделяется выделенной по отношению к трем другим осям  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  и  $[11\bar{1}]$ , которые были бы эквивалентны ей в идеальной ГЦК-решетке.

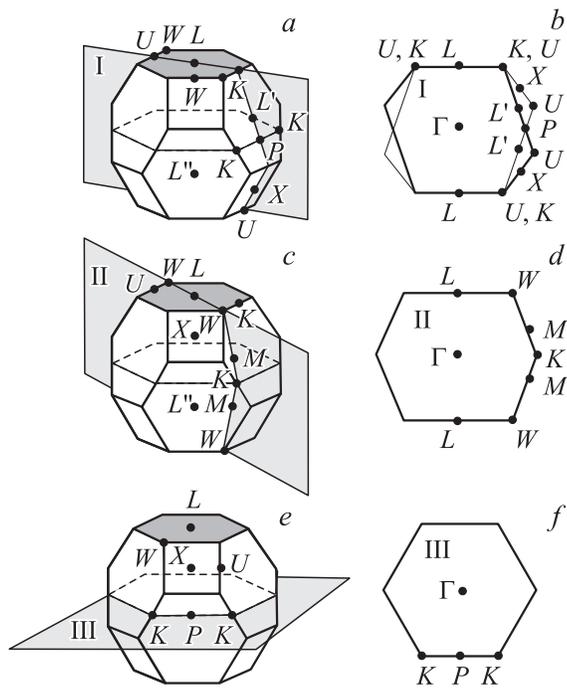
Каждую из идеальных решеток ГЦК-I и ГЦК-II можно характеризовать своей зоной Бриллюэна. Одна из этих зон переходит в другую либо при зеркальном отражении в плоскости, параллельной ростовой плоскости  $(111)$ , либо при повороте на  $60^\circ$  вокруг вертикальной оси роста  $[111]$  (направление  $\Gamma \rightarrow L$  в обратной решетке). Далее будем называть зоной Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки совокупность двух зон Бриллюэна, принадлежащих решеткам ГЦК-I и ГЦК-II. Правомочность такого рассмотрения зоны Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки в нашем случае обусловлена структурой исследованных образцов и конкретными условиями эксперимента. Дело в том, что в структуре опалов с коэффициентом корреляции упаковки  $p \approx 0.8$  характерный масштаб регулярности структур ГЦК-I и ГЦК-II вдоль ростовой оси составляет около десяти слоев ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ), что на два порядка меньше размера поперечного сечения светового пучка. Как следствие в экспериментах по пропусканию и брэгговской дифракции света свойства структур ГЦК-I и ГЦК-II, а также особенности их зон Бриллюэна проявляются аддитивно.

## 3. Постановка задачи

В данной работе исследовались спектры пропускания опалов при прямом прохождении белого света. Характерные полосы непропускания в этих спектрах связаны с запрещенной фотонной зоной опалов, которая возникает вследствие брэгговской дифракции света на различных системах плоскостей ГЦК-решетки. Условие брэгговской дифракции световой волны выражается уравнением Лауэ

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{b}_{(hkl)}. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$  — волновой вектор падающей (дифрагировавшей) электромагнитной волны,  $\mathbf{b}_{(hkl)}$  — вектор обратной решетки кристалла, перпендикулярный плоскости с индексами Миллера  $(hkl)$ , ответственной за дифракцию. При заданном  $\mathbf{b}_{(hkl)}$  концы векторов  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ , удовлетворяющие условию (1) с  $|\mathbf{K}'| = |\mathbf{K}| = 2\pi/\lambda$ , лежат на поверхности зоны Бриллюэна. Таким образом, векторный треугольник (1) определяет схему сканирования поверхности зоны Бриллюэна: изменение вектора



**Рис. 1.** Зона Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки с обозначением высокосимметричных точек и трех плоскостей сканирования (*a, c, e* соответственно), а также сечения зон Бриллюэна решеток ГЦК-I и ГЦК-II плоскостями I, II и III (*b, d, f* соответственно).

падающей волны  $\mathbf{K}$  (длины волны света  $\lambda$  и угла падения  $\Theta$ , равного углу между векторами  $\mathbf{K}'$  и  $\mathbf{b}_{(hkl)}$ ) в соответствии с (1) позволяет проходить различные точки поверхности зоны Бриллюэна.

Зона Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки синтетических опалов имеет гексагональную симметрию: она совмещается сама с собой при повороте на  $60^\circ$  вокруг оси роста, причем ось симметрии  $C_6$  параллельна направлению роста  $[111]$  образца. С учетом этого обстоятельства всю основную информацию о дисперсии (зависимости от волнового вектора) положения запрещенной фотонной зоны можно получить, выбрав три пути сканирования поверхности зоны Бриллюэна, которые включают в себя все высокосимметричные точки поверхности. Эти пути лежат соответственно в сечениях I, II, III зоны Бриллюэна, которые приведены на рис. 1, *a, c, e* соответственно.

Перечислим высокосимметричные особые точки на поверхности зоны Бриллюэна, через которые при сканировании пройдет конец волнового вектора  $\mathbf{K}$ . Путь I в обратной решетке имеет вид (рис. 1, *a, b*):

$$L \rightarrow U \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow P \quad (2a)$$

для ГЦК-I и

$$L \rightarrow K \rightarrow L' \rightarrow P \quad (2b)$$

для ГЦК-II. Отметим, что в двойникованной структуре в дополнение к направлению  $\Gamma \rightarrow L$  вдоль оси  $[111]$  на

пути сканирования (2b) появляется неэквивалентное направление  $\Gamma \rightarrow L'$ , образующее угол  $70.5^\circ$  с осью  $[111]$ . В выражениях (2a) и (2b) введено обозначение  $P$  для точки пересечения поверхности зоны Бриллюэна с вектором  $\mathbf{b}_{[211]}$  (точка  $P$  не является стандартной высокосимметричной точкой зоны Бриллюэна ГЦК-решетки).

Путь II включает следующие точки:

$$L \rightarrow W \rightarrow M \rightarrow K \quad (3)$$

как для зоны Бриллюэна ГЦК-I, так и для зоны Бриллюэна ГЦК-II (рис. 1, *c, d*). В выражении (3) введена еще одна нестандартная точка  $M$ , роль которой станет понятна при обсуждении экспериментальных данных.

В сечении III обратной решетки, плоскость которого совпадает с ростовой плоскостью (111), лежит путь III

$$P \rightarrow K \quad (4)$$

как для зоны Бриллюэна ГЦК-I, так и для зоны Бриллюэна ГЦК-II (рис. 1, *e, f*).

Сечения I ( $L \rightarrow P$ ) и II ( $L \rightarrow K$ ) зоны Бриллюэна проходят через ростовую ось  $[111]$  и развернуты относительно друг друга на угол  $30^\circ$ , а сечение III ( $P \rightarrow K$ ), перпендикулярное ростовой оси  $[111]$ , замыкает первые два сечения. В результате вырезается часть поверхности зоны Бриллюэна двойникованной ГЦК-структуры в пределах октанта, куда входят все высокосимметричные точки обратной решетки (рис. 1). Как следствие обход трех указанных путей дает полную информацию о дисперсии положения запрещенной фотонной зоны.

## 4. Методика эксперимента

Для измерений мы использовали образцы синтетических опалов, которые были ориентированы и подробно охарактеризованы в наших работах [17–19,21]. В [21] установлено, что структура образцов существенно меняется вдоль оси роста, причем наиболее упорядоченными являются те области, которые соответствуют более поздним стадиям роста. Для изучения запрещенной фотонной зоны из этих упорядоченных областей были вырезаны образцы толщиной не более  $0.5 \text{ mm}$  вдоль различных кристаллографических направлений решетки опала. Далее приводятся результаты, полученные при исследовании образца опала с диаметром сферических частиц  $\alpha\text{-SiO}_2$ , равным  $270 \text{ nm}$ .

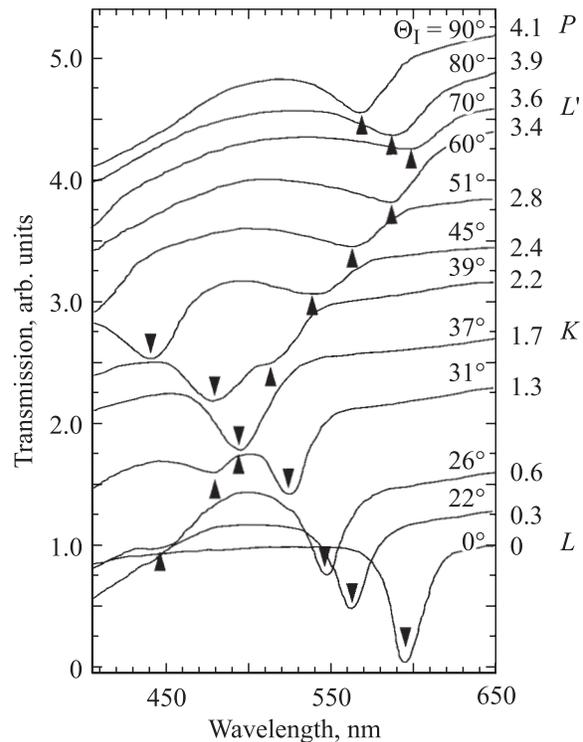
Изображения ростовых слоев (111), полученные с помощью атомно-силовой микроскопии в работе [21], демонстрируют высокую степень упорядоченности шаров  $\alpha\text{-SiO}_2$  в этих слоях: в каждом слое имеется дальний порядок на масштабе, достигающем сотен микрон. В этих же экспериментах проведена привязка кристаллографических осей к геометрической форме конкретного образца.

Оптические спектры исследовались в геометрии пропускания на двухлучевом спектрофотометре DF-170 „JOUAN“ (в интервале длин волн 400–700 nm), а также на спектрометре ДФС-12 (в последнем случае источником света служила лампа накаливания, а пучок коллимировался с помощью диафрагмы и линзы). Для изучения спектров пропускания света при разной ориентации кристаллической решетки опала относительно падающего пучка образец можно было поворачивать вокруг вертикальной оси. Площадь поперечного сечения светового пучка на поверхности образца составляла 0.5–1 mm<sup>2</sup>. На обеих экспериментальных установках образец опала помещался в центр сферического сосуда диаметром 5 см с иммерсионной жидкостью, показатель преломления которой подбирался близким к среднему показателю преломления опала, что позволяло существенно уменьшить некогерентное (диффузное) рассеяние на поверхности образца. При этом отражение света от поверхности образца и преломление на ней практически отсутствовали, т.е. роль формы образца и рельефа его поверхности была несущественной. В настоящей работе в качестве иммерсионной жидкости использовался изопропиловый спирт с показателем преломления  $n \approx 1.37$ . При этом „эффективный“ показатель преломления структуры опал–изопропиловый спирт составляет  $n_{\text{эф}} \approx 1.36$ , что соответствует фотонному кристаллу со слабым контрастом диэлектрической проницаемости.

## 5. Экспериментальные результаты

Основной экспериментальной задачей данной работы было изучение спектров пропускания ориентированного образца опала при освещении белым светом в зависимости от угла падения  $\Theta$  света на поверхность образца. Измерения выполнялись при различных ориентациях образца, которые позволяли провести сканирование поверхности зоны Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки опалов по трем указанным выше путям (2)–(4). Спектральные зависимости коэффициента пропускания  $T_{\mathbf{K}}(\lambda) = I_{\mathbf{K}}(\lambda)/I_0(\lambda)$  определялись как отношение интенсивности  $I_{\mathbf{K}}(\lambda)$  пучка с волновым вектором  $\mathbf{K}$ , прошедшего через образец, к интенсивности  $I_0(\lambda)$  пучка сравнения. Результаты измерений представлены на рис. 2–4 в относительных единицах, поскольку в экспериментах эффективная длина прохождения света через образец в форме прямоугольной пластинки и, как следствие, интенсивность  $I_{\mathbf{K}}(\lambda)$  существенно менялись в зависимости от угла падения. Кроме того, интенсивность спектров нормировалась на величину порядка единицы на длине волны 650 nm.

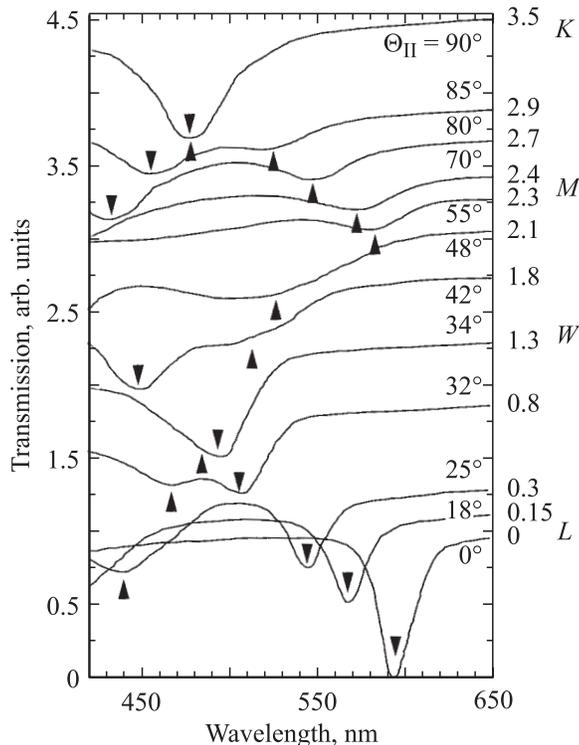
Спектры пропускания подробно исследовались в зависимости от угла падения света  $\Theta_I$  в плоскости сканирования I (рис. 2),  $\Theta_{II}$  в плоскости II (рис. 3) и  $\Theta_{III}$  в плоскости III (рис. 4). В наших экспериментах углы сканирования менялись в следующих диапазонах:  $0 \leq \Theta_I \leq 90^\circ$ ,  $0 \leq \Theta_{II} \leq 90^\circ$  и  $0 \leq \Theta_{III} \leq 30^\circ$ . В спектрах



**Рис. 2.** Спектры пропускания образцов опала, измеренные при разных углах падения  $\Theta_I$  при сканировании зоны Бриллюэна по пути I ( $L \rightarrow P$  в плоскости I). Спектры сдвинуты по вертикальной шкале вверх на величины, указанные справа около каждого спектра.

пропускания наблюдались характерные полосы (провалы), положение, ширина и глубина которых существенно зависят от углов  $\Theta_i$ , определяющих направления распространения световой волны в решетке опала при сканировании вдоль  $i$ -го пути. Кроме того, ряд спектров демонстрирует заметное пропускание, которое зависит от длины волны света, но не структурировано в исследованном спектральном диапазоне.

На рис. 2 приведены спектры пропускания, измеренные при падении пучка белого света на образец под различными углами  $\Theta_I$ , что соответствует изменению направления волнового вектора  $\mathbf{K}$  в плоскости I от направления  $\Gamma \rightarrow L$  к направлению  $\Gamma \rightarrow P$ . В эксперименте была измерена серия спектров пропускания со средним шагом  $2^\circ$  по углу  $\Theta_I$ ; на рисунке приведены наиболее характерные из этих спектров. В спектре, который относится к нормальному падению света ( $\Theta_I = 0$ ) на ростовую плоскость опала (111) (направление  $\Gamma \rightarrow L$ ), наблюдается максимальная по глубине провала и минимальная по ширине полоса на длине волны 595 nm (2.04 eV). Из рисунка видно, что при наклонном падении света на ростовую плоскость (111) полоса в спектрах пропускания, измеренных в направлении падения пучка, смещается в коротковолновую сторону, ее ширина увеличивается, а глубина спектрального провала уменьшается. При дальнейшем увеличе-

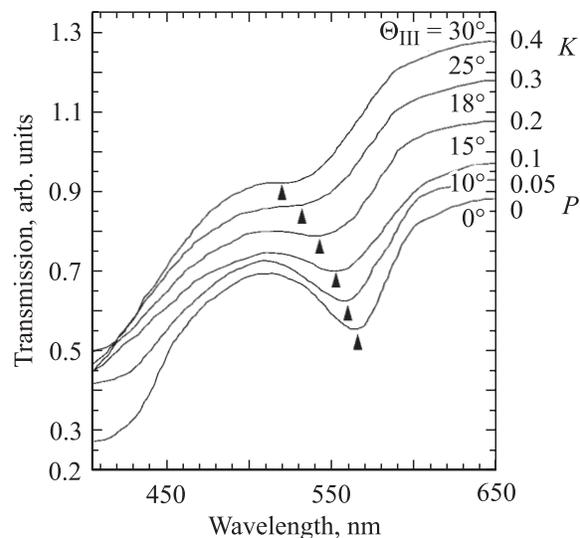


**Рис. 3.** Спектры пропускания образцов опала, измеренные при разных углах падения  $\Theta_{II}$  при сканировании зоны Бриллюэна по пути II ( $L \rightarrow K$  в плоскости II). Спектры сдвинуты по вертикальной шкале вверх на величины, указанные справа около каждого спектра.

нии угла сканирования ( $\Theta_I \geq 20^\circ$ ) в рабочий диапазон спектрофотометра ( $\lambda > 400$  nm) со стороны коротковолновой области попадает вторая полоса, которая с ростом  $\Theta_I$  сдвигается в длинноволновую сторону. Эти полосы, сближаясь при увеличении угла, перекрываются при  $\Theta_I \approx 35^\circ$  и длине волны  $\approx 485$  nm (2.56 eV). Угол  $\Theta_I \approx 35^\circ$  в плоскости сканирования I соответствует высокосимметричному направлению  $\Gamma \rightarrow U$  в зоне Бриллюэна ГЦК-I и направлению  $\Gamma \rightarrow K$  в зоне Бриллюэна ГЦК-II (рис. 1, b). Отметим, что пересечение спектральных полос не сопровождается заметными эффектами их интерференции. При дальнейшем увеличении угла ( $\Theta_I > 35^\circ$ ) две полосы расходятся. Полоса, генетически связанная с исходной полосой 595 nm (при  $\Theta_I = 0^\circ$ ), продолжает смещаться в коротковолновую сторону и при углах  $\Theta_I = 50^\circ$  уходит из области регистрации спектра ( $\lambda < 400$  nm). Вторая полоса продолжает смещаться в длинноволновую область; при  $\Theta_I \approx 70^\circ$  ее положение соответствует максимальному значению длины волны  $\approx 595$  nm. Это значение в точности совпадает с исходным положением первой полосы при  $\Theta_I = 0^\circ$  (направление  $\Gamma \rightarrow L$  в структурах ГЦК-I и ГЦК-II), а угол сканирования  $\Theta_I = 70.5^\circ$  соответствует направлению  $\Gamma \rightarrow L$  в решетке ГЦК-II (рис. 1, b). При еще больших углах ( $\Theta_I > 70.5^\circ$ ) эта полоса смещается в сторону

уменьшения  $\lambda$ ; при  $\Theta_I = 90^\circ$  (направление  $\Gamma \rightarrow P$ ) ее положению в спектре соответствует  $\lambda \approx 565$  nm (2.19 eV).

На рис. 3 показаны спектры пропускания, полученные при различных углах  $\Theta_{II}$  в плоскости сканирования II, что соответствует повороту волнового вектора  $\mathbf{K}$  от исходного направления  $\Gamma \rightarrow L$  к направлению  $\Gamma \rightarrow K$  (рис. 1, c, d). Спектр с полосой на длине волны  $\lambda \approx 595$  nm, измеренный при нормальном падении света на ростовую плоскость (111), совпадает с соответствующим спектром, представленным на рис. 2. С увеличением угла сканирования  $\Theta_{II}$  эта полоса смещается в коротковолновую сторону и при угле  $\Theta_{II} \approx 38^\circ$  на длине волны  $\lambda \approx 480$  nm (2.58 eV) пересекается с другой полосой. Эта вторая полоса попадает в рабочий диапазон спектрофотометра ( $\lambda > 400$  nm) начиная с углов  $\Theta_{II} = 20^\circ$  и далее смещается в длинноволновую область. Угол  $\Theta_{II} = 39.2^\circ$  в плоскости сканирования II соответствует высокосимметричному направлению  $\Gamma \rightarrow W$  в зоне Бриллюэна обеих ГЦК-решеток, образующих двойниковую структуру (рис. 1, c, d). Эти две полосы расходятся при  $\Theta_{II} > 39.2^\circ$ . Как в случае сканирования в плоскости I, полоса, генетически связанная с полосой 595 nm (при  $\Theta_{II} = 0^\circ$ ), испытывает дальнейшее коротковолновое смещение и при углах  $\Theta_{II} > 50^\circ$  уходит из области регистрации ( $\lambda < 400$  nm). Другая полоса продолжает смещаться в длинноволновую область, однако в отличие от случая сканирования I, когда при  $\Theta_I = 70^\circ$  (направление  $\Gamma \rightarrow L$ ) достигалось максимальное значение длины волны  $\approx 595$  nm, при сканировании II максимальное значение длины волны составляет  $\approx 580$  nm (2.14 eV) при  $\Theta_{II} \approx 60^\circ$ . При дальнейшем увеличении угла ( $\Theta_{II} > 60^\circ$ ) вплоть до окончания сканирования в плоскости II (направление  $\Gamma \rightarrow K$ )



**Рис. 4.** Спектры пропускания образцов опала, измеренные при разных углах падения  $\Theta_{III}$  при сканировании зоны Бриллюэна по пути III ( $P \rightarrow K$  в плоскости III). Спектры сдвинуты по вертикальной шкале вверх на величины, указанные справа около каждого спектра.

положение этой полосы смещается в коротковолновую область. Эта полоса обладает малой интенсивностью и разрешается на фоне второй (более сильной) полосы только до углов  $\Theta_{II} \approx 85^\circ$ , при которых длина волны составляет  $\lambda \approx 520 \text{ nm}$  (2.38 eV).

При сканировании в плоскости III по пути из точки  $P$  в точку  $K$  (рис. 1, *e, f*) падающий свет распространяется в плоскости гексагональных слоев (111) перпендикулярно оси роста [111]. При этом начальное  $\Gamma \rightarrow P$  и конечное  $\Gamma \rightarrow K$  направления волнового вектора  $\mathbf{K}$  при сканировании III совпадают с конечными направлениями вектора  $\mathbf{K}$ , достигавшимися при сканировании I и II. В результате совокупность путей I, II и III образует замкнутый контур на поверхности зоны Бриллюэна. На рис. 4 приведены спектры пропускания, соответствующие сканированию III при изменении угла  $\Theta_{III}$  на  $30^\circ$  вследствие поворота кристалла вокруг оси роста [111]. Видна одна полоса, которая при увеличении  $\Theta_{III}$  монотонно смещается от  $\lambda \approx 565 \text{ nm}$  (2.20 eV) (направление  $\Gamma \rightarrow P$ ) до  $\approx 525 \text{ nm}$  (2.36 eV) ( $\Gamma \rightarrow K$ ). Вторая (коротковолновая) полоса при этом сканировании вблизи точки  $K$  ( $\Theta_{III} \rightarrow 30^\circ$ ) в спектрах пропускания не наблюдалась, что связано с интенсивным рассеянием света при  $\lambda < 500 \text{ nm}$ . Некоторое различие в спектрах, полученных при сканировании II и III в области точки  $K$  (рис. 3 и 4), может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, отклонением реального пути сканирования от теоретического (такое отклонение представляется более вероятным при сканировании II, поскольку сканирование III происходит в хорошо определенной ростовой плоскости образца). Во-вторых, погрешность измерений обусловлена разной толщиной образцов, которые использовались в этих двух сканированиях. Различия толщины возникает из-за неодинаковой формы образцов, задаваемой условиями их фиксации для вращения в разных плоскостях.

## 6. Обсуждение результатов

В согласии с существующими представлениями наблюдаемое в наших экспериментах положение минимума характерной полосы в спектре пропускания фотонного кристалла соответствует брэгговской длине волны. Поведение полос в спектрах пропускания (рис. 2–4) хорошо коррелирует со спектрально-угловыми зависимостями интенсивности брэгговской дифракции света на структуре опалов, которые были изучены нами ранее [17–19]. Теоретически интенсивность брэгговской дифракции (упругого рассеяния света) с преобразованием волнового вектора  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$  выражается общей формулой вида

$$I(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) = A |\varepsilon(\mathbf{K}' - \mathbf{K})|^2 S(\mathbf{K}' - \mathbf{K}). \quad (5)$$

Здесь  $S(\mathbf{K}' - \mathbf{K})$  — структурный фактор,  $\varepsilon(\mathbf{K}' - \mathbf{K})$  — компоненты Фурье периодической диэлектрической функции  $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ ,  $\mathbf{a}$  — вектор трансляции прямой

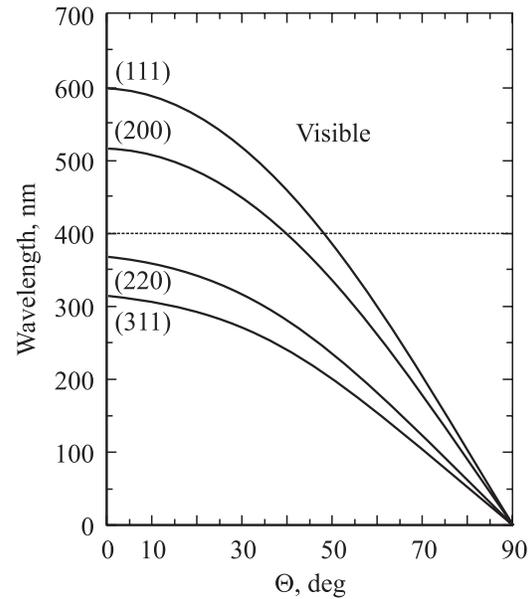


Рис. 5. Зависимости брэгговской длины волны от угла падения для дифракции на системах различных плоскостей ГЦК-решетки, вычисленные при  $R = 135 \text{ nm}$ ,  $n_{\text{eff}} \approx 1.36$ .

решетки. Структурный фактор имеет максимумы по направлениям рассеяния, которые определяются условием  $\mathbf{K}' - \mathbf{K} = \mathbf{b}$  (см. (1)). При этом интенсивность дифракции не равна нулю для плоскостей кристалла с  $\varepsilon(\mathbf{b}) \neq 0$ .

Как видно из условия (1), брэгговская дифракция на кристаллической плоскости происходит по закону зеркального отражения относительно вектора  $\mathbf{b}$ , играющего роль нормали к этой плоскости. Поскольку оптическое поглощение и фоновое отражение в опалах малы, спектры пропускания и брэгговской дифракции взаимно дополняют, что выражается уравнением

$$T_{\mathbf{K}}(\lambda) = 1 - \sum_{\mathbf{b}} I_{\lambda}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \Big|_{\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{b}}. \quad (6)$$

Здесь  $T_{\mathbf{K}}(\lambda)$  — зависимость спектра пропускания от длины волны света  $\lambda$  при заданном направлении  $\mathbf{K}$  падающей волны,  $I_{\lambda}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \Big|_{\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{b}}$  — интенсивность брэгговской дифракции на кристаллической плоскости с вектором  $\mathbf{b}$  при заданной длине волны света. В (6) суммирование по векторам обратной решетки  $\mathbf{b}$  означает учет всех процессов брэгговской дифракции, определяемых уравнением (1).

В соответствии с уравнением (1) в идеальной ГЦК-решетке зависимость брэгговской длины волны от угла падения света  $\Theta$  на плоскость  $(hkl)$  имеет вид

$$\lambda_{(hkl)}(\Theta) = 2d_{(111)} n_{\text{eff}} \left( \frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} \cos \Theta. \quad (7)$$

Входящая в эту формулу величина  $d_{(111)} n_{\text{eff}} \approx 300 \text{ nm}$  измерена для наших образцов опалов в работе [21].

На рис. 5 представлены зависимости (7) для дифракции света на низкоиндексных плоскостях  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  и  $\{311\}$  ГЦК-решетки опалов. Видно, что для таких образцов дифракция в видимом диапазоне спектра (400–700 nm) возможна только на системах плоскостей типа  $\{111\}$  и  $\{200\}$ , для других систем плоскостей дифракционные условия выполняются в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Для низкоиндексных плоскостей  $\{210\}$  и  $\{211\}$  зависимости  $\lambda_{(hkl)}(\theta)$  на рис. 5 не приводятся, поскольку для них структурный фактор в формуле (5) равен нулю [22]. В дальнейшем для наших образцов обсуждается только дифракция видимого света на плоскостях типа  $\{111\}$  и  $\{200\}$ .

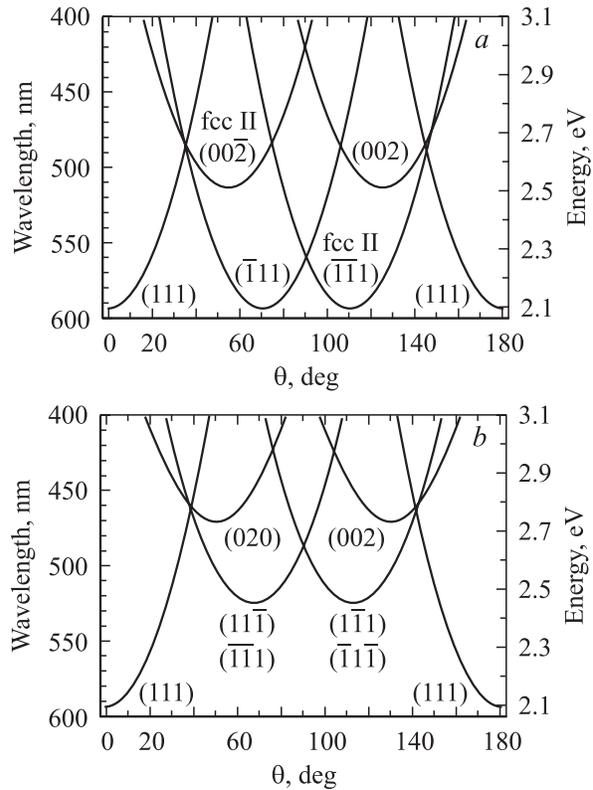
Как уже отмечалось, возникновение запрещенной фотонной зоны обусловлено брэгговской дифракцией световых волн на периодически модулированной диэлектрической структуре [1–5]. В случае брэгговской дифракции света на системе плоскостей с индексами Миллера  $\{hkl\}$  по аналогии с (7) получаем следующую зависимость измеряемой в вакууме брэгговской длины волны от угла падения света на образец  $\theta$ :

$$\lambda_{(hkl)}(\theta) = 2d_{(111)}n_{\text{eff}} \left( \frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} \times \Phi_{(hkl)} \cos(\theta - \Psi_{(hkl)}). \quad (8)$$

Здесь угол  $\Psi_{(hkl)}$  и геометрический фактор  $\Phi_{(hkl)}$  ( $0 < \Phi_{(hkl)} \leq 1$ ) определяются взаимной ориентацией векторов  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{b}_{(hkl)}$  и  $\mathbf{b}_{(111)}$ , причем угол  $\theta$  измеряется относительно вектора  $\mathbf{b}_{(111)}$ . Из сказанного выше следует, что условие брэгговской дифракции (8) определяет энергетическое положение фотонных стоп-зон для пространственных направлений, определяемых углом  $\theta$ . Прямая экспериментальная проверка этого положения являлась одной из задач данной работы.

На рис. 6 показаны рассчитанные длины волн брэгговской дифракции для сканирований I (рис. 6, a) и II (рис. 6, b) зоны Бриллюэна двойникованной ГЦК-структуры. Эти величины, вычисленные по формуле (8) для каждой плоскости из множеств  $\{111\}$  и  $\{200\}$ , приведены как функции угла  $\theta$ . Хотя при расчетах был использован параметр  $d_{(111)}n_{\text{eff}} \approx 300$  nm конкретной фотонной структуры, такие зависимости для любой ГЦК-структуры могут быть получены из рис. 6 путем линейного масштабирования по параметру  $dn_{\text{eff}}$ . Аналогичным образом по параметру  $dn_{\text{eff}}$  масштабируется положение стоп-зон.

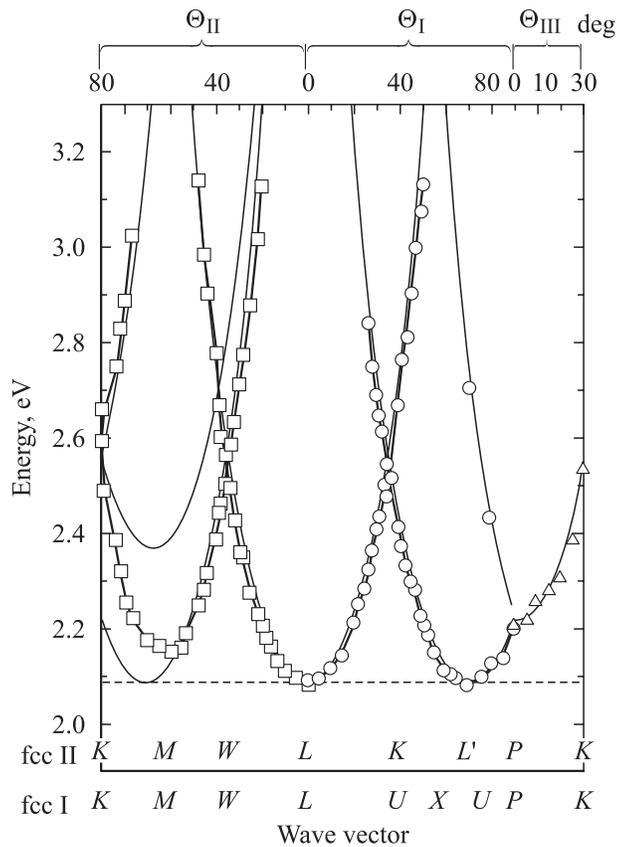
Экспериментальные зависимости положения минимумов полос в спектрах пропускания, полученные в результате обработки спектров (рис. 2–4), представлены на рис. 7. Для сравнения сплошными линиями показана совокупность рассчитанных с использованием формулы (8) зависимостей  $\lambda_{(hkl)}$ , которые соответствуют трем сканированиям зоны Бриллюэна (I, II и III на рис. 1). Пути сканирования указаны на нижней шкале рис. 7 для структур ГЦК-I и ГЦК-II. Используя данные рис. 7,



**Рис. 6.** Зависимости брэгговской длины волны от угла падения для дифракции на системах различных плоскостей ГЦК-решетки, рассчитанные по формуле (8) для сканирований I (a) и II (b) зоны Бриллюэна. Результаты расчета при  $R = 135$  nm,  $n_{\text{eff}} \approx 1.36$  представлены для видимого диапазона ( $\lambda > 400$  nm).

обсудим особенности эволюции запрещенной фотонной зоны синтетических опалов при обходе поверхности зоны Бриллюэна. Из рис. 7 видно, что вычисленные энергетические положения стоп-зон, соответствующие плоскостям типа  $\{111\}$ , в целом согласуются с экспериментальными данными. В частности, наблюдается хорошее согласие для энергетического положения запрещенной фотонной зоны (2.09 eV) в двух точках  $L$  зоны Бриллюэна. Этим точкам при сканировании I отвечают углы  $\Theta_1 = 0$  и  $70.5^\circ$ , определяющие ориентацию ростовой (111) и неростовой  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  плоскостей дифракции соответственно. Энергетический минимум в положении запрещенной фотонной зоны, который соответствует точке  $L$ , определяет красную границу в положении запрещенной фотонной зоны опалов.

Хорошее согласие экспериментальных данных (рис. 7) с зависимостью (8) позволяет заключить, что основные особенности запрещенной фотонной зоны в видимом диапазоне (1.5–3.0 eV) обусловлены брэгговской дифракцией света на плоскостях типа  $\{111\}$  двойникованной ГЦК-структуры. Как видно, спектральное положение минимумов полос в спектрах пропускания при разных ориентациях отвечает брэгговским длинам волн для отражения на плоскостях типа  $\{111\}$ . Дифракция света



**Рис. 7.** Экспериментальная зависимость спектрального положения минимумов полос в спектрах пропускания, представленных на рис. 2–4 (кружки — сканирование I, квадраты — сканирование II, треугольники — сканирование III). Сплошными кривыми представлены расчетные зависимости (8) с теми же параметрами, что для рис. 6.

на плоскостях типа  $\{200\}$  в данной работе экспериментально не наблюдалась, что, скорее всего, связано с малостью Фурье-компонент  $\varepsilon(\mathbf{b}_{(200)})$  (согласно [23],  $|\varepsilon(\mathbf{b}_{(200)})|/|\varepsilon(\mathbf{b}_{(111)})| \sim 10^{-1}$  для незаполненного опала).

Некоторое рассогласование экспериментальных и расчетных данных наблюдается при сканировании II, особенно вблизи точки  $M$  (рис. 7). Экспериментальная зависимость энергии стоп-зон от угла  $\Theta_{II}$  имеет минимум при  $\approx 2.15$  eV (577 nm), который находится по энергии ниже расчетной кривой (теоретическое значение минимума энергии в точке  $M$  составляет  $\approx 2.37$  eV (522 nm)), но все же выше абсолютного минимума  $\approx 2.08$  eV (596 nm), соответствующего точке  $L$  (штриховая линия на рис. 7). Это расхождение можно объяснить, если обратиться к изображению зоны Бриллюэна на рис. 1. Видно, что точки  $M$  и  $L$  зоны Бриллюэна лежат в очень близких плоскостях, параллельных ростовой плоскости (111). Можно предположить, что в реальных образцах синтетических опалов имеется незначительная разориентация разных областей в ростовом слое (111) по углу поворота относительно оси роста [111] (по углу  $\Theta_{III}$ ). Тогда в формирова-

ние экспериментально наблюдаемой полосы в спектрах пропускания вносят дополнительный вклад те области на поверхности зоны Бриллюэна, которые расположены рядом с точкой  $L$  и, следовательно, имеют меньшую энергию запрещенной фотонной зоны, чем в точке  $M$ .

Экспериментально наблюдаемая полоса в спектре пропускания дает информацию не только об энергетическом положении соответствующей стоп-зоны, но и о ее ширине, которая тем больше, чем больше контраст (глубина модуляции) диэлектрической проницаемости. Действительно, для идеального фотонного кристалла, следуя [2], получаем следующую оценку ширины запрещенной зоны:

$$\frac{\Delta\lambda_b}{\lambda_0} = \frac{|\varepsilon(\mathbf{b})|}{\varepsilon_0}, \quad (9)$$

где  $\lambda_0$  — длина волны света в кристалле, а  $\varepsilon(\mathbf{b})$  — Фурье-компоненты диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$ . Для незаполненного опала, используя значение  $\varepsilon_0 = 1.35^2$  и оценку  $|\varepsilon(\mathbf{b}_{(111)})| \leq 0.1$ , из (9) находим  $\Delta\lambda_b/\lambda_0 \leq 0.05$ . Эта ширина хорошо согласуется с шириной стоп-зоны, рассчитанной в одномерной модели фотонного кристалла, описанной в [21].

Используя в качестве масштаба значение „собственной“ ширины запрещенной фотонной зоны  $\Delta\lambda_b$ , обсудим теперь возможные механизмы дополнительного уширения полос пропускания. Из рис. 2, 3 хорошо видно, что полоса пропускания, соответствующая запрещенной фотонной зоне вблизи точки  $L$  для ростовой плоскости (111) ( $\Theta_I = 0^\circ$ ), имеет существенно меньшую ширину, чем полоса в области точки  $L'$ , относящаяся к неростовой плоскости ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ( $\Theta_I = 70.5^\circ$ ), и чем полоса вблизи точки  $M$ , которая также связана с неростовой плоскостью ( $11\bar{1}$ ). Если для ростовой плоскости (111) ширина полосы минимальна и составляет  $\approx 20$  nm, что соответствует  $\Delta\lambda_b/\lambda_0 \approx 0.1$  и близко к теоретической оценке на основе (9), то ширина остальных полос составляет 30–50 nm. Это различие можно объяснить, связав ширину полос в спектре пропускания со степенью несовершенства соответствующих брэгговских плоскостей. Напомним, что ростовая плоскость (111) значительно совершеннее, чем неростовые плоскости типа  $\{111\}$ , в которых нарушена плотная гексагональная упаковка сфер  $a\text{-SiO}_2$  вследствие случайной упаковки ростовых слоев (111) по оси роста [111]. Как отмечалось в разделе 2, исследуемые образцы имели коэффициент корреляции упаковки  $p \approx 0.8$ , при этом наиболее вероятно было образование двойников, в которых участки регулярной ГЦК-структуры включают около десяти гексагональных слоев. Несовершенство структуры неростовых плоскостей типа  $\{111\}$  приводит к уменьшению размеров участков правильного расположения сфер  $a\text{-SiO}_2$  в этих плоскостях и уширению соответствующих им полос в спектрах пропускания, а также к уменьшению глубины провала в этих полосах.

Отметим еще одну характерную особенность спектров пропускания. При нормальном падении света на ростовую плоскость (111) опала спектральная полоса

(стоп-зона) наблюдается на фоне пропускания ( $\approx 90\%$ ), слабо зависящего от  $\lambda$  (рис. 2 и 3). Наличие слабой спектральной зависимости фонового коэффициента пропускания вне стоп-зоны можно связать с уменьшением коэффициента поглощения пластинок с ростом длины волны [21]. Однако из рис. 2–4 видно, что при отклонении от нормали, особенно при больших углах  $\Theta$ , зависимость фонового коэффициента пропускания от длины волны становится существенной: фоновое пропускание заметно падает с уменьшением  $\lambda$ . Такое поведение спектров пропускания можно объяснить на основе результатов работ [17–19,24], посвященных изучению дифракции света в опалах. Действительно, дифракция белого света при малых углах  $\Theta$  на ростовых плоскостях (111) опала удовлетворяет брэгговскому условию (1), и цветовой состав дифрагированного света соответствует узкому спектральному диапазону. В этом случае из-за отсутствия дифракции в широком спектральном диапазоне фон в спектрах пропускания является постоянным, что согласуется с уравнением баланса энергии (6). Однако в тех случаях, когда свет падает под большими углами  $\Theta$ , наблюдаются более сложные дифракционные картины, представляющие собой спектральное разложение пучка белого света при его дифракции на случайно упакованных вдоль оси роста плоскостях (111). Такое расширение спектрального состава света, который уходит из канала пропускания за счет дифракции, и приводит к уменьшению фонового пропускания при увеличении угла  $\Theta$  (в соответствии с уравнением (6)).

## 7. Заключение

В результате совместного комплексного измерения спектров пропускания в данной работе и брэгговской дифракции света в [17–19,24] получена достаточно полная картина запрещенной фотонной зоны синтетических опалов. В отличие от литературных данных, где запрещенная фотонная зона исследовалась только в окрестности  $L$ -точки зоны Бриллюэна [6,8,10–12], в настоящей работе дисперсия запрещенной фотонной зоны измерена для всей поверхности зоны Бриллюэна двойникованной ГЦК-решетки опалов. Наши результаты непосредственно свидетельствуют об отсутствии полной запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах со слабым контрастом диэлектрической проницаемости. Для опала с параметром  $d_{(111)}n_{\text{eff}} \approx 300$  нм дисперсия запрещенной фотонной зоны в видимой области хорошо описывается совокупностью дисперсионных зависимостей для стоп-зон, соответствующих плоскостям типа  $\{111\}$  двойникованной ГЦК-структуры. Наблюдавшееся неоднородное уширение полос и наличие фона в спектрах пропускания объяснено наличием различных типов структурной неупорядоченности реальных синтетических опалов.

Авторы благодарны М.И. Самойловичу за предоставление образцов для измерений, Д.Е. Усвятю, К.Б. Самусеву и Ю.Э. Китаеву за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 20, 2059 (1987).
- [2] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 23, 2486 (1987).
- [3] K. Busch, S. John. Phys. Rev. E **58**, 3, 3896 (1998).
- [4] Confined Electrons and Photons. New Physics and Applications / Ed. E. Burstein, C. Weisbuch. Plenum Press, N.Y. (1995); J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.D. Winn. Photonic Crystals. Princeton Univ. Press (1995).
- [5] E. Yablonovitch. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 2443 (1993).
- [6] 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**, 11–12, 1349 (1995); Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev. Phys. Rev. B **55**, 20, R13 357 (1997).
- [7] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khairulin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 897 (1998).
- [8] I.I. Tarhan, G.H. Watson. Phys. Rev. Lett. **76**, 2, 315 (1996).
- [9] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. Science **281**, 802 (1998).
- [10] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. Phys. Rev. E **55**, 6, 7619 (1997).
- [11] S.G. Romanov, N.P. Johnson, A.V. Fokin, V.Y. Butko, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **70**, 16, 2091 (1997).
- [12] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Osana, V. Fornés, A. Mifsud. Appl. Phys. Lett. **71**, 1, 1148 (1997); H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés, A. Mifsud. Phys. Rev. B **59**, 3, 1563 (1999).
- [13] A. Reynolds, F. López-Tejiera, D. Cassagne, F.J. Garsía-Vidal, C. Jouanin, J. Sánchez-Dehesa. Phys. Rev. B **60**, 16, 11 422 (1999).
- [14] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП **35**, 6, 710 (2001); V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. J. Non-Cryst. Sol. **299–302**, 1062 (2002).
- [15] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. E **61**, 5, 5784 (2000).
- [16] J. Huang, N. Eradat, M.E. Raikh, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. Phys. Rev. Lett. **86**, 21, 4815 (2001).
- [17] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, K.B. Samusev, D.E. Usvyat. 10th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St. Petersburg (2002). P. 120.
- [18] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, K.B. Samusev, D.E. Usvyat. Physica E **17**, 426 (2003).
- [19] А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. ФТТ **45**, 3, 434 (2003).
- [20] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 6th edition. John Wiley & Sons, Inc. (1986).
- [21] А.В. Барышев, А.В. Анкудинов, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. ФТТ **44**, 9, 1573 (2002).
- [22] R.J. Carlson, S.A. Asher. Appl. Spectr. **38**, 3, 297 (1984).
- [23] H.M. van Driel, W.L. Vos. Phys. Rev. B **62**, 15, 9872 (2000).
- [24] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. In press.