

Брэгговская дифракция света в искусственных опалах

© А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят

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

E-mail: alex.baryshev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2002 г.)

Наблюдались картины трехмерной дифракции света на кристаллической структуре образцов искусственных опалов, образованной плотноупакованными шарами $a\text{-SiO}_2$ субмикронных размеров. Установлено, что картина дифракции луча монохроматического света представляет собой ряд интенсивных максимумов, число и угловое положение которых зависят от длины волны и взаимной ориентации падающего луча и кристаллографических плоскостей образца. Дифракционные картины исследовались при наклонном падении света на ростовую поверхность образца (111) и при распространении света в плоскости (111) в направлениях, перпендикулярных оси роста образца. Для обеих геометрий рассеяния детально изучены спектрально-угловые зависимости интенсивности дифрагированного света. Экспериментальные данные интерпретированы в рамках модели, согласно которой основной вклад в наблюдаемые картины вносит брэгговская дифракция света на плотноупакованных слоях типа (111) гранецентрированной кубической решетки опала. Модель учитывает неупорядоченность чередования (111)-слоев вдоль оси роста образца, приводящую, в частности, к двойникованию гранецентрированной кубической решетки опала.

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

Рассеяние световых волн в периодических структурах (дифракционных решетках), известное как брэгговская дифракция, в последнее время привлекло внимание в связи с проблемой создания фотонных кристаллов [1,2]. Уникальное свойство фотонных кристаллов заключается в наличии у них зон энергетического спектра, запрещенных для распространения электромагнитных волн. Запрещенные зоны возникают вследствие брэгговской дифракции волн на периодически модулированной диэлектрической структуре, период которой сравним с длиной волны света. В зависимости от амплитуды модуляции диэлектрической проницаемости и симметрии решетки фотонных кристаллов последние могут обладать либо полной запрещенной фотонной зоной (для распространения света во всех направлениях в трехмерном пространстве), либо стоп-зонами (для распространения света в определенных кристаллографических направлениях). Обе возможности считаются весьма важными для создания оптических фильтров, переключателей и т.д. [2].

К числу наиболее перспективных материалов для создания фотонных кристаллов относят искусственные опалы, образованные плотноупакованными шарами $a\text{-SiO}_2$ [3–5], а также структуры на основе опалов, в которых поры заполнены различными диэлектриками [3,4], инвертированные опалы [5] и т.д. В опалах с периодом модуляции диэлектрических свойств (определяемым размером плотноупакованных частиц $a\text{-SiO}_2$), близким к длине волны видимого света, возникают стоп-зоны, наблюдаемые непосредственно в оптических спектрах. Большинство известных из литературы оптических исследований стоп-зон в опалах проводилось методами отражения или пропускания света [3,6–15]. При этом следует отметить ограниченность экспериментального материала, изложенного в этих работах. Так, в [6,9–12,15]

авторы проводили измерения только в геометрии отражения от ростовой плоскости (111), когда направления зеркального отражения света от поверхности образца и направления дифракции на периодической структуре совпадают; в [7] при измерении отражения проводилось интегрирование по пространственному углу; в [14] геометрия рассеяния не уточнялась (это относится также к работе [8], посвященной изучению фотонных структур на основе TiO_2). Особо следует выделить работы [16], в которых подробно исследована дифракция света на большом числе образцов природных опалов, однако структура и ориентация образцов не определялись; эти работы носили описательный характер и не привели к построению теории дифракции света в опалах. Таким образом, в большинстве предыдущих работ основное внимание уделялось отражению (пропусканию) света от ростовой плоскости (111) опалов, а трехмерная картина дифракции электромагнитных волн в опалах до настоящего времени не наблюдалась (для периодически модулированных слоистых коллоидных систем такие исследования проводились в работах [17,18]).

Основной целью данной работы было исследование картин трехмерной дифракции света на кристаллической структуре синтетических опалов. В геометрии обратного рассеяния в полном телесном угле (полусфере) дифракционные рефлекссы (пятна) наблюдались визуально и фотографировались с последующим исследованием спектрального состава и углового распределения интенсивности дифрагированного света. Было показано, что гексагональные плотноупакованные (ГПУ) слои (111) в опалах достаточно совершенны и поэтому обуславливают брэгговскую дифракцию, ответственную за визуально наблюдаемые картины рассеяния света. При падении светового пучка на образец перпендикулярно оси его роста наблюдалось качественное изменение

дифракционной картины в зависимости от направления падения пучка в плоскости, перпендикулярной этой оси. Картины трехмерной дифракции отчетливо выявляют наличие в опалах двойникованной гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры, усложненной беспорядком в чередовании (111)-слоев, перпендикулярных оси роста.

Далее в разделе 1 рассматривается структура искусственных опалов; в разделе 2 представлены результаты исследования дифракции света в опалах методами фотография и оптической спектроскопии; в разделе 3 изложены основы теории дифракции света в опалах; раздел 4 посвящен сопоставлению теории и эксперимента и обсуждению результатов.

1. Характеризация образцов

Искусственные опалы, как и природные опалы [16], состоят из сферических частиц α -SiO₂, которые образуют ГПУ-слои, перпендикулярные направлению оси роста. В трехмерной плотноупакованной структуре возможны три различные положения таких слоев, обычно обозначаемые как *A*, *B* и *C* [19]. При формировании трехмерной плотной упаковки любые два соседних слоя имеют разные положения из этой совокупности. Периодическое чередование слоев в трехмерной плотной структуре в последовательности *ABCABC*... соответствует ГЦК-решетке, последовательность *ABABAB*... соответствует ГПУ-решетке. На практике в процессе роста синтетического опала, получаемого гравитационным осаждением коллоидных частиц α -SiO₂ с последующей их самоорганизацией, последовательность чередования слоев вдоль оси роста образца подчиняется вероятностному закону. Получающаяся одномерно неупорядоченная плотноупакованная структура (так называемая случайная плотная упаковка) характеризуется произвольным порядком чередования гексагональных слоев, например *ABACBACA*... Поэтому структура реальных опалов не является ни идеальной ГЦК-, ни идеальной ГПУ-решеткой (для плотноупакованной структуры невзаимодействующих шаров термодинамически более выгодной считается ГЦК-решетка [20]). В реальной кристаллической структуре опалов система ростовых плоскостей (111) (в терминах ГЦК-решетки), перпендикулярных направлению оси роста ξ , принципиально отличается от трех других систем плоскостей ГЦК-решетки: $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(11\bar{1})$. Это связано с наличием в синтетических опалах случайной упаковки слоев вдоль оси роста ξ , в результате чего эта ось оказывается структурно выделенной по отношению к трем другим осям $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[11\bar{1}]$, определенным в ГЦК-решетке.

В настоящей работе использовались образцы синтетических опалов, выращенные по технологии, предложенной в работе [21]. Размеры образцов составляли несколько сантиметров в основании и до одного сантиметра по высоте. Характеризация этих образцов с помощью атомно-силовой микроскопии и оптического пропускания была описана в нашей предыдущей работе [22], где было показано, что наиболее однородные

части образца формируются на более поздних стадиях его роста. Поэтому в данной работе предварительно отобранные наиболее однородные образцы распиливались перпендикулярно оси роста ξ на пластинки, из которых, в свою очередь, для оптических исследований выбирались наиболее совершенные пластинки, отвечающие последней стадии роста. Для таких пластинок с помощью метода атомно-силовой микроскопии была проведена привязка кристаллографических осей к геометрической форме и определены параметры решетки. Исследованные образцы состоят из плотноупакованных монодисперсных шарообразных частиц α -SiO₂, средний диаметр которых составляет от 200 до 400 нм в зависимости от образца. При таких параметрах кристаллической решетки опала условия брэгговской дифракции выполняются в диапазоне длин волн видимого света. Кроме того, изображения ростовых слоев (111), полученные в экспериментах по атомно-силовой микроскопии, демонстрируют высокую степень упорядоченности шаров α -SiO₂ в гексагональных слоях, т.е. наличие в каждом слое дальнего порядка на макроскопическом масштабе, который достигает сотен микрон.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Методика эксперимента. Картины дифракции света в геометрии обратного отражения и спектры дифракционно отраженного света от опалов измерялись на установке, схематически показанной на рис. 1 (эта схема отвечает частной геометрии эксперимента, когда падающий луч света лежит в плоскости ростовых слоев (111) образца и перпендикулярен оси его роста ξ). В качестве источника света *1* использовались He-Ne-, Ar- и Cu-лазеры или лампа накаливания. В последнем случае пучок коллимировался с помощью диафрагмы и линзы *2*. Далее узкий световой пучок направлялся на образец опала *3*, помещенный в центре сферического сосуда *4* диаметром 5 см. Сосуд с образцом заполнялся

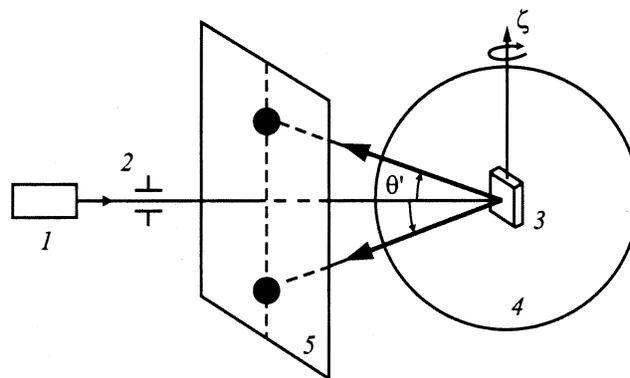


Рис. 1. Схема эксперимента: *1* — источник света, *2* — коллиimator, *3* — образец опала, *4* — сферический сосуд, *5* — экран. Схема относится к конкретному случаю, когда луч монохроматического света падает по направлению $[211]$ в ростовой (111) плоскости образца.

иммерсионной жидкостью для того, чтобы минимизировать некогерентное (диффузное) рассеяние света поверхностью образца. Это достигалось путем подбора жидкости с показателем преломления, близким к среднему показателю преломления опала. Как следствие в наших экспериментах отражение и преломление света на поверхности образца практически отсутствовали, а роль формы образца и рельефа его поверхности была несущественной. Использование сосуда сферической формы позволило исключить дополнительный источник искажения картин трехмерной дифракции, связанный с возможным преломлением света на границах раздела иммерсионная жидкость—стенка сосуда—воздух.

Для изучения рассеяния света при разной ориентации кристаллической структуры относительно падающего пучка образец можно было поворачивать вокруг ростовой оси ζ . При освещении белым светом площадь поперечного сечения пучка на поверхности образца составляла $1-1.5 \text{ mm}^2$. Для уменьшения размера пучка в некоторых экспериментах использовалась дополнительная фокусирующая линза с фокусным расстоянием 5 см. Трехмерная дифракция регистрировалась в геометрии обратного рассеяния в большом телесном угле обратной полусферы. Дифракционные рефлексии наблюдались визуально и фотографировались с экрана \mathcal{S} , который располагался на расстоянии около 5 см от образца и имел квадратную измерительную сетку с периодом 1 см. Кроме того, дифрагированный свет направлялся на входную щель спектрометра ДФС-12 с помощью световода диаметром 2 мм. Благодаря этому при измерении интенсивности дифрагированного света достигалось угловое разрешение около 1° .

2.2. Постановка задачи. Нашей задачей было исследование угловых и спектральных зависимостей интенсивности дифрагированного излучения при возбуждении монохроматическим и белым светом. Измерения проводились в двух геометриях рассеяния, схематически показанных на рис. 2, в предположении, что опал имеет идеальную ГЦК-решетку. Диаграммы на рис. 2 представлены в форме векторных треугольников, которые соответствуют уравнениям Лауэ [23]

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{b}, \quad (1)$$

определяющим направления главных максимумов брэгговской дифракции света на кристаллической структуре. Здесь \mathbf{K} и \mathbf{K}' — волновые векторы падающей и рассеянной волн в кристалле, \mathbf{b} — вектор обратной решетки, перпендикулярный системе „атомных“ плоскостей, ответственных за брэгговскую дифракцию. Для дальнейшего рассмотрения важно, что при упругом рассеянии, т.е. при $|\mathbf{K}'| = |\mathbf{K}|$, брэгговская дифракция на „атомной“ плоскости, определяемой вектором \mathbf{b} , происходит по закону зеркального отражения от этой плоскости. Представленные на рис. 2 диаграммы определяют все проявляющиеся в геометрии обратного рассеяния процессы дифракции света на системе наиболее плотноупакованных плоскостей ГЦК-решетки, какими являются

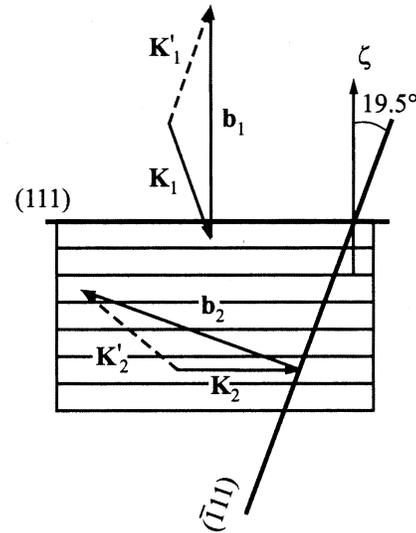


Рис. 2. Диаграммы рассеяния для изучаемых процессов брэгговской дифракции света на плоскостях $\{111\}$ ГЦК-решетки опалов. Процесс $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$ соответствует дифракции на системе ростовых слоев (111) с вектором $\mathbf{b}_1 \equiv \mathbf{b}_{(111)} \parallel [111]$, а процесс $\mathbf{K}_2 \rightarrow \mathbf{K}'_2$ отвечает рассеянию на системе плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ с вектором $\mathbf{b}_2 \equiv \mathbf{b}_{(\bar{1}\bar{1}1)} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]$.

четыре плоскости типа (111) . В наших экспериментах исследовалась дифракция на этих плоскостях, а именно на системе ростовых плоскостей (111) и на трех других системах плоскостей ГЦК-решетки: $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$.

Первая диаграмма на рис. 2 относится к эксперименту по рассеянию, в котором свет падал нормально или наклонно на ростовую плоскость (111) опала, перпендикулярную вектору $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_{(111)}$, и исследовалось рассеяние $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$ в обратном направлении. Во втором случае падающий свет распространялся в ростовой плоскости (111) (волновой вектор \mathbf{K}_2 перпендикулярен оси роста ζ опала). Соответствующая диаграмма на рис. 2 отвечает конкретному случаю дифракции падающего пучка света, когда его волновой вектор \mathbf{K}_2 параллелен направлению $[211]$, лежащему в ростовой плоскости, и в обратном рассеянии актуально брэгговское отражение $\mathbf{K}_2 \rightarrow \mathbf{K}'_2$ на плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$ с вектором $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_{(\bar{1}\bar{1}1)}$. При повороте кристалла вокруг оси ζ в этой схеме экспериментально изучалась трехмерная дифракция $\mathbf{K}_2 \rightarrow \mathbf{K}'_2$ как на плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$, так и на эквивалентных ей плоскостях $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(11\bar{1})$. Рассмотрим результаты измерений, полученные в каждом из этих двух случаев.

2.3. Дифракция света на ростовой плоскости опала (111) . При наклонном падении белого света на ростовую плоскость (111) опала при диаметре шаров $\alpha\text{-SiO}_2$, равном 270 нм, и углах падения примерно до 60° в наших экспериментах наблюдается яркий дифракционный рефлекс в направлении зеркального отражения. В случае падения света на ростовую поверхность образца возникает дифракция на системе „атомных“ плоскостей (111) . Этой системе соответствует вектор обратной решетки $\mathbf{b}_{(111)}$, параллельный

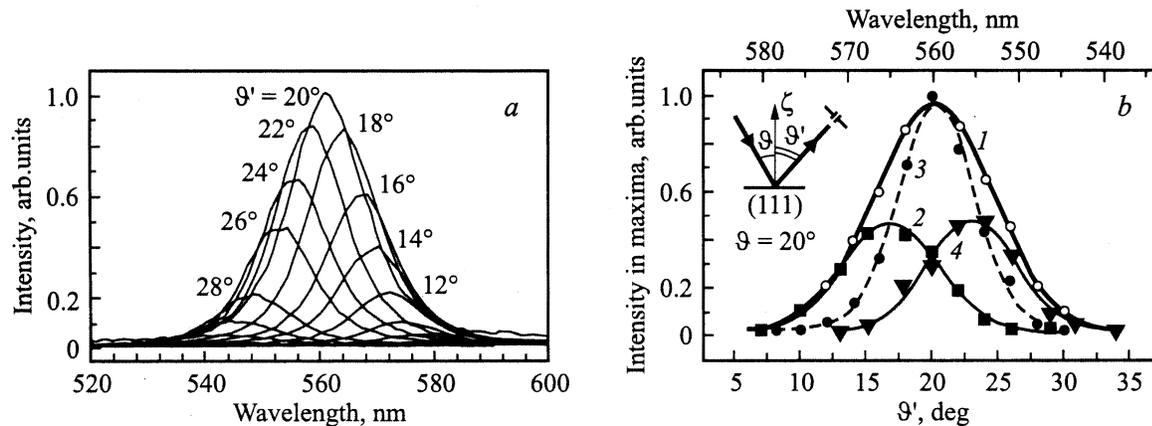


Рис. 3. *a* — спектры дифракционного рассеяния на системе ростовых плоскостей (111), измеренные при фиксированном угле падения белого света $\vartheta = 20^\circ$ и разных углах отражения ϑ' . *b* — спектрально-угловая зависимость интенсивности дифракции при освещении белым светом (1) и угловые зависимости интенсивности рассеяния монохроматического света с длинами волн $\lambda = 550$ (2), 560 (3) и 570 nm (4). Экспериментальные точки на кривой 1 части *b* (светлые кружки) соответствуют максимумам спектральных кривых, приведенных на части *a*: нижняя шкала показывает угловое положение максимумов; верхняя шкала длин волн показывает спектральное положение максимумов и относится только к спектрально-угловой зависимости 1. На вставке показана геометрия опыта.

направлению из центра Γ зоны Бриллюэна ГЦК-решетки в точку L , т.е. вдоль нормали $[111]$ к поверхности (111). Брэгговская дифракция обусловлена взаимодействием света с периодическими компонентами диэлектрической проницаемости, а зеркальное отражение — взаимодействием с однородным (пространственно усредненным) диэлектрическим фоном. Из диаграммы процесса рассеяния $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$ (рис. 2) видно, что при отождествлении поверхности образца с ростовой плоскостью (111) опала направления брэгговской дифракции на плоскостях (111) и зеркального отражения от поверхности образца совпадают, т.е. на наблюдаемый дифракционный максимум в общем случае накладывается зеркальное отражение. В наших экспериментах из-за наличия иммерсионной жидкости с диэлектрической проницаемостью, близкой к проницаемости опала, зеркальная компонента была существенно подавлена.

Геометрия эксперимента показана на вставке к рис. 3, *b*; углы падения ϑ и отражения ϑ' отсчитываются от нормали к поверхности роста образца. Для характеристики пятна, обусловленного дифракцией на системе плоскостей (111), при угле падения света $\vartheta = 20^\circ$ была измерена серия спектров дифрагированного света при различных углах ϑ' вблизи угла зеркального отражения $\vartheta' = \vartheta$. Выбор величины $\vartheta = 20^\circ$ для угла падения обусловлен тем, что он упрощает сопоставление результатов, полученных в разных геометриях рассеяния (см. раздел 4). Спектры дифракционного отражения, измеренные при освещении образца белым светом, представлены на рис. 3, *a*. Полученные путем обработки этих спектров угловые зависимости дифракции приведены на рис. 3, *b*. Кривая 1 на этом рисунке показывает зависимость от угла ϑ' интенсивности света в максимумах спектральных полос отражения, приведенных на рис. 3, *a*. Видно, что максимальное дифракционное

рассеяние наблюдается при длине волны 560 nm в направлении $\vartheta' = \vartheta = 20^\circ$, которое соответствует зеркальному отражению. Кривые 2–4 представляют найденные из экспериментальных данных (рис. 3, *a*) зависимости от угла ϑ' интенсивности дифракционного рассеяния монохроматического света при различных длинах волн λ .

2.4. Дифракция при падении света перпендикулярно оси роста ξ . При падении луча монохроматического света в плоскости гексагональных слоев (111) опала перпендикулярно оси его роста ξ (как на рис. 1) на экране наблюдается ряд дифракционных пятен. Простейшая дифракционная картина наблюдается в так называемой $[\bar{2}11]$ -геометрии, когда падающий в плоскости (111) луч направлен вдоль лежащего в этой плоскости направления $[\bar{2}11]$ (обозначения относятся к ГЦК-решетке). В $[\bar{2}11]$ -геометрии дифракционная картина на экране состоит из двух пятен, симметрично смещенных вдоль оси ξ относительно падающего луча (рис. 1 и 4). Угловое отклонение $|\theta'|$ центров двух симметрично расположенных пятен тем больше, чем меньше длина волны падающего света. Это иллюстрируется приведенными на рис. 4 фотографическими изображениями дифракционной картины, полученными на экране при освещении образца монохроматическим светом He–Ne-, Cu- и Ar-лазеров. При повороте кристалла вокруг оси ξ число и расположение дифракционных пятен, наблюдаемых в $[\bar{2}11]$ -геометрии, меняются с периодом 60° . При этом картина „двух пятен“ повторяется через каждые 60° , когда направление падения света совпадает с одним из направлений $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[1\bar{2}1]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, лежащих в ростовой плоскости (111) и эквивалентных направлению $[\bar{2}11]$. При ориентации луча монохроматического света по высокосимметричным направлениям типа $[0\bar{1}1]$, лежащим в ростовой плоскости (111), в дифракционном отражении наблюдаются

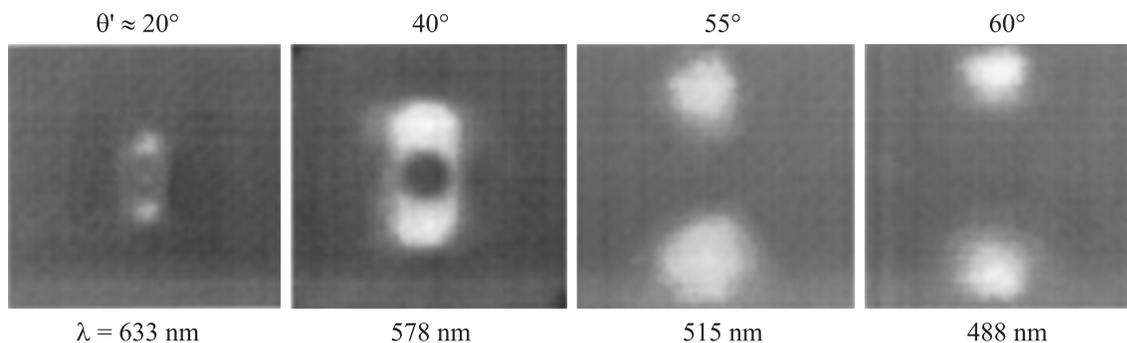


Рис. 4. Фотографическое изображение картин дифракции на экране (рис.1) при падении в направлении $[\bar{2}11]$ монохроматического света с длинами волн $\lambda = 633, 578, 515$ и 488 nm. Приведены значения углов регистрации θ' , соответствующие этим длинам волн.

четыре рефлекса, расположенные в вершинах прямоугольника, стороны которого параллельны и перпендикулярны оси роста. В этой работе мы ограничиваемся представлением экспериментальных результатов для дифракции в $[\bar{2}11]$ -геометрии, так как их достаточно для понимания общей картины дифракции света в опалах (см. раздел 4).

2.5. Спектрально-угловые характеристики дифрагированного излучения. Вследствие условия (1) зависимости интенсивности брэгговской дифракции от длины волны света и угла рассеяния взаимосвязаны. Поэтому, рассматривая во взаимосвязи полученные при освещении белым светом спектральные и угловые характеристики дифракции, далее будем называть их спектрально-угловыми зависимостями. В согласии с изложенными выше результатами исследования дифракции в монохроматическом свете в $[\bar{2}11]$ -геометрии при освещении образцов опала белым светом (сплошной спектр) на экране наблюдается вытянутая в вертикальном направлении окрашенная полоска (угловая ширина 10°) дифрагированного света, ориентированная в пространстве параллельно оси роста образца ζ (рис. 1). Визуально наблюдаемая окрашенная полоска представляет собой спектральное разложение белого света в двух симметричных направлениях относительно падающего луча. Для нашего образца, в котором диаметр шаров α -SiO₂ равен 270 nm рассеянию назад под малыми углами ($|\theta'| \rightarrow 0$) соответствует красный цвет, а при увеличении угла $|\theta'|$ длина волны дифрагированного света уменьшается.

Спектральный состав дифрагированного белого света в $[\bar{2}11]$ -геометрии подробно исследовался в зависимости от угла θ' (в эксперименте, схема которого показана на рис. 1, этот угол менялся путем перемещения световода, с помощью которого сигнал подавался на спектрометр). Спектры отражения, измеренные при разных значениях угла $\pm\theta'$, представлены на рис. 5, *a* и *b*. Спектры, показанные на рис. 5, *a*, относятся к рассеянию света в нижнюю часть обратной полусферы в интервале углов $-60 < \theta' < 0^\circ$, а спектры, приведенные на рис. 5, *b*, соответствуют рассеянию в верхнюю часть той же полусферы в симметричном интервале углов $0 < \theta' < 60^\circ$.

В обоих случаях (рис. 5, *a* и *b*) наиболее интенсивные полосы отражения наблюдаются при углах $\theta' = \pm 40^\circ$, причем абсолютному максимуму в этих спектрах соответствует длина волны $\lambda \approx 570$ nm (желтый свет). На рис. 5, *c* приведена спектрально-угловая зависимость интенсивности в максимумах спектральных полос отражения, представленных на рис. 5, *a* и *b*. На этом рисунке отчетливо видны два максимума интенсивности при $\theta' = \pm 40^\circ$.

2.6. Предварительное обсуждение. Представляет интерес сравнение спектрально-угловых зависимостей распределения дифрагированного света, которые возникают в двух геометриях рассеяния, показанных на рис. 2. Для обеих зависимостей характерно наличие максимумов в угловом распределении интенсивности дифрагированного света: в случае падения пучка белого света на ростовую поверхность (111) имеется один максимум (рис. 3, *b*), а при падении пучка в плоскости (111) в направлении $[\bar{2}11]$ — два максимума (рис. 5, *c*). Угловое положение каждого из максимумов определяет направление, в котором основная часть дифрагированного излучения выходит из образца. Согласно рис. 3, *b*, спектральная ширина дифракционного пятна равна примерно 20 nm, полная угловая ширина дифракционного максимума составляет $\approx 10^\circ$ при освещении белым светом и $\approx 5^\circ$ при монохроматическом освещении. Из рис. 5, *c* следует, что спектральная ширина полоски дифрагированного света в верхнюю и нижнюю полусферы равна приблизительно 100 nm, а ширина угловой зависимости распределения дифрагированного света составляет $\approx 20^\circ$. Существенная разница в найденных величинах как спектральной, так и угловой ширины дифракционных максимумов для двух обсуждаемых геометрий рассеяния (рис. 2) свидетельствует о различных условиях дифракции в этих двух случаях.

Как уже отмечалось, дифракция $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$ (рис. 2) должна проявляться в направлении зеркального отражения от ростовой плоскости (111). Дифракции этого типа посвящены практически все работы, в которых исследовались фотонные стоп-зоны в опалах. Представленные выше результаты (рис. 3) существенно дополняют данные этих исследований, поскольку в них содержится детальная информация о спектральном составе и угловых

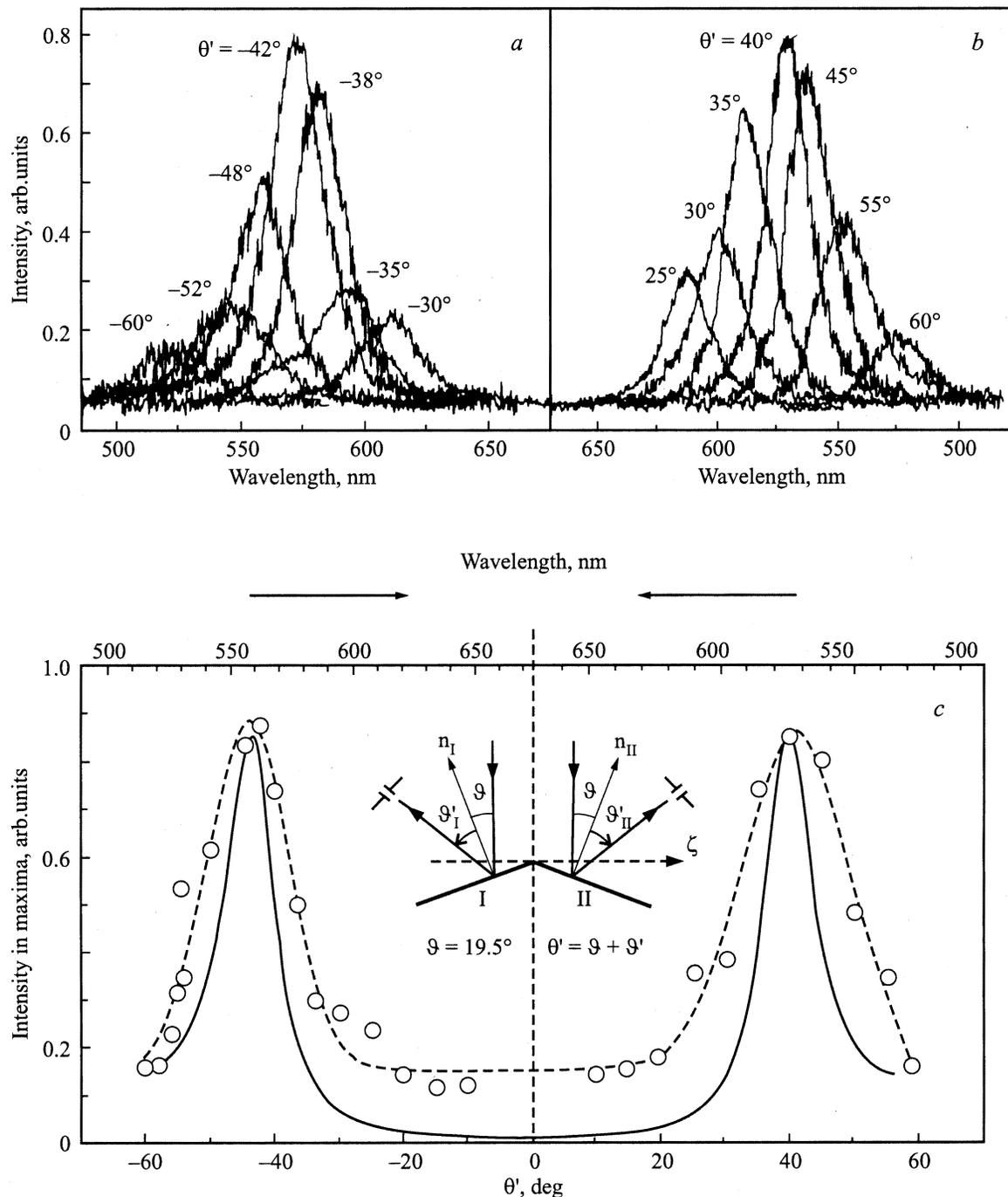


Рис. 5. *a, b* — спектры рассеяния, измеренные при разных углах регистрации θ' света при освещении образца белым светом в направлении $[211]$. *c* — спектрально-угловая зависимость интенсивности в максимумах спектров рассеяния белого света, изображенных на частях *a* и *b*. Экспериментальные данные показаны кружками и штриховой линией, результаты расчета — сплошной линией. На вставке — геометрия рассеяния света от двух систем плоскостей типа $(\bar{1}11)$, принадлежащих решеткам fcc I и fcc II двойникованной ГЦК-структуры.

характеристиках дифрагированного пучка. Кроме того, в наших измерениях вследствие использования иммерсионной жидкости дифракционная компонента излучения не маскируется обычным зеркальным отражением. Это важно, в частности, для дальнейшего определения оптических характеристик образца на основе закона Брэгга.

Согласно рис. 2, брэгговская дифракция $\mathbf{K}_2 \rightarrow \mathbf{K}'_2$ на плоскости $(\bar{1}11)$ также должна приводить к появлению одного дифракционного максимума в плоскости рассеяния, которая включает векторы \mathbf{K}_2 и $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_{(\bar{1}11)}$. В случае ГЦК-решетки эта дифракционная картина должна повторяться, если повернуть кристалл вокруг

оси ξ на угол 120 или 240° (в ГЦК-решетке ось ξ является осью вращения третьего порядка). На самом деле наблюдаемая при освещении монохроматическим светом картина дифракции в случае $\mathbf{K} \parallel [211]$ (рис. 4) существенно сложнее: она состоит из двух пятен, симметрично расположенных на оси роста ξ , и повторяется через каждые 60° при повороте кристалла вокруг оси ξ . Таким образом, экспериментальные картины дифракции при $\mathbf{K} \perp \xi$ не удается объяснить, если основываться на модели идеальной ГЦК-структуры.

Далее (в разделах 3, 4) показано, что наблюдаемое удвоение числа дифракционных рефлексов обусловлено наличием беспорядка в чередовании плотноупакованных слоев (111) вдоль оси роста, который приводит к возникновению ростовых двойников ГЦК-решетки. Неупорядоченность последовательности ростовых слоев (111) в искусственных опалах оказывается ответственной и за те наблюдаемые особенности спектрально-угловых зависимостей дифракции, которые не должны иметь места в регулярных кристаллических решетках.

3. Особенности дифракции света в опалах. Теория

3.1. Общие соотношения. Брэгговская дифракция электромагнитных волн видимого диапазона в общих чертах аналогична дифракции рентгеновских лучей [24,25]. В борновском приближении интенсивность упругого рассеяния (дифракции) монохроматической световой волны с частотой ω от полупространства, заполненного рассеивающей средой, выражается формулой вида

$$I(\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{Q}') = CS(\mathbf{K}' - \mathbf{K})|\varepsilon_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}}|^2. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{Q} и \mathbf{Q}' — волновые векторы падающей и дифрагировавшей волн, измеряемые в вакууме, \mathbf{K} и \mathbf{K}' — соответствующие векторы внутри рассеивающей среды, а коэффициент S определяет преобразование световой волны $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{K}$ и $\mathbf{K}' \rightarrow \mathbf{Q}'$ на границе образца. В формуле (2) структурный фактор

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) &= \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp[-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\mathbf{R}_l] \right|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \exp[-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})] \end{aligned} \quad (3)$$

зависит от положений \mathbf{R}_l рассеивателей (шаров $a\text{-SiO}_2$ в опале), и именно он определяет картины дифракции в соответствии с формулой для интенсивности (2).

Неоднородная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{r})$ рассеивающего объема входит в (2) через свои фурье-компоненты $\varepsilon_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}}$. В фотонных кристаллах диэлектрическая проницаемость периодична с векторами

трансляции решетки \mathbf{a} , т.е. $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{a})$. Она разлагается в ряд Фурье

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} \varepsilon_{\mathbf{b}} \exp(i\mathbf{b}\mathbf{r}), \quad \varepsilon_{\mathbf{b}} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{b}\mathbf{r}) \quad (4)$$

по векторам обратной решетки \mathbf{b} , причем $\varepsilon_{-\mathbf{b}} = \varepsilon_{\mathbf{b}}^*$ для вещественной функции $\varepsilon(\mathbf{r})$. При этом формула (2) содержит в качестве $\varepsilon_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}}$ только фурье-амплитуды $\varepsilon_{\mathbf{b}}$, которые выражаются интегралом (4) по объему Ω_0 элементарной ячейки и зависят от размера и формы рассеивающих объемов.

В качестве модели нулевого приближения будем рассматривать полупространство с однородной диэлектрической проницаемостью ε_0 , которая соответствует $\mathbf{b} = 0$. Для нее из (4) получаем

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_s f + \varepsilon_v (1 - f), \quad (5)$$

где ε_s и ε_v — диэлектрические постоянные внутри и вне шаров $a\text{-SiO}_2$, f — коэффициент объемного заполнения решетки ($f = 0.74$ для ГЦК-решетки). Эта постоянная определяет волновой вектор

$$\mathbf{K} = \sqrt{\varepsilon_0} \frac{\omega}{c} \left\{ (\mathbf{e}_x \cos \varphi + \mathbf{e}_y \sin \varphi) \cos \theta + \mathbf{e}_z \sin \theta \right\} \quad (6)$$

падающей волны в рассеивающей среде, \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y и \mathbf{e}_z — взаимно ортогональные орты. Вектор \mathbf{K}' волны, рассеянной в обратном направлении, отличается от (6) своими полярным $\pi - \theta'$ и азимутальным φ' углами, причем $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}'|$ при упругом рассеянии.

В случае идеальной трехмерной решетки с базисными векторами \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) сумма в (3) берется по узлам $\mathbf{R}_l = \sum_i \mathbf{a}_i l_i$, где l_i — целые числа. Результат суммирования (3) показывает [23], что главные максимумы интенсивности (2) для дифрагированного излучения возникают в тех направлениях \mathbf{K}' , которые удовлетворяют уравнению (1). „Атомная“ плоскость, ответственная за дифракцию, определяется перпендикулярным ей вектором обратной решетки $\mathbf{b} = \sum_{i=1,2,3} \mathbf{b}_i m_i$ с базисными векторами \mathbf{b}_i и индексами (m_1, m_2, m_3) . Из уравнений (1)–(3) следует [26], что при облучении белым светом идеальной трехмерной решетки возможно только селективное появление дифракционных максимумов при некоторых длинах волн. Для опалов наблюдается существенно иная структура дифракционных пятен (рис. 4 и 5): каждое из них представляет собой спектральное разложение белого света по углу дифракции. Такая структура наблюдаемых рефлексов в принципе совместима с предсказаниями теории дифракции на двумерной (плоской) решетке [26]. Чтобы конкретизировать это соответствие, рассмотрим картину дифракции света в опалах последовательно, начиная с модели отдельного слоя.

При дальнейшем обсуждении будем учитывать следующие специфические особенности строения опалов. В реальных опалах плотноупакованные ростовые слои упорядочены, а вдоль оси роста образца ξ такие слои чередуются случайным образом, занимая попеременно те или иные положения A, B, C , определенные в разделе 1. При послыном суммировании структурный фактор (3) представляется в виде произведения регулярного внутрислоевого S_{\parallel} и нерегулярного межслоевого S_{\perp} факторов

$$S(\Delta\mathbf{K}, p) = S_{\parallel}(\Delta\mathbf{K})S_{\perp}(\Delta\mathbf{K}, p), \quad (7)$$

где $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}' - \mathbf{K}$ — вектор рассеяния, а p — параметр, характеризующий случайную упаковку слоев вдоль оси роста ξ .

3.2. Дифракция света на отдельном слое. Внутрислоевой структурный фактор S_{\parallel} определяется двумя базисными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 гексагонального слоя (рис. 6), т.е. S_{\parallel} описывает дифракцию на двумерной структуре с индексами (m_1, m_2) . Суммирование по узлам плоской гексагональной решетки дает

$$S_{\parallel}(\Delta\mathbf{K}) = \prod_{i=1,2} S_i(\Delta\mathbf{K}) = \prod_{i=1,2} \frac{1}{N_i} \frac{\sin^2(N_i \Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i / 2)}{\sin^2(\Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i / 2)}, \quad (8)$$

где N_i — число ячеек вдоль вектора \mathbf{a}_i . В пределе $N_i \rightarrow \infty$ каждая из двух функций $S_i(\Delta\mathbf{K})$ в выражении (8) принимает вид

$$\lim_{N_i \rightarrow \infty} \frac{1}{N_i} \frac{\sin^2(N_i \Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i / 2)}{\sin^2(\Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i / 2)} = 2\pi \sum_{m_i} \delta(\Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i - 2\pi m_i), \quad (9)$$

где $i = 1, 2$; m_1 и m_2 — целые числа. Из (2) и (7)–(9) следует, что теоретически дельта-функции в выражении (9) соответствуют максимумам интенсивности брэгговской дифракции. Последние в случае отдельного гексагонального слоя возникают при значениях вектора рассеяния $\Delta\mathbf{K}$, удовлетворяющих условиям

$$\Delta\mathbf{K} \mathbf{a}_i = 2\pi m_i. \quad (10)$$

При заданных углах θ и φ для падающего пучка выражения (10) с учетом (5), (6) представляются в виде следующих уравнений для углов θ' и φ' , определяющих направление дифракции света:

$$\begin{cases} \cos \varphi' \sin \theta' - \cos \varphi \sin \theta = m_1 \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon_0} a}, \\ (\cos \theta' + \cos \theta) = \left(\frac{m_1}{2} - m_2\right) \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon_0} a}. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь $\lambda = 2\pi c / \omega$ — длина волны света в вакууме, $a = 2R$ — расстояние между узлами в плотноупакованном слое шаров $a\text{-SiO}_2$ радиуса R в опале.

Для описанного в разделе 2.4 эксперимента в геометрии $[\bar{2}11]$, когда $\varphi = 0, \theta = 0$ (рис. 6, *a*), существует решение системы (11) $\varphi' = \pi/2, \theta'(\lambda)$ для пары значений

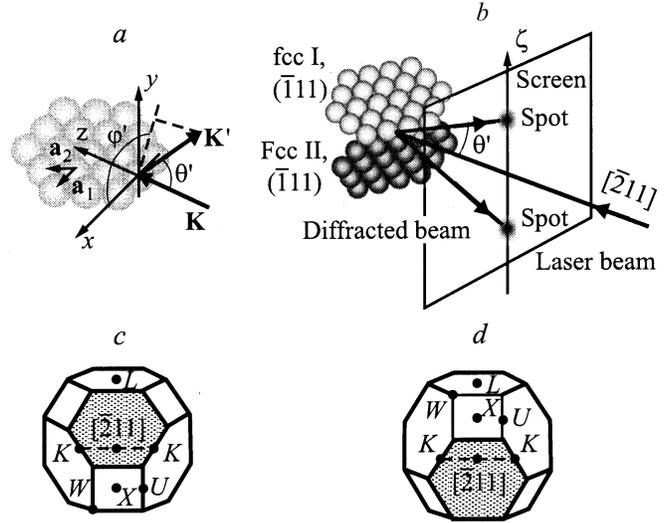


Рис. 6. Брэгговская дифракция света при освещении образца вдоль направления $[\bar{2}11]$. *a* — геометрия обратного рассеяния $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$ и фрагмент гексагонального слоя с базисными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 решетки; *b* — схема дифракции света при освещении образца вдоль направления $[\bar{2}11]$, показаны плоскости $(\bar{1}11)$ ГЦК-решеток fcc I и fcc II, образующих двойник; *c, d* — зоны Бриллюэна fcc I и fcc II структур.

$m_1 = 0, m_2 = -1$, которая определяет дифракционный рефлекс $(0, \bar{1})$. Это решение единственно для любой длины волны λ в интервале $R\sqrt{3\epsilon_0} < \lambda \leq 2R\sqrt{3\epsilon_0}$. В видимой области спектра указанные неравенства могут выполняться, если диаметр шаров $a\text{-SiO}_2$ в опале составляет несколько сотен нанометров ($250 < 2R < 500$ nm). Это условие соблюдается и для исследуемых нами опалов ($2R = 270$ nm). При $m_1 = 0, m_2 = -1$ уравнения (11) определяют следующее соотношение между длиной волны света и углом θ' (аналог условия Брэгга для случая двумерной дифракции):

$$\lambda(\theta') = R\sqrt{3\epsilon_0} (1 + \cos \theta'), \quad (12)$$

которое представляет спектральное разложение белого света по углу θ' . В общем случае при уменьшении длины волны (при $\lambda < R\sqrt{3\epsilon_0}$) появляются решения уравнений (11) с другими индексами (m_1, m_2) , а именно $(\bar{1}, 0), (0, \bar{2}), (1, \bar{1})$ и т.д., однако длины волн для этих дифракционных рефлексов в случае шаров с $2R = 270$ nm находятся за фиолетовой границей видимого диапазона. Таким образом, в наших экспериментах, которые проводятся в видимом свете, возможно проявление только дифракционных рефлексов с $m_1 = 0, m_2 = -1$.

3.3. Дифракция на случайной упаковке слоев. Перейдем от рассмотрения дифракции на одном слое к брэгговской дифракции света на системе ростовых слоев. В общем случае неупорядоченной плотноупакованной структуры наблюдаемые величины должны усредняться по бесконечной случайной последовательности определенных выше гексагональных слоев A, B и C . Учитывая сильный межслоевой беспорядок,

в нашем случае следует провести усреднение интенсивности (2), что сводится к вычислению среднего значения $\langle S(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \rangle$ структурного фактора (3). Для случайной последовательности слоев A, B и C в качестве параметра в формуле (7) удобно ввести коэффициент корреляции упаковки p [27]. Он выражает вероятность 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 , а второй — B , то третий слой может занять либо положение C с вероятностью p , либо A с вероятностью $1 - p$, и т.д. При $0 < p < 1$ такая упаковка оказывается нерегулярной, при $p = 1$ она переходит в идеальную ГЦК-решетку, а при $p = 0$ — в идеальную ГПУ-решетку.

Исследуем усредненный структурный фактор $\langle S(\Delta\mathbf{K}) \rangle$ при заданном коэффициенте корреляции случайной упаковки p ростовых слоев в опале. Для модели случайной упаковки в работе [27] предложен метод вычисления величины $\langle S \rangle$ для разных пар индексов (m_1, m_2) в пределе большого числа слоев $N_3 \rightarrow \infty$, когда имеет место самоусреднение. Следуя [27], для усредненного структурного фактора, соответствующего дифракции с индексами $m_1 = 0, m_2 = -1$, в указанной выше $[\bar{2}11]$ -геометрии рассеяния при $0 < p < 1$ получаем

$$\langle S \rangle = \frac{3p(1-p)}{G}, \quad (13)$$

где $G = 2\{p^2[2\cos(\frac{4\pi\sqrt{2}}{3}\text{ctg}\frac{\theta'}{2}) + \frac{5}{2}] + (2p-1) \times [\cos(\frac{8\pi\sqrt{2}}{3}\text{ctg}\frac{\theta'}{2}) - 1]\}$. Это выражение записано с учетом соотношения (12) между длиной волны света λ и углом θ' при дифракции $(0, \bar{1})$. Существенно, что та же зависимость $\lambda(\theta')$ определяет угловое положение пятен при разных длинах волн, которое наблюдается в опытах по дифракции монохроматического света (рис. 4).

Для модели случайной упаковки опала на основе выражения (13) нами был проведен численный анализ среднего структурного фактора $\langle S \rangle$ в зависимости от угла дифракции θ' при значениях $p \geq 0.6$, когда преимущественно формируется ГЦК-структура. Результаты расчета спектрально-угловой зависимости структурного фактора (13) представлены на рис. 7, а сравнение теоретической зависимости $\langle S \rangle$ с наблюдаемой спектрально-угловой зависимостью интенсивности дифракции проведено на рис. 5, с. Теоретические зависимости $\langle S \rangle$ от угла θ' (рис. 7) предсказывают наличие двух симметричных по θ' максимумов интенсивности дифракции в исследованном нами угловом диапазоне $|\theta'| < 60^\circ$ (а не одного максимума, как это было бы в случае идеальной ГЦК-решетки). Эти два максимума отчетливо выражены при значениях коэффициента корреляции случайной упаковки, достаточно близких к единице (при $p > 0.8$). Таким значениям p соответствует наличие участков регулярной ГЦК-структуры, включающих несколько гексагональных слоев (при $p \rightarrow 1$ их число стремится к ∞). При этом модель случайной упаковки слоев предсказывает сосуществование двух типов

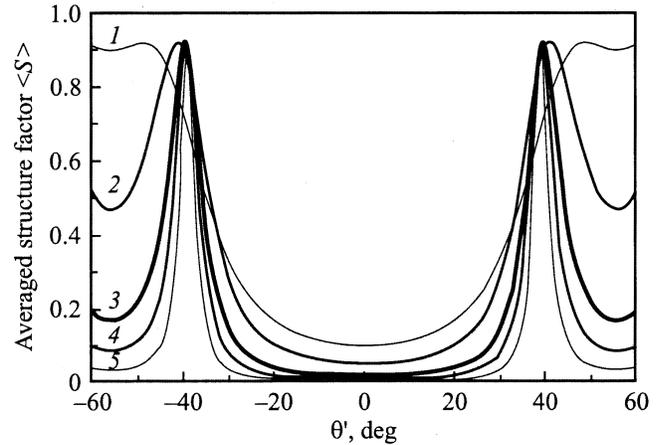


Рис. 7. Зависимость от угла θ' усредненного структурного фактора $\langle S \rangle$, вычисленная для геометрии рассеяния $[\bar{2}11]$ в модели случайной плотной упаковки ростовых слоев опала с диаметром шаров $a\text{-SiO}_2$, равным 270 nm. Кривые соответствуют следующим значениям коэффициента корреляции случайной упаковки p : 0.6 (1), 0.7 (2), 0.8 (3), 0.85 (4), 0.9 (5).

ГЦК-структуры, для которых характерен взаимно обратный порядок чередования слоев, а именно $ABCABC\dots$ и $CBACBA\dots$. Такая конфигурация известна в кристаллографии как ростовой двойник для ГЦК-решеток [28]; ее роль в дифракции света подробно обсуждается на основе наших экспериментальных данных в разделе 4.2.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Диэлектрические параметры опалов. В соответствии с уравнением (1) и рис. 2 условие брэгговской дифракции света в кристалле выражается в виде $\lambda_B = 2d\sqrt{\epsilon_0}\cos(\theta_B/2)$, где λ_B и $\theta_B/2$ — брэгговские длина волны и угол в кристалле, d — расстояние между „атомными“ плоскостями, ответственными за дифракцию. Исходя из этого, условие дифракции выражаем через величины λ_B и ϑ_B , измеряемые вне кристалла, следующим образом [22]:

$$\lambda_B = 2dn_{\text{ef}}\cos\vartheta_B, \quad (14)$$

где n_{ef} — некоторый эффективный показатель преломления, определяемый эмпирически, ϑ_B — брэгговский угол отражения света вне кристалла. Из измерения спектрального положения минимума полосы пропускания при нормальном падении белого света на ростовую плоскость (111), ($\cos\vartheta_B = 1$), которое соответствует условию брэгговской дифракции (14), для наших образцов опалов получено соотношение $d_{(111)}n_{\text{ef}} = R\sqrt{8/3}n_{\text{ef}} \simeq 300$ nm. При наклонном падении $2\vartheta_B = 40^\circ$ и условие (14) дает для наших образцов значение брэгговской длины волны $\lambda_B \simeq 560$ nm (желтый свет). В опыте по дифракции белого света на

ростовой поверхности (111) при $\vartheta' = \vartheta = 20^\circ$ (рис. 3, а) именно такая длина волны ($\lambda_B = 560$ nm) соответствует максимуму рассеяния света в направлении зеркального отражения. Таким образом, формула (14) хорошо согласуется с экспериментальными данными по брэгговской дифракции на ростовых плоскостях (111). Считая, что для наших образцов диаметр шаров $2R = 270$ nm [22], т.е. $d_{(111)} = 220$ nm, из представленных выше экспериментальных данных для опала с наполнителем находим $n_{\text{эф}} = 1.36$, тогда как формула (5) дает для наших образцов значение фонового показателя преломления света $n_{\text{эф}} = 1.37$ [22].

4.2. Дифракция света на двойникованной ГЦК-решетке опала. В соответствии с нашим предположением описанные в разделе 2 оптические эффекты в опалах обусловлены брэгговской дифракцией света на высокосимметричных плоскостях типа (111) ГЦК-решетки (рис. 2). Например, при освещении ГЦК-решетки пучком, падающим в плоскости (111) по направлению $[\bar{2}11]$, в принципе возможна дифракция на трех системах плоскостей типа $(\bar{1}\bar{1}1)$. При освещении $[\bar{2}11]$ -пучком белого света обобщенное условие брэгговской дифракции (14) на системе плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ выполняется для угла $2\vartheta_B = 39^\circ$ между направлениями $[\bar{2}11]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$ в ГЦК-решетке при длине волны $\lambda_B = 565$ nm (если $d_{(\bar{1}\bar{1}1)} n_{\text{эф}} = 300$ nm). При падении $[\bar{2}11]$ -пучка брэгговские рефлексы от двух других систем плоскостей $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, удовлетворяющие условию (14), не попадают в полусферу обратного рассеяния.

Как уже отмечалось, при освещении монохроматическим светом с длиной волны видимого диапазона экспериментально наблюдаемая картина дифракции состоит не из одного, а из двух пятен, симметрично расположенных на оси ξ (рис. 4). При этом наблюдаемое на опыте направление дифракции ($\vartheta' = \pm 40^\circ$) и длина волны света, отвечающие максимальному рассеянию в обратную полусферу, удовлетворяют условию (14) для брэгговского отражения от системы плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$. Однако такую картину невозможно объяснить в предположении идеальной ГЦК-структуры опала. Действительно, для появления второго пятна на оси ξ требуется наличие у структуры горизонтальной плоскости отражения, перпендикулярной оси ξ , или поворотной оси второго порядка, параллельной направлению $[\bar{2}11]$, но в идеальной ГЦК-структуре таких элементов симметрии нет. В то же время картина дифракции света, наблюдаемая при $\mathbf{K} \perp \xi$, соответствует наложению картин дифракции от двух ГЦК-решеток, в которых порядок чередования плотноупакованных слоев (111) вдоль оси ξ является взаимно обратным. Существование двух типов ГЦК-упаковки слоев в реальных опалах возможно при случайном чередовании ростовых слоев. Две такие ГЦК-решетки образуют структуру $\dots ABCABCACBACBA\dots$, зеркально симметричную относительно некоторой плоскости, которая обозначена здесь как А. Такая энантиоморфная структура представляет собой известный в кристаллографии для

ГЦК-решетки ростовой двойник (в общем случае двойник роста может иметь многослойную границу [28]). Таким образом, данные по брэгговской дифракции света, представленные на рис. 4 и 5, указывают на наличие в искусственных опалах двойникованной ГЦК-структуры.

Двойникованная структура искусственных опалов обусловлена случайной упаковкой ростовых гексагональных слоев, для которой выше мы ввели коэффициент корреляции p . При значениях p , близких к единице ($1 - p \ll 1$), образцы состоят из достаточно протяженных последовательностей гексагональных слоев, регулярно уложенных вдоль оси ξ и образующих ГЦК-решетку. Как уже отмечалось, возможны два типа таких упаковок: $ABCABC\dots$ и $CBACBA\dots$ (на рис. 6, b и далее они обозначены как fcc I и fcc II). При наличии чередующихся фрагментов ГЦК-структур типа I и II, включающих большое число слоев, можно говорить о наличии множества двойников с границами, параллельными плоскости (111). Каждую из решеток fcc I и fcc II, образующих двойник, можно характеризовать своей зоной Бриллюэна, представленной соответственно на рис. 6, c и d. Из этих рисунков видно, что одна из зон Бриллюэна переходит в другую либо при ее повороте на 60° вокруг вертикальной оси, либо при зеркальном отражении в горизонтальной плоскости, параллельной плоскости (111) ГЦК-решетки.

Каждая из ГЦК-решеток fcc I и fcc II, образующих двойник, имеет свою систему плоскостей, эквивалентных системе плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$. По условию эксперимента направление падающего пучка $[\bar{2}11]$ лежит в плоскости (111) обеих ГЦК-решеток (рис. 2). Вследствие указанной выше симметрии зон Бриллюэна решеток fcc I и fcc II направление $[\bar{2}11]$ совпадает с осью второго порядка, переводящей зону Бриллюэна одной из этих ГЦК-структур в зону Бриллюэна другой (fcc I переходит в fcc II, и наоборот). Поэтому при дифракции света в двойникованной ГЦК-структуре возникают два пятна, симметричных относительно направления $[\bar{2}11]$: каждое из этих пятен обусловлено дифракцией света на системе плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ своей структуры — fcc I или fcc II (картина такой дифракции приведена на рис. 6, b).

Нетрудно видеть, что совокупность расчетных зависимостей среднего структурного фактора (13) от угла θ' для структуры со случайной упаковкой слоев (рис. 7) качественно согласуется с дифракционной картиной „двух пятен“. На рис. 5, c проводится количественное сравнение теоретической зависимости $\langle S \rangle$ от θ' с экспериментальной спектрально-угловой зависимостью интенсивности рассеяния $I_{\text{max}}(\theta')$ в максимумах. Для этого на рис. 5, c приведена одна из показанных на рис. 7 расчетных зависимостей $\langle S \rangle$ от θ' , оптимальная с точки зрения согласия между теорией и экспериментом; этой кривой соответствует значение коэффициента корреляции упаковки $p = 0.8$. Полученное таким образом весьма большое значение коэффициента $p = 0.8$ позволяет сделать вывод о том, что в исследованных нами образцах опалов существенно преобладает ГЦК-структура. Из

рис. 5, с видно, что максимумам спектрально-угловой зависимости интенсивности соответствуют значения угла $2\vartheta = \pm 40^\circ$ и длины волны $\lambda = 570$ nm. Эти значения близки к значениям $2\vartheta_B = 39^\circ$, $\lambda_B = 565$ nm, полученным выше из условия (14) брэгговской дифракции на плоскостях типа (111) идеальной ГЦК-решетки и в эксперименте по дифракции белого света на системе ростовых слоев (111). Таким образом, максимумы зависимости $I_{\max}(\vartheta')$ объясняются брэгговской дифракцией света на системе плоскостей (111) двойникованной ГЦК-решетки опала. Угловая ширина соответствующих пиков обусловлена конечным размером фрагмента ГЦК-структуры fcc I или fcc II, формирующего систему плоскостей (111), ответственную за дифракцию в геометрии $[\bar{2}11]$. Оценки показывают, что при $p = 0.8$ наиболее вероятно образование двойников, в которых участки регулярной ГЦК-структуры включают около десяти гексагональных слоев.

4.3. Угловое уширение дифракционных пятен. В заключение обсудим механизм углового уширения дифракционного пятна, наблюдаемого в геометрии отражения при падении пучка белого света на ростовую плоскость (111) опала. Для этого обратимся к измеренной спектрально-угловой зависимости интенсивности дифракции $I_{\max}(\vartheta')$ (кривая 1 на рис. 3, b). Вставка на рис. 3, b показывает, что определяющие функцию $I_{\max}(\vartheta')$ углы падения ϑ и отражения ϑ' отсчитываются от направления, принятого в опыте за ростовую ось образца ξ . Если это направление перпендикулярно системе рассеивающих плоскостей (111), то справедливо соотношение $\vartheta' = \vartheta = \vartheta_B$, отвечающее показанной на рис. 2 схеме брэгговской дифракции $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$. При этом зависимость измеряемой в вакууме брэгговской длины волны (14) от угла ϑ' выражается функцией $\lambda_B(\vartheta') = 2dn_{\text{ef}} \cos \vartheta'$, которая показана сплошной кривой 1 на рис. 8.

Для сравнения на рис. 8 (кривая 2) показана зависимость длин волн $\lambda_{\max}(\vartheta')$ в спектральных максимумах (точках кривой $I_{\max}(\vartheta')$), измеренных под разными углами отражения ϑ' . Видно, что при угле падения $\vartheta = 20^\circ$, которому соответствует рис. 3, условие (14) для образца с $d_{(111)}n_{\text{ef}} = 300$ nm выполняется в точке максимума зависимости $I_{\max}(\vartheta')$, а именно при угле $\vartheta' = 20^\circ$ и длине волны $\lambda_{\max}(20^\circ) = 560$ nm, которые имеют, таким образом, смысл брэгговских величин ϑ_B и λ_B . Однако для тех точек экспериментальной зависимости $I_{\max}(\vartheta')$, для которых $\vartheta' \neq \vartheta = 20^\circ$, функция $\lambda_{\max}(\vartheta')$ сильно отклоняется от кривой 1; следовательно, условие Брэгга (14) для соответствующих пар величин $\{\vartheta', \lambda_{\max}(\vartheta')\}$ не выполняется: $\lambda_{\max}(\vartheta') \neq 2dn_{\text{ef}} \cos \vartheta'$. Это означает, что простая схема рассеяния $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$, предполагающая совпадение оси роста образца ξ и нормали к брэгговской плоскости (111), применима только в точке максимума спектрально-угловой зависимости $I_{\max}(\vartheta')$, где $\vartheta' = \vartheta$, но не в точках, где $\vartheta' \neq \vartheta$.

Чтобы разрешить это противоречие, предположим [22], что в различных областях опала нормали к

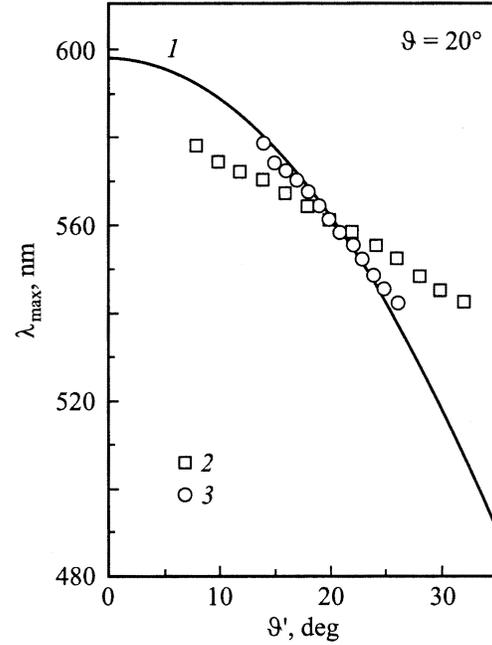


Рис. 8. Сравнение зависимостей от угла отражения ϑ' брэгговской длины волны (14) и длин волн λ_{\max} , соответствующих максимумам измеренных спектров дифракционного отражения (рис. 3, a). 1 — функция $2dn_{\text{ef}} \cos \vartheta'$, вычисленная при $d_{(111)}n_{\text{ef}} = 300$ nm; 2 — длины волн $\lambda_{\max}(\vartheta')$, соответствующие максимумам экспериментальных спектров интенсивности дифракции; 3 — длины волн λ_B , вычисленные по формуле (14) при значениях брэгговского угла, равных $\vartheta_B = (\vartheta + \vartheta')/2$. Результаты относятся к падению белого света на ростовую поверхность образца под углом $\vartheta = 20^\circ$.

системе плоскостей (111) по-разному ориентированы относительно ростовой оси ξ . В каждой такой области происходит брэгговская дифракция света по схеме $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}_1 + \mathbf{b}_{(111)}$, но вектор $\mathbf{b}_{(111)}$ в разных областях ориентирован по-разному. Тогда при фиксированном угле падения ϑ отраженное излучение, наблюдаемое под углом ϑ' , обусловлено теми областями опала, в которых нормаль к плоскости (111) (вектор $\mathbf{b}_{(111)}$) отклоняется от оси ξ на угол $|\vartheta' - \vartheta|/2$. В случае дифракции $\mathbf{K}_1 \rightarrow \mathbf{K}'_1$ на системе плоскостей (111) такой области роль брэгговского угла ϑ_B в формуле (14) играет величина $(\vartheta + \vartheta')/2$. На рис. 8 (кривая 3) показана зависимость $\lambda_{\max}((\vartheta + \vartheta')/2)$, которая согласуется с зависимостью $\lambda_B((\vartheta + \vartheta')/2)$, вычисленной на основе формулы (14). Хорошее согласие между кривыми 1 и 3 подтверждает, что условие брэгговской дифракции (14) выполняется при любых углах ϑ' , однако величина $I_{\max}(\vartheta')$ при каждом ϑ' обусловлена дифракцией света в областях, имеющих свою ориентацию вектора $\mathbf{b}_{(111)}$ по отношению к оси ξ образца. С этой точки зрения угловое уширение дифракционного пятна можно связать с наличием распределения разных областей образца по углам ориентации их ростовых плоскостей (111) относительно оси ξ . Такой механизм неоднородного углового

уширения дифракционного пятна согласуется с данными атомно-силовой микроскопии, из которых следует, что угол между нормалью к плотноупакованным гексагональным слоям (111) в разных областях на поверхности образца и осью его роста ξ может достигать 5° [29].

Таким образом, в данной работе впервые наблюдалась трехмерная дифракция света на кристаллической решетке искусственных опалов. Как и рентгеновские картины дифракции, полученные оптические картины представляют собой симметричные системы дифракционных рефлексов. В исследованных нами весьма совершенных опалах наблюдавшиеся картины дифракции объясняются брэгговским отражением света от плоскостей типа (111) двойникованной ГЦК-структуры. Из сравнения результатов теоретического анализа модели случайной упаковки гексагональных слоев с экспериментальными данными для наших образцов было найдено значение коэффициента корреляции упаковки $p = 0.8$, большая величина которого свидетельствует о том, что в опалах преимущественно формируется двойникованная ГЦК-решетка. Показано, что причинами углового уширения дифракционных пятен являются следующие два механизма: 1) влияние одномерного (межслоевого) беспорядка в чередовании плотноупакованных слоев вдоль оси роста образца ξ , который приводит к образованию участков регулярной ГЦК-структуры конечного размера; 2) отклонение нормали к ростовым гексагональным слоям (111) в разных областях образца от „усредненной“ оси его роста. Проведенные исследования дифракционных картин позволяют визуально определить спектральный (цветовой) интервал и пространственное направление, которые характеризуют соответствующую фотонную стоп-зону в опале.

Авторы благодарны С.М. Самойловичу за предоставление образцов для измерений, А.В. Анкудинову за характеристику этих образцов методом атомно-силовой спектроскопии и Ю.Э. Китаеву за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] E. Yablonovich. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987); S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 23, 2486 (1987).
- [2] J.D. Joannopoulos, R.D. Mead, J.N. Winn. Photonic Crystals. Univ Press, Princeton (1995).
- [3] 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).
- [4] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev. Phys. Rev. B **55**, 13, 357 (1997); S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, R.M. De La Rue. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 169 (1997).
- [5] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khairulin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 897 (1998); В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП **35**, 6, 710 (2001).
- [6] 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).
- [7] S.G. Romanov, N.P. Johnson, A.V. Fokin, V.Y. Butko, C.M. Sotomayor Torres. Appl. Phys. Lett. **70**, 16, 2091 (1997).
- [8] J. Wijnhoven, W.L. Vos. Science **281**, 802 (1998).
- [9] В.Н. Богомолов, А.В. Прокофьев, А.И. Шелых. ФТТ **40**, 4, 648 (1998).
- [10] A. Reynolds, F. López-Tejiera, D. Cassagne, F.J. García-Vidal, C. Jouanin, J. Sánchez-Dehesa. Phys. Rev. B **60**, 11422 (1999).
- [11] M.S. Thijssen, R. Sprik, J.J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk, W.L. Vos. Phys. Rev. Lett. **83**, 2730 (1999).
- [12] H. Míguez, A. Blanco, F. Meseduer, C.-López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés, A. Mifsud. Phys. Rev. B **59**, 3, 1563 (1999).
- [13] 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).
- [14] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel. Nature **405**, 437 (2000).
- [15] J. Huang, N. Eradat, M.E. Raikh, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. Phys. Rev. Lett. **86**, 4815 (2001).
- [16] J.V. Sanders. Nature **204**, 9901151 (1964); **209**, 13 (1966); Acta Cryst. A **24**, 427 (1968).
- [17] C. Dux, H. Versmold. Phys. Rev. Lett. **78**, 9, 1811 (1997).
- [18] R.M. Amos, J.G. Rarity, S.C. Kitson. Phys. Rev. B **61**, 3, 2929 (2000).
- [19] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc. (1986).
- [20] L.V. Woodcock. Nature **385**, 141 (1997); A.D. Bruce, N.B. Wilding, G.J. Ackland. Phys. Rev. Lett. **79**, 3002 (1977); S.-C. Mau, D.A. Huse. Phys. Rev. E **59**, 4396 (1999).
- [21] N.D. Deniskina, D.V. Kalinin, L.K. Kazantseva. Precious Opals, Their Synthesis and Natural Genesis. Nauka, Novosibirsk (1988). P. 353.
- [22] 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).
- [23] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). С. 600.
- [24] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982).
- [25] Дж. Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Мир, М. (1969).
- [26] Н.И. Калигеевский. Волновая оптика. Высш. шк., М. (1995). С. 344.
- [27] W. Loose, V.J. Ackerson. J. Chem. Phys. **101**, 9, 7211 (1994).
- [28] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 2. С. 310.
- [29] А.В. Анкудинов. Частное сообщение.