

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

На правах рукописи

Самусев Антон Кириллович

**ОПТИЧЕСКАЯ И МАЛОУГЛОВАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ
НА ОПАЛОПОДОБНЫХ ФОТОННЫХ СТРУКТУРАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физ.-мат. наук

Лимонов Михаил Феликсович

Санкт-Петербург – 2011

Содержание

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Технология синтеза опаловых пленок	13
1.2. Структура синтетических опалов	16
1.3. Рассеяние света на сферических частицах	22
1.4. Фотонная зонная структура опалов	24
1.5. Многокомпонентные фотонные кристаллы	28
1.6. Резонанс Фано в опалах	35
1.7. Дифракция света на опалах	40
1.8. Малоугловая рентгеновская дифракция на опалоподобных структурах	48
1.9. Постановка задачи	50
Глава 2. Экспериментальные методики	52
2.1. Методы экспериментального исследования стоп-зон	52
2.2. Экспериментальные образцы: характеристика методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии пропускания и отражения	53
2.3. Методика исследования оптической дифракции на ФК	56
2.4. Экспериментальная установка для изучения оптической дифракции	57
2.5. Методика исследования малоугловой рентгеновской дифракции	63
Глава 3. Двумерная оптическая дифракция на тонких опаловых пленках	66
3.1. Экспериментальное исследование дифракции света на тонких опаловых пленках	66
3.2. Двумерная оптическая дифракция: численный расчет структурного фактора, сопоставление с экспериментом	70
3.3. Аналитический расчет условий возникновения двумерной дифракции: интерпретация экспериментальных данных	71

Глава 4. Переход 2D-3D в режимах оптической дифракции	75
4.1. Численное моделирование перехода 2D-3D в дифракционных картинах с ростом числа ростовых слоев опаловой пленки . . .	76
4.2. Расчет картин дифракции с учетом рассеяния Ми на одиночной сфере и преломления на границах образца	80
4.3. Эксперимент: промежуточный режим дифракции	82
Глава 5. Селективное переключение дифракционных рефлексов в оптических экспериментах на синтетических опалах	84
5.1. Аналитическая модель переключения стоп-зон в низкоконтрастных многокомпонентных фотонных кристаллах различной размерности	84
5.2. Расчет дисперсии брэгговских длин волн при дифракции света на системах плоскостей двойникованной ГЦК-решетки низкоконтрастного опала	98
5.3. Селективное переключение брэгговских рефлексов в экспериментах по оптической дифракции	100
5.4. Иммерсионная зависимость интенсивности брэгговских (hkl) рефлексов от диэлектрической проницаемости заполнителя . .	104
Глава 6. Малоугловая рентгеновская дифракция на синтетических опалах	111
6.1. Условия наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах	114
6.2. Зависимость картин дифракции от угла поворота образца: высокоиндексные (hkl) стоп-зоны	118
6.3. Трехмерная реконструкция обратной решетки	120
6.4. Определение структурных параметров пленки опала	122
Заключение	128
Приложение А. Расчет структурного фактора двойникованной плотноупакованной решетки конечного размера	131

Приложение Б. Рассеяние электромагнитного излучения на оди- ночной сфере	135
Б.1. Задача о рассеянии на сфере	135
Б.2. Индикатриса рассеяния	140
Литература	142

Введение

Дифракция представляет собой одно из наиболее фундаментальных и широко распространенных физических явлений, которое наблюдается во всем диапазоне электромагнитных волн, а также при рассеянии частиц (электронов, нейтронов), проявляющих волновые свойства. В частности, брэгговская дифракция света на периодически модулированной диэлектрической решетке приводит к образованию запрещенных фотонных зон в энергетическом спектре собственных электромагнитных состояний соответствующих структур, получивших название фотонных кристаллов (ФК). В зависимости от симметрии кристаллической решетки структуры и от глубины модуляции диэлектрической проницаемости возможно образование одномерных стоп-зон в некоторых заданных направлениях в ФК, либо трехмерной (полной) запрещенной фотонной зоны для всех направлений распространения света. Термин «фотонные кристаллы» был предложен Э. Яблоновичем (E. Yablonovitch), который вместе с С. Джоном (S. John) (рис. 1) считается основоположником этой тематики. Их ключевые работы [1, 2] были опубликованы в 1987 г. Следует, однако, отметить, что физические принципы, лежащие в основе теории, описывающей свойства ФК, рассматривались задолго до 1987 года. Оптические свойства одномерного фотонного кристалла были, судя по всему, впервые исследованы в работе лорда Рэля (John Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842—1919) в 1887 г. на примере кристалла с периодически расположенными парными слоями [3] (рис. 1). Важной, но не оцененной современниками, была работа В.П. Быкова, который в 1972 г. показал, что в одномерных периодических структурах можно управлять спонтанным излучением молекул и атомов, внедренных в матрицу структуры [4].

В настоящее время направление, связанное с синтезом, исследованием и практическим применением ФК бурно развивается. Этой тематике посвящено большое количество книг [5–13] и обзоров [14–21] не говоря уже о тысячах журнальных статей.

В 1995 г. сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе экспериментально продемонстрировано, что в синтетических опалах (структурах, образованных плотно упакованными сферическими частицами аморфного кварца $a\text{-SiO}_2$) существу-

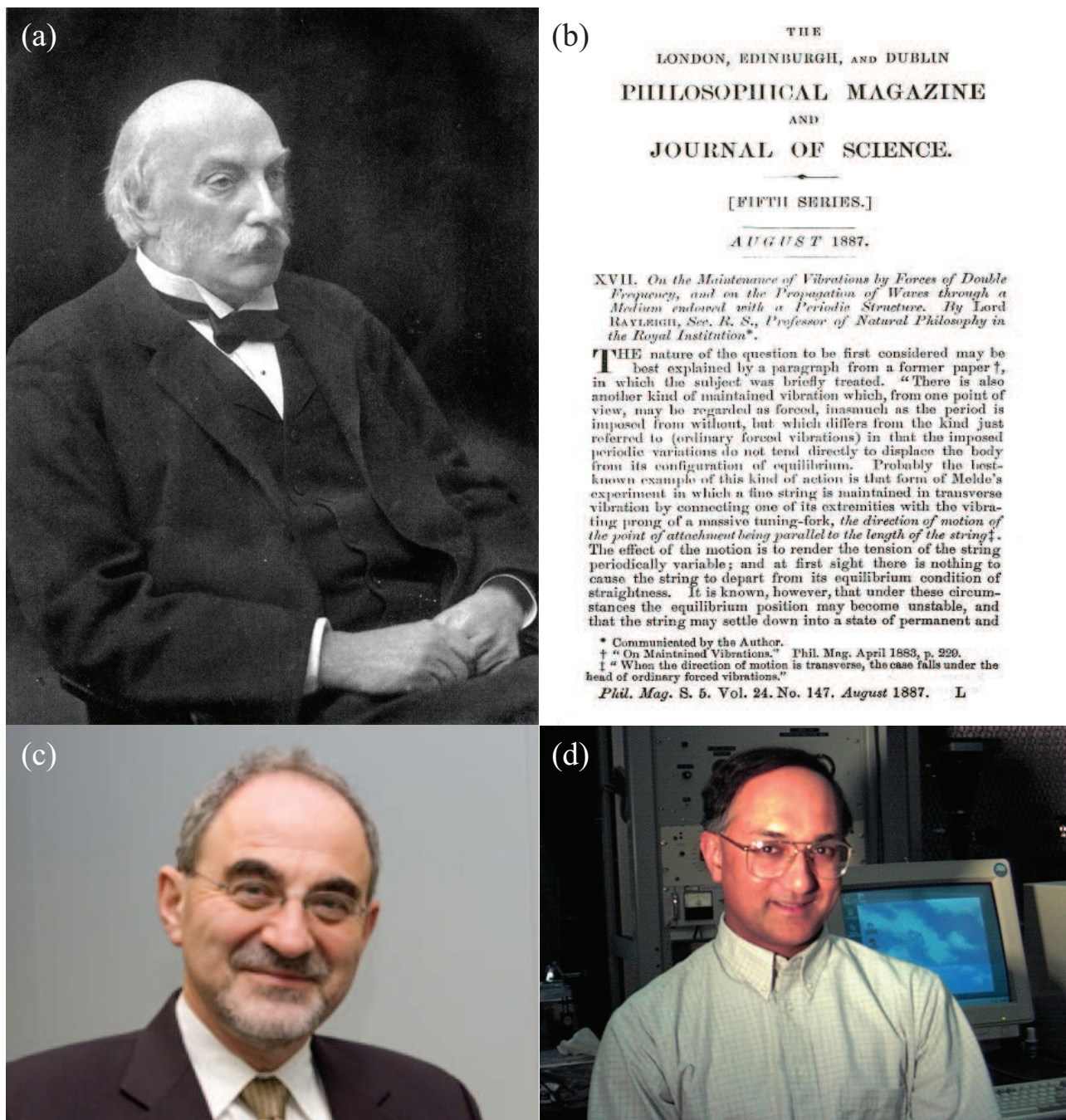


Рис. 1. (a) Лорд Рэлей (John Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842–1919). (b) Первая страница статьи лорда Рэрея, посвященной изучению одномерной периодической структуры. (c) Эли Яблонович (Eli Yablonovitch). (d) Саджеев Джон (Sajeev John)

ют фотонные стоп-зоны, наблюдаемые непосредственно в оптических спектрах [22]. В настоящее время уже с полной уверенностью можно сказать, что опалы оказались идеальным объектом для оптических исследований. Перечислим основные свойства опалов, которые позволяют называть их модельными объектами для изучения фотонных свойств в видимом диапазоне:

1. Образующие опалы квазисферические частицы α -SiO₂ являются прозрачными и слабопоглощающими во всем видимом и ближнем ИК диапазоне.
2. Размеры частиц α -SiO₂ могут варьироваться в широком диапазоне ~ 200 -1000 нм, что позволяет синтезировать упорядоченные ФК со стоп-зонами как в видимом, так и в ближнем ИК диапазоне и, кроме того, создавать различные неупорядоченные фотонные структуры из частиц α -SiO₂ разного размера [23, 24].
3. Частицы аморфного α -SiO₂ обладают сложной неоднородной внутренней структурой и поэтому (i) каждая из частиц α -SiO₂ является неоднородной и (ii) все частицы α -SiO₂ различаются как по размеру, так и по величине средней диэлектрической проницаемости. Эти два структурных свойства частиц α -SiO₂ определяют различные и очень яркие эффекты в оптических спектрах опалов [25–28].
4. В первом приближении можно считать, что частицы α -SiO₂ в опалах формируют плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Высокая симметрия этой структуры существенно упрощает экспериментальную работу и интерпретацию результатов.
5. Структура реальных опалов далека от идеальной ГЦК и характеризуются целым «букетом» самых разных дефектов, в том числе вакансий и дислокаций. В подавляющем большинстве образцов опалов наблюдается двойникование ГЦК решетки, без учета которого невозможно объяснить целый ряд экспериментальных данных [29–33].
6. Опалы обладают пористой структурой, которая образует непрерывную сеть пустот между частицами α -SiO₂, что позволяет заполнять опалы

различными материалами [16, 34–38]. Особый интерес представляет заполнение опалов жидкими красителями для изучения эффектов генерации излучения и синтез инвертированной структуры опала и создание 3D ФК с большим контрастом диэлектрической проницаемости, достаточным для возникновения полной запрещенной фотонной зоны [39, 40].

7. Опалы характеризуются средней диэлектрической проницаемостью, составляющей, по разным источникам, величину $1.9 \div 2.0$ [22, 29, 31, 34, 35, 37, 41–55]. Этот интервал оказался исключительно удобным для исследования поведения брэгговских рефлексов (фотонных стоп-зон) в условиях низкого контраста. Используя, например, воду ($\varepsilon_{H_2O} = 1.78$) и пропиленгликоль ($\varepsilon_{Pr} = 2.05$) можно заполнять опалы их смесью и «сканировать» область пропадаания стоп-зон, реализуя метод «иммерсионной спектроскопии» [25, 29–32, 41, 45, 50, 53–57].
8. Благодаря характерному размеру частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ в несколько сотен нанометров экспериментатор получает уникальную возможность изучать фотонные свойства не только такими традиционными методами, как спектроскопия пропускания либо отражения, но и непосредственно наблюдать картины дифракции и, анализируя их, определять фотонную зонную структуру опалов.

Важно отметить, что к началу данной работы наиболее интересные результаты были получены традиционным методом при изучении оптических спектров пропускания опалов. К таким результатам можно отнести селективное выключение различных $\{hkl\}$ стоп-зон при изменении диэлектрической проницаемости заполнителя опаловой матрицы [25] и резонанс Фано, связанный с интерференцией узкой полосы, обусловленной рассеянием Брэгга на системе плоскостей (111), и широкополосного фона (рассеяние Ми), который появляется из-за разброса средней диэлектрической проницаемости частиц $\alpha\text{-SiO}_2$. Интерференция приводит к появлению асимметрии брэгговской полосы в спектрах и даже к ее перевероту, т.е. превращению стоп-зоны в зону усиленного пропускания света [28].

Таким образом, возникает вопрос – какие задачи при исследовании оптических свойств опалов может решать дифракционная методика? Ответом

на него являются результаты данной работы, в которой использовались две дифракционные методики – метод оптической дифракции, позволяющий исследовать низкоиндексные $\{hkl\}$ фотонные стоп-зоны и метод малоугловой рентгеновской дифракции. Отметим оригинальное использование метода малоугловой рентгеновской дифракции, который в данном случае применялся не для изучения внутренней структуры частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, а для исследования высокоиндексных $\{hkl\}$ стоп-зон и для трехмерной реконструкции обратной решетки опалов [58].

Актуальность данной работы определяется двумя факторами. Во-первых, сочетанием в одной работе двух дифракционных методик – оптической и малоугловой рентгеновской. Учитывая дифракционную природу фотонных стоп-зон, изучение дифракции следует признать прямым методом исследования фотонной зонной структуры произвольного ФК. Во-вторых – объектом исследования – фотонными структурами на основе синтетических опалов, которые являются уникальной и уже общепризнанной модельной 3D структурой для исследования фотонных свойств в видимом диапазоне спектра. Изучение опалов позволяет обнаружить и исследовать принципиально новые физические эффекты и, тем самым, существенно расширяет область применения ФК.

Научная новизна определяется тем, что в работе впервые экспериментально и теоретически исследован переход от двумерной дифракции к трехмерной брэгговской дифракции света на опалоподобных структурах. Показано, что на опаловых пленках толщиной в несколько слоев дифракция имеет двумерный характер, а при увеличении толщины до нескольких десятков слоев наблюдается переход к режиму трехмерной дифракции. Численные и аналитические расчеты картин дифракции прекрасно описывают экспериментальные данные. Впервые продемонстрирован эффект селективного выключения $\{hkl\}$ дифракционных рефлексов при варьировании диэлектрической проницаемости заполнителя опаловой матрицы. В совокупности все эти результаты позволили представить полную картину оптической дифракции света на опалоподобных фотонных структурах.

Результатом диссертационной работы являются следующие основные положения:

1. Оригинальный метод представления дифракционных картин в осях «угол падения - угол наблюдения» позволяет однозначно разделить двумерную и трехмерную дифракцию света на синтетических опалах.
2. Дифракция света на тонких опаловых пленках имеет двумерный характер. Вывод подтверждается совпадением экспериментальных картин дифракции на образце толщиной 6 слоев частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ с результатами численных и аналитических расчетов.
3. С увеличением числа слоев опаловой пленки до нескольких десятков происходит переход от двумерной к трехмерной брэгговской дифракции света.
4. Экспериментально определенные иммерсионные зависимости интенсивности (hkl) дифракционных рефлексов в фотонных кристаллах опал-заполнитель описываются в рамках аналитической теории, основанной на анализе форм-фактора рассеяния. Эффект селективного погасания (hkl) дифракционных рефлексов связан с неоднородностью частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, образующих опалы.
5. Экспериментальное исследование малоугловой рентгеновской дифракции на пленках синтетического опала позволяет выполнить реконструкцию обратной решетки. Проявление в реконструированной обратной решетке исследованных пленок опала протяженных «узловых цепочек», ориентированных вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$, является следствием двух факторов: относительно малой толщины образца (44 слоя $\alpha\text{-SiO}_2$) и двойникованной структуры опала.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, двух приложений и списка цитируемой литературы.

В Главе 1 представлен обзор литературы, посвященной исследованиям оптической и малоугловой рентгеновской дифракции на различных фотонных структурах и, в первую очередь, на опалоподобных фотонных структурах.

Детально проанализированы преимущества и недостатки двух взаимодополняющих дифракционных методик – оптической и малоугловой рентгеновской дифракции.

В Главе 2 описаны оптические экспериментальные методики, разработанные и использованные в данной работе, оригинальный алгоритм, который был предложен для обработки картин дифракции видимого излучения на ФК, а также исследованные в работе образцы. В диссертационной работе исследовались опаловые пленки различной толщины, выращенные и протестированные в лаборатории физики аморфных полупроводников ФТИ им. А.Ф.Иоффе Е.Ю. Трофимовой и Д.А. Курдюковым (зав. лабораторией В.Г. Голубев).

Подробно описана методика иммерсионной спектроскопии ФК, основанная на исследовании оптических свойств ФК в зависимости от диэлектрической проницаемости одной из компонент, образующих ФК. Эта методика учитывает уникальную специфику опалов, которые представляют собой идеальную трехмерную матрицу для введения различных заполнителей, в частности – смеси жидкостей с диэлектрической проницаемостью, величину которой можно непрерывно варьировать в широком диапазоне, изменяя объемные отношения смешиваемых первичных жидкостей.

Глава 3 посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию оптической дифракции на тонких опаловых пленках α -SiO₂. В главе проведены расчеты картин дифракции двумя методами: путем численного расчета структурного фактора и аналитическим методом.

В Главе 4 обсуждается 2D→3D переход в режимах оптической дифракции с ростом числа слоев. Приведены расчеты структурного фактора, рассчитанного в борновском приближении теории рассеяния для структур различной толщины с учетом двойникования, преломления на границе и характера диаграммы рассеяния одиночной сферы. Показано, что дифракция на опалоподобных структурах толщиной в десятки слоев носит трехмерный брэгговский характер.

Глава 5 посвящена исследованию оптических свойств многокомпонентных фотонных кристаллов (МФК). Модель селективного переключения стоп-зон в 3D МФК, предложенная ранее [26, 28], обобщена на случай одномерных

и двумерных ФК. Модель основана на анализе форм-фактора рассеяния, определяющего интенсивность брэгговской дифракции света на системе кристаллографических плоскостей с индексами Миллера (hkl). Особый интерес представляет случай трехкомпонентного ФК (состоящего из трех однородных компонент), который позволяет изучать основные фотонные свойства произвольного МФК. Были проанализированы эффекты селективного переключения дифракционных рефлексов в трехкомпонентных ФК в зависимости от диэлектрических и структурных параметров; проведен анализ границ применимости аналитической теории.

Подробно исследованы иммерсионные зависимости (hkl) дифракционных рефлексов в опалах. Путем изменения диэлектрической проницаемости жидких заполнителей опалов был экспериментально продемонстрирован эффект селективного переключения (hkl) дифракционных рефлексов. Было установлено, что в исследованном диапазоне контраста диэлектрической проницаемости рефлексy, отвечающие семействам плоскостей (111) и (220) заметно ослабевают при различных значениях диэлектрической проницаемости заполнителя. Комплексный анализ результатов оптических экспериментов и теоретических расчетов в совокупности с данными, полученными ранее методом спектроскопии пропускания, позволил сделать однозначный вывод о том, что эффект селективного переключения (hkl) стоп-зон обусловлен неоднородной диэлектрической структурой частиц α -SiO₂. Теоретическая модель, основанная на анализе форм-фактора рассеяния, позволила описать всю совокупность экспериментальных данных по переключению различных (hkl) дифракционных рефлексов в опалах.

В Главе 6 представлены результаты исследования высокоиндексных (hkl) дифракционных рефлексов в синтетических опалах методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В результате процедуры, которую принято называть реконструкцией обратного пространства [58, 59], была восстановлена обратная решетка исследованного образца опала. Проведенный анализ позволил установить, что обратная решетка исследованной опаловой пленки содержит два набора уширенных (по отношению к идеальной ГЦК структуре) узлов, отвечающих решеткам ГЦК-I и ГЦК-II.

Глава 1

Обзор литературы

Начало исследований фотонных свойств синтетических опалов (рис. 1.1) положила работа "Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores - quantum confinement and photonic band gap effects" В.Н.Астратова, В.Н.Богомолова, А.А.Каплянско, А.Н.Прокофьева, Л.А.Самойлович, С.М.Самойлович, Ю.А.Власова [22], в которой авторы, большинство из которых – сотрудники ФТИ им.А.Ф.Иоффе, впервые рассмотрели синтетические опалы как 3D ФК для видимого спектрального диапазона. В дальнейшем работы по изучению фотонных свойств опалоподобных ФК были развернуты в десятках ведущих научных центров по всему миру.

В обзоре литературы мы уделим основное внимание результатам исследования ФК на основе синтетических опалов в условиях низкого контраста диэлектрической проницаемости между частицами α -SiO₂ и заполнителем опаловой матрицы. Под низким контрастом мы понимаем случай

$$\frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}}{\varepsilon_{min}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{min}} \ll 1.$$

Важнейшей чертой низкоконтрастного режима является *возможность применения брэгговского приближения для описания фотонной зонной структуры в широком диапазоне волновых векторов и энергий*, включая область высокоиндексных (hkl) фотонных зон. При этом каждая фотонная стоп-зона может быть сопоставлена с определенной системой кристаллографических (hkl) плоскостей ГЦК решетки опалов. В рамках брэгговского приближения удалось интерпретировать спектры пропускания, отражения и картины дифракции света на синтетических опалах.

1.1. Технология синтеза опаловых пленок

Искусственные ФК изготавливают различными методами, в том числе методом электронной литографии [6, 72–80], автоклонирования [81, 82], голографии [83, 84] и др. [6, 8–10, 16, 85]. Первые ФК, созданные механическими

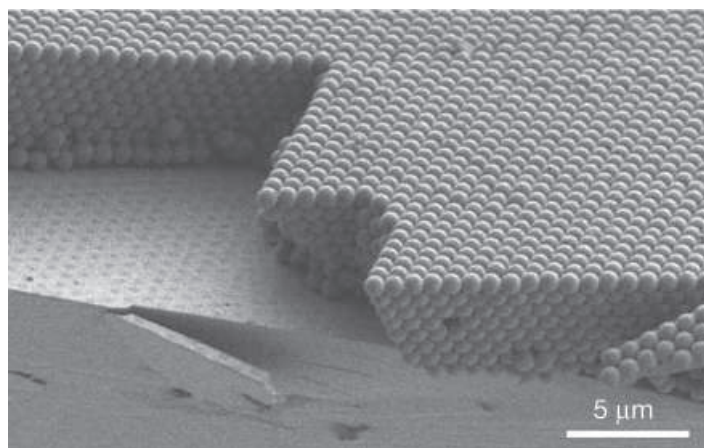


Рис. 1.1. Изображение образца синтетического опала, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. [71]

методами [86–90], имели миллиметровый период решетки и, соответственно, фотонные стоп-зоны попадали в СВЧ-диапазон. В дальнейшем произошло расширение рабочего диапазона в коротковолновую область спектра, и в настоящее время разработаны ФК для СВЧ-, ИК- и видимого диапазона электромагнитных волн.

Отдельным технологическим направлением являются синтез коллоидных кристаллов и синтетических опалов, в основе которого лежит процесс самосборки сферических частиц. Опалы, которые получают в лабораторных условиях, мы будем далее называть синтетическими.

1.1.1. Синтез монодисперсных сферических частиц α -SiO₂

Монодисперсные сферические частицы α -SiO₂, используемые для роста искусственных опалов, синтезируют по методу Штобера [96]. Процедура синтеза заключается в гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органических растворителях с использованием стабилизатора – аммиака. Изменяя такие параметры как мольное соотношение реагентов, способ их предварительной подготовки и температуру реакционной смеси, можно синтезировать сферы диаметром от 200 до 700 нм с узким распределением по размерам (менее 5%) [96–99].

Сферические частицы α -SiO₂, использованные для выращивания пленочных образцов опалов, исследованных в данной диссертационной работе, были получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде.

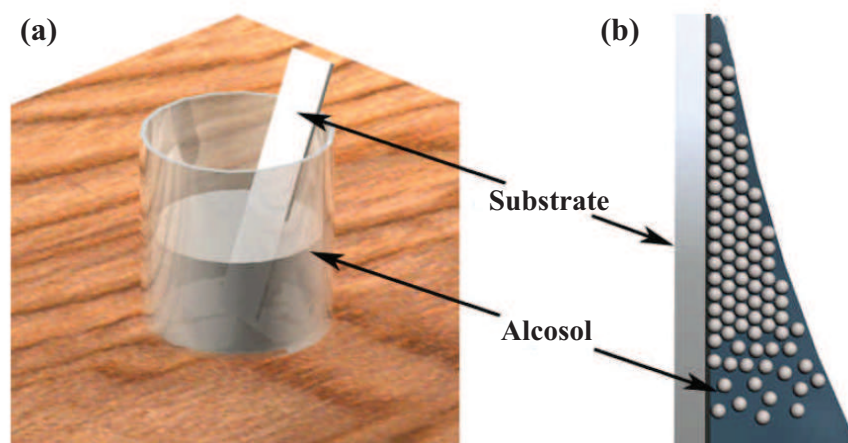


Рис. 1.2. Схема метода мениска [100]. (a) Экспериментальное получение тонких пленок опалов методом вертикального осаждения. (b) Образование тонкой пленки на подложке.

Водный раствор аммиака содержал 24 мас. % основного вещества. В исходном этиловом спирте содержание этанола составляло 95.7 мас. %. Специальная очистка этилового спирта и раствора аммиака не проводилась. Для синтеза использовали деионизованную воду с сопротивлением 10 МОм. Тетраэтоксисилан подвергали фракционной перегонке, отбирали фракцию с температурой кипения $T_b = 166 - 168^\circ\text{C}$. Мольное соотношение компонентов ТЭОС: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: NH_3 : H_2O составляло 1:72:17:50 соответственно. Подробно методика синтеза описана в работе [97].

1.1.2. Метод мениска для выращивания высококачественных пленок опалов

Существует несколько методов выращивания пленочных опалов: естественная седиментация [45], центрифугирование, темплатный синтез [101] и метод мениска. Наиболее часто используемым является метод мениска, так как позволяет получать пленки различной толщины с малым количеством дефектов [102]. Механизм формирования пленки заключается в том, что на границе раздела сред «жидкость-воздух-подложка» образуется мениск, в который коллоидные частицы втягиваются под действием капиллярных сил. По мере испарения жидкости мениск движется вниз по поверхности подложки, оставляя за собой тонкую однородную пленку из упорядоченных сфер. Пленки опалов, использованные в настоящей работе, были выращены методом мениска

на вертикально установленной подложке (рис. 1.2).

Толщина пленок контролируемо варьировалась в пределах $5 \div 45$ слоев за счет изменения концентрации шаров в ростовой суспензии и температуры роста пленок. Толщина пленок определялась из спектрального положения пика брэгговского отражения света от системы плоскостей (111) плотноупакованных α -SiO₂ сфер и интерференционных пиков по методике, описанной в работе [102], см. разд. 2.2. В настоящей работе были использованы пленки опалов, выращенные из шаров α -SiO₂ диаметром $D \sim 300 \div 700$ нм и толщиной от нескольких слоев до 44-х слоев.

1.2. Структура синтетических опалов

Самоорганизующиеся структуры образуют уникальный класс трехмерных ФК для видимого и инфракрасного диапазона электромагнитных волн. К этому классу относятся синтетические опалы, состоящие из частиц аморфного кварца α -SiO₂ [22, 29–31, 46, 57, 103–116] и коллоидные кристаллы [59, 117–131]. В опалах и опалоподобных ФК основными структурными элементами являются частицы, имеющие форму, близкую к сферической. Размер частиц в различных образцах может варьироваться в пределах 200–1000 нм. Сферические частицы образуют гексагональные плотноупакованные слои, перпендикулярные направлению оси роста [111] (обозначение в терминах ГЦК-решетки).

В трехмерной плотноупакованной структуре возможны три различные положения слоев (111), обычно обозначаемые как А, В и С, причем любые два соседних слоя имеют разные положения [132]. Периодическое чередование слоев АВСАВС... соответствует ГЦК решетке, а чередование АВАВАВ... соответствует гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетке. В процессе роста опала, получаемого гравитационным осаждением частиц α -SiO₂ с последующей их самоорганизацией, последовательность чередования слоев вдоль оси роста образца подчиняется вероятностному закону, например АВАСВА... Поэтому структура реальных опалов не является ни идеальной ГЦК-, ни идеальной ГПУ-решеткой. В трехмерной плотноупакованной решетке каждая частица α -SiO₂ спечена с двенадцатью соседними: с шестью частицами из того

же ростового слоя и с шестью частицами из двух соседних ростовых слоев (111) – с тремя – из «нижнего» слоя (111) и с тремя – из «верхнего» слоя (111).

Наличие беспорядка в чередовании плотноупакованных слоев (111) приводит к возникновению ростовых двойников ГЦК-решетки, т.е. к появлению последовательно чередующихся двух «зеркальных» ГЦК упаковок ABCABC... (ГЦК-I) и CBACBA... (ГЦК-II). Двойникование ГЦК-решетки опалов существенно меняет оптические свойства реальных образцов. В частности, наблюдается «двойникование» и уширение рефлексов в картинах дифракции света на синтетических опалах [30, 109].

Для случайной последовательности слоев А, В и С в плотноупакованной структуре удобно ввести в качестве параметра коэффициент корреляции упаковки P . Если первый слой занимает положение А, второй – В, то третий слой может занять положение С с вероятностью P , либо А с вероятностью $1 - P$. 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. Определение значения P в реальных образцах опала было проведено в работах [30, 109]. Из сравнения результатов теоретического анализа модели случайной упаковки гексагональных слоев с экспериментальными данными по уширению дифракционных рефлексов было найдено значение коэффициента корреляции упаковки $P = 0.8$. Близость значения к единице свидетельствует о том, что в исследованном образце опала была сформирована преимущественно двойникованная ГЦК-решетка.

В большинстве работ, посвященных изучению синтетических опалов, рассматривают модельную структуру, состоящую из идеальных недеформированных и неперекрывающихся шаров α -SiO₂, которые находятся в точечном контакте друг с другом и образуют ГЦК решетку. В такой идеальной ГЦК решетке шары занимают 74% объема образца, а остальные 26% приходятся на долю пустот [132]. Однако из рассмотрения процесса получения синтетических опалов можно заключить, что обычно применяемая модель (одинаковые по размеру непересекающиеся сферы) представляет собой приближение, не вполне соответствующее реальности. Действительно, частицы α -SiO₂ в исходном порошке имеют определенный разброс по размерам и, кроме того, пара-

метры частиц α -SiO₂, образующих объемные образцы, заметно отличаются от параметров частиц исходного порошка, что связано, в первую очередь, с отжигом образца, который приводит к спеканию и деформации частиц α -SiO₂ [37, 51]. В процессе отжига наблюдаются существенные изменения не только формы, но и диэлектрической проницаемости частиц α -SiO₂, что свидетельствует о перестройке их структуры [133]. Отклонение формы частиц α -SiO₂ от сферической и эффект спекания хорошо прослеживается на изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, а также следует из результатов обработки спектров брэгговского отражения света от синтетических опалов [37, 51, 54, 55].

Прямыми методами визуализации структуры опалоподобных ФК являются сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомная силовая микроскопия, отдельные структурные элементы можно исследовать методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [25]. Высококонтрастные изображения, полученные этими методами, содержат богатую информацию о симметрии структуры, различного рода дефектах, о форме и размерах частиц, образующих эти ФК, а также об эффектах спекания [6, 55, 103]. Однако для получения численных характеристик размера частиц, таких как среднее значение и дисперсия, необходимо применять специальные методы обработки, позволяющие находить индивидуальные размеры и положения частиц.

Существующие методики оценки степени структурного беспорядка на основе анализа микроскопических изображений основаны на изучении пространственного фурье-спектра [113] и методе подсчета количества центров, попадающих в кольцо заданного радиуса [127]. Являясь в своей основе интегральными, эти методики не позволяют разделить вклад таких параметров, как разброс диаметров частиц и расстояний между их центрами.

В работе [134] был разработан оригинальный алгоритм для обработки изображений структуры синтетических опалов, полученных методом СЭМ, позволяющий независимо определять диаметр D каждой частицы α -SiO₂ и координаты ее центра. Основу алгоритма составляет процедура распознавания объектов, граница которых обладает радиальной симметрией, с помощью преобразования исходного изображения, аналогичного известному преобразованию Хо (Hough) [135]. Преобразование Хо позволяет находить на мо-

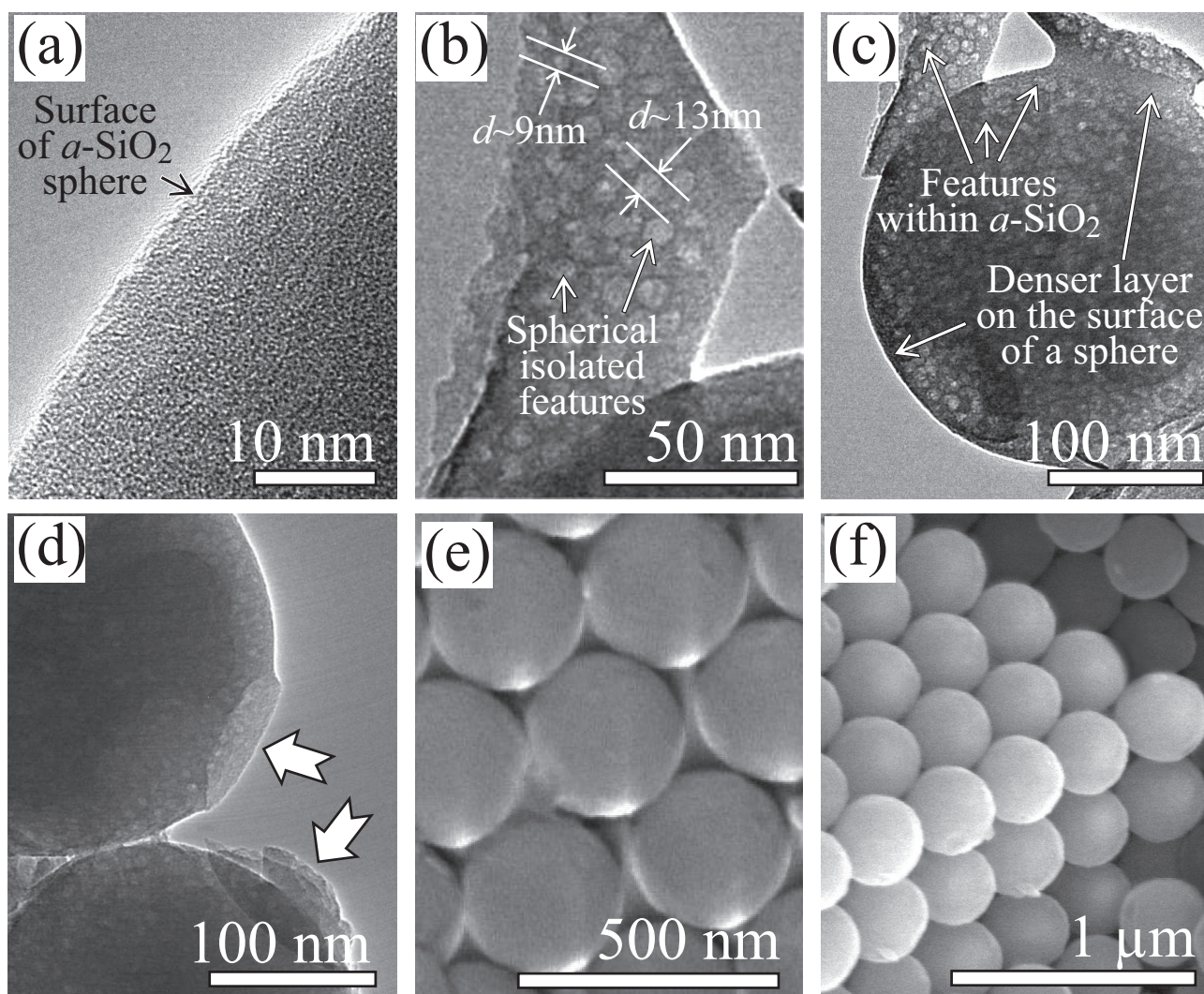


Рис. 1.3. Изображения синтетических опалов, полученные методами просвечивающей (a-d) и сканирующей (e,f) электронной микроскопии с разным увеличением. Изображения были получены Г.Юшиным, Georgia Institute of Technology, USA.

нохромном изображении кривые, заданные параметрически. Монохромным считается изображение, состоящее из точек двух типов: точек контура, ограничивающего объект (например, окружность, ограничивающая круг) и фоновых точек, к которым относятся как точки вне, так и внутри объекта. Поэтому полутоновое изображение трансформируется в монохромное (рис. 1.4a) с использованием градиентного фильтра [135] и последующей пороговой обработки. Задача преобразования X_0 состоит в выделении окружностей (с известными координатами центра и радиусом), проходящих через максимальное количество точек контура объекта.

В результате обработки СЭМ-изображений ростового слоя (111) образ-

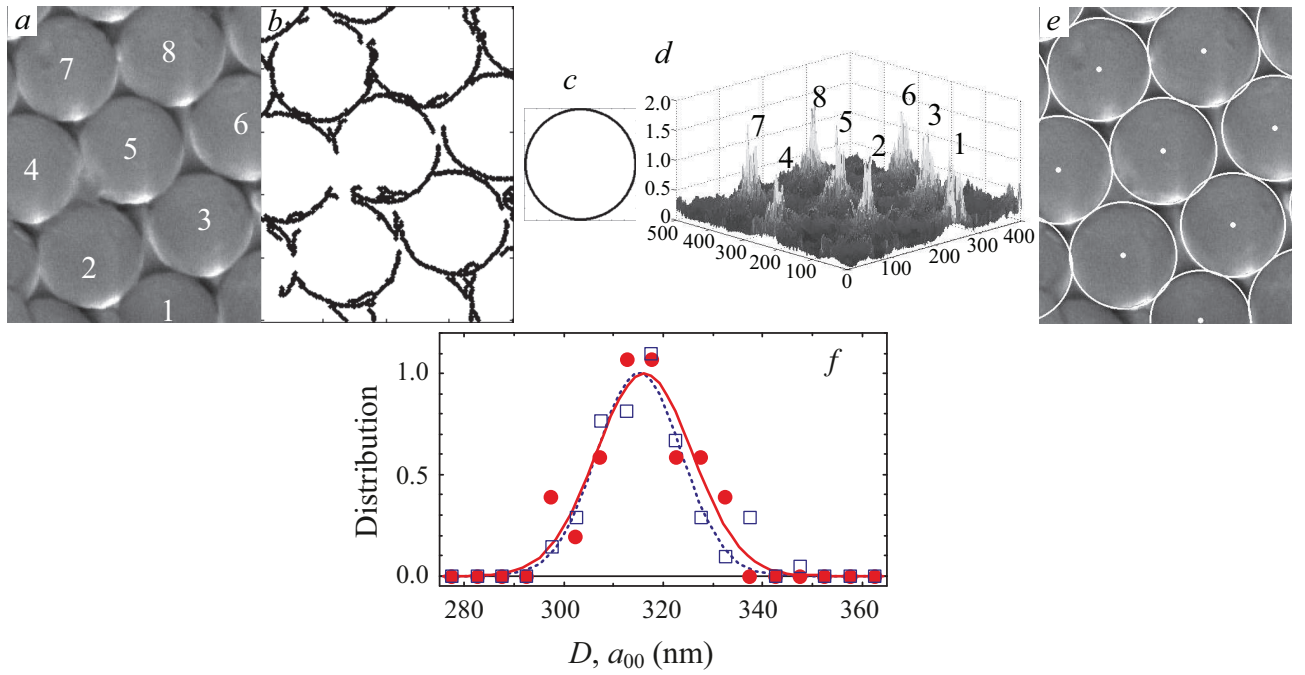


Рис. 1.4. Последовательность преобразований исходного полутонового изображения ростового слоя опала в процессе распознавания структур, обладающих круговой симметрией. (а) Исходное полутоновое изображение ростовой плоскости опала (111) с пронумерованными частицами α -SiO₂. (б) Монохромное изображение границ частиц α -SiO₂, полученное после применения фильтра Кенни и пороговой обработки. (с) Изображение квадратной матрицы со вписанной окружностью. (д) Свертка контурного изображения (б) с ядром (с), нормированная на радиус окружности. Нумерация пиков соответствует нумерации частиц α -SiO₂ на изображении (а). (е) Исходное изображение опала с нанесенными окружностями, найденными в результате распознавания. Для ряда пар частиц (например, частицы 3 и 5) хорошо виден эффект спекания, т.е. пересечения соответствующих окружностей. (ф) Полученное в результате обработки распределение диаметров D частиц α -SiO₂ (красные кружки) и распределение расстояний между центрами a_{00} частиц (квадраты) Рисунки взяты из работы [134].

ца синтетического опала были определены следующие параметры: средний диаметр частиц α -SiO₂ $\overline{D}$, полуширина контура распределения, т.е. разброс диаметров по уровню 0.5 (7.2% для исследованного в работе [134] образца), среднее расстояние между центрами частиц $\overline{a_{00}}$. Эти параметры позволили рассчитать коэффициент спекания частиц α -SiO₂, который для исследованного образца оказался равным $\chi=0.0032$, и фактор заполнения частицами α -SiO₂ кристаллической решетки опала 0.747, который лишь незначительно отличается от теоретической величины 0.740, соответствующей модели точечного контакта недеформированных сфер в плотноупакованной ГЦК решетке.

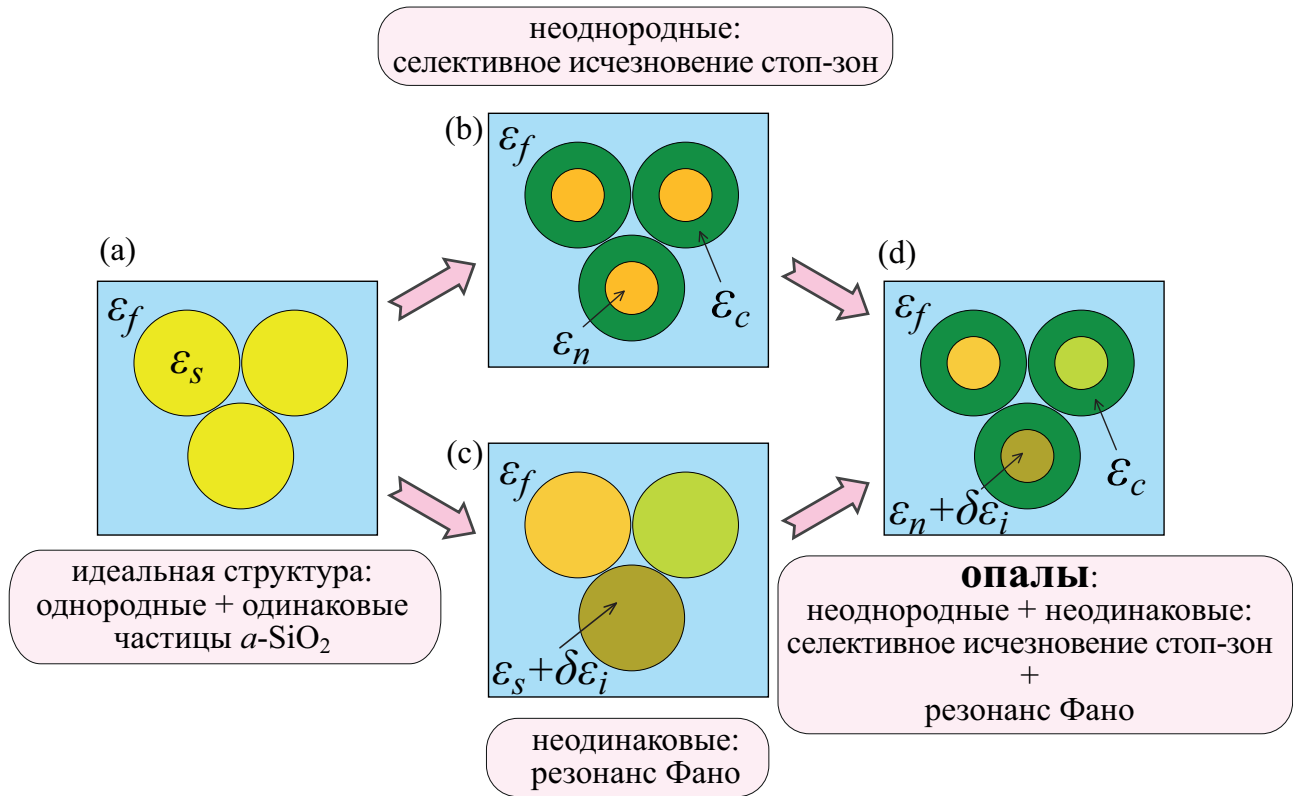


Рис. 1.5. Схематическое представление модельных упорядоченных и неупорядоченных опалоподобных структур. (a) Упорядоченная двухкомпонентная структура: однородные и одинаковые сферы. (b) Упорядоченная трехкомпонентная структура: одинаковые, но неоднородные сферы, состоящие из однородного ядра, окруженного однородной оболочкой. (c) Неупорядоченная структура, построенная из однородных но неодинаковых сфер. (d) Неупорядоченная структура, максимально приближенная к реальной структуре опала и построенная из неоднородных и неодинаковых сфер.

Таким образом, на основании анализа и обработки изображений опала, полученных методами электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), был сделан вывод о том, что частицы $\alpha\text{-SiO}_2$, во-первых, неоднородны (состоят из аморфного ядра и более твердой оболочки, рис. 1.3) и, во-вторых, неодинаковы, т.е. различаются по размеру и средней диэлектрической проницаемости (рис. 1.3, 1.4).

Неоднородность частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ приводит нас к необходимости обратиться к понятию многокомпонентных фотонных кристаллов (МФК), которое было введено в работах [25, 26, 136, 137]. Согласно выводам теории и экспериментальным данным, из-за неоднородности частиц по диэлектрической проницаемости должен наблюдаться эффект расщепления иммерсионных зависимостей различных (hkl) стоп-зон в шкале диэлектрической проницаемости

заполнителя ε_f . Иными словами, разные (hkl) стоп-зоны должны пропадать в спектрах пропускания опалов при разных значениях ε_f (рис. 1.5). Описанию этих эффектов посвящен параграф 1.5.

Различие частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ приводит к другому, достаточно неожиданному эффекту. Из-за разброса по среднему значению диэлектрической проницаемости в спектрах пропускания появляется широкополосное фоновое рассеяние, которое интерферирует с узкими брэгговскими линиями. Результатом интерференции является превращение брэгговской стоп-зоны в брэгговскую зону усиленного пропускания (pass-band). Это явление будет анализироваться в параграфе 1.6 в рамках концепции резонанса Фано [28] рис. 1.17.

1.3. Рассеяние света на сферических частицах

В этом параграфе представлены общие сведения о рассеянии электромагнитных волн на сферических частицах. Это рассеяние является одним из основных механизмов, определяющих дифракцию света и другие оптические свойства синтетических опалов.

При решении задачи о рассеянии света на сферических частицах ключевым параметром является безразмерная величина D/λ , где D — диаметр частицы, λ — длина волны падающего излучения. Если размер сферы сравним с длиной падающей волны, $D/\lambda \sim 1$, то говорят, что реализуется *режим рассеяния Ми* [138]. Рассеяние Ми имеет сильно анизотропную индикатрису рассеяния с острым лепестком, направленным вперед (рис. 1.6, см. также более подробный рис. Б.1 в приложении Б). Этот режим описывается теорией, которая является ничем иным, как решением уравнений Максвелла для рассеяния электромагнитных волн на сфере [138, 139]. Следует отметить, что теория Ми справедлива для любых отношений D и λ , а не только для режима Ми. В частности, этой теорией описываются два крайних случая: *оптический режим* (режим Фраунгоферовой дифракции или режим геометрической оптики) при $D/\lambda > 100$ и *релеевский режим* при $D/\lambda < 0.1$. Что касается самого режима Ми, то он интересен в том числе своими резонансами, которые аналогичны резонансам Фабри-Перо плоскопараллельной пластины.

Оптический режим реализуется, когда размер объекта (сферы) существен-

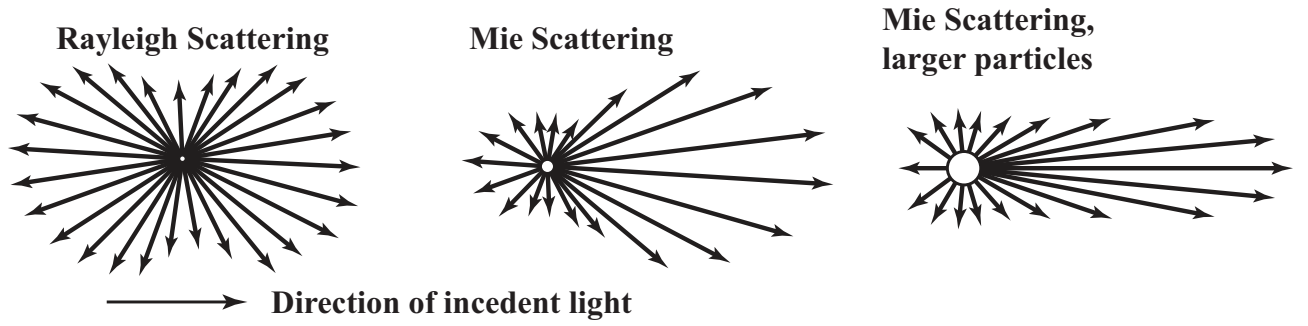


Рис. 1.6. Схематическое изображение индикатрисы рассеяния при переходе от рассеяния Релея к режиму Ми.

но превышает длину волны. При этом рассеяние света имеет неселективный по λ характер.

Противоположный предел соответствует случаю, когда размер сфер значительно меньше длины волны и теория Ми сводится к релеевскому приближению. Для неполяризованного света интенсивность рассеянного света в релеевском приближении задается формулой

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 D^6, \quad (1.1)$$

где R — расстояние между рассеивателем и наблюдателем, θ — угол рассеяния, ε — диэлектрическая проницаемость частицы. Как видно из этой формулы, спектральная зависимость интенсивности выражается хорошо известным соотношением $I \sim \lambda^{-4}$, определяющим, в частности, голубой цвет неба.

Угловая зависимость (индикатриса рассеяния) в релеевском режиме определяется множителем $(1 + \cos^2 \theta)$, который задает одинаковые вклады при рассеянии вперед и рассеянии назад. С увеличением параметра D/λ интенсивность релеевского рассеяния быстро возрастает и постепенно наблюдается переход к режиму рассеяния Ми. Отметим, что для режима Ми аналитическое решение, подобное уравнению (1.1), отсутствует.

Возвращаясь к нашей задаче, связанной с опалоподобными структурами, определим режим рассеяния света, которому соответствуют характеристические брэгговские стоп-зоны. Длина волны при нормальном падении света на систему плоскостей (111) в ГЦК-решетке опала и, соответственно, стоп-зона (111), определяются по формуле $\lambda_{(111)} = \sqrt{8/3\varepsilon}D \sim 2D$ [115] и мы получаем оценку $D/\lambda \sim 0.5$. Это значит, что стоп-зона (111), а также целый ряд более

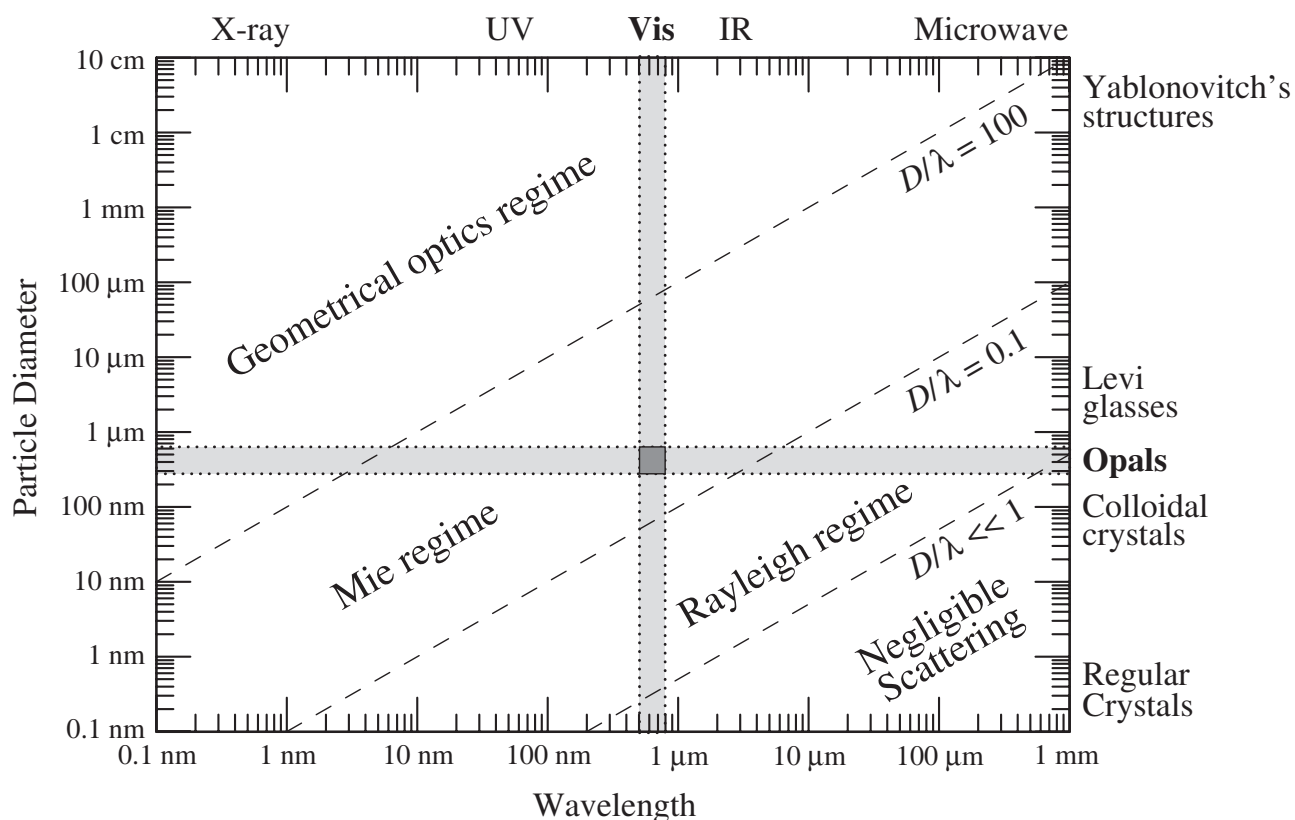


Рис. 1.7. Режимы рассеяния света на сферических частицах при разных значениях параметра D/λ . По оси ординат отложен диаметр рассеивающей частицы D , по оси абсцисс — длина волны электромагнитного излучения λ . Условные границы между различными режимами рассеяния отмечены пунктиром. Области, выделенные серым цветом соответствуют видимому диапазону длин волн и типичным размерам опаловых частиц α -SiO₂. Границы между режимами соответствуют низкому диэлектрическому контрасту $\Delta\epsilon < 1$.

высокоиндексных (hkl) стоп-зон с меньшими $\lambda_{(hkl)}$, независимо от размера формирующих частиц α -SiO₂, всегда находятся в области режима рассеяния Ми. В этом случае возможно также изучение резонансов Ми [138]. Важно отметить, что при смещении в дальнюю ИК-область спектра мы переходим в режим релеевского рассеяния света на опалах ($D/\lambda \ll 1$), а при переходе в далекий УФ — в режим геометрической оптики ($D/\lambda \gg 1$), как показано на рис. 1.7.

1.4. Фотонная зонная структура опалов

Под фотонной зонной структурой (ФЗС) низкоконтрастных ФК мы будем понимать совокупность дисперсионных зависимостей (hkl) фотонных зон, т.е.

зависимость энергии стоп-зон от волнового вектора для всех высокосимметричных направлений на поверхности зоны Бриллюэна (ЗБ). Эти зависимости представляются в координатах «энергия - волновой вектор $\mathbf{k}$ » или, что тоже самое, в координатах «длина волны λ – угловая координата θ ». Такое определение подходит в первую очередь к низкоконтрастным ФК, к которым относятся синтетические опалы. Изучение ФЗС является одной из ключевых задач в исследовании ФК, такой же важной, как изучение электронной зонной структуры для обычных «атомарных» кристаллов.

Первоначально экспериментальные работы по изучению фотонных свойств синтетических опалов сводились в основном к изучению одномерных стоп-зон в окрестности особой точки L на поверхности зоны Бриллюэна ГЦК решетки [22, 45–48, 57, 117, 128, 140–142]. Эти работы продемонстрировали сильную дисперсионную зависимость стоп-зоны, т.е. зависимость ее спектрального положения от ориентации волнового вектора падающего луча относительно кристаллографических осей. Существенная информация о ФЗС была представлена в работах [31, 50]. Однако в этих работах исследовались только стоп-зоны, принадлежащие семейству $\{111\}$ (в обозначениях ГЦК-решетки) в неполяризованном свете. Отметим также работы [53, 143], в которых кроме семейства $\{111\}$ изучались стоп-зоны семейства $\{200\}$. В работе [110] наблюдались высокоэнергетические особенности в оптических спектрах тонких опаловых пленок, однако авторам не удалось их интерпретировать, т.е. связать с дифракцией на определенных (hkl) плоскостях. Кроме того, на примере отдельных стоп-зон в опалах была продемонстрирована их ярко выраженная зависимость как от контраста диэлектрической проницаемости [22, 25, 57, 142], так и от поляризации светового пучка [47, 53, 117, 143, 144].

Достаточно полная информация о ФЗС синтетических опалов представлена в работе [115]. В силу симметрии ЗБ ГЦК-решетки достаточно проанализировать три пути сканирования волновым вектором $\mathbf{k}$ поверхности ЗБ

(рис. 1.8) [48, 52, 115]:

$$\text{путь (A)} \quad X \rightarrow U_g \rightarrow L_g \rightarrow M_g \rightarrow K_g \rightarrow L \quad (1.2a)$$

$$\text{путь (B)} \quad L_g \rightarrow W_g \rightarrow K \quad (1.2b)$$

$$\text{путь (C)} \quad K_g \rightarrow W_g \rightarrow X. \quad (1.2c)$$

Плоскости сканирования (А) $\Gamma L_g K_g L$ и (В) $\Gamma L_g W_g K$ содержат общее направление (ростовую ось $[111]$) и перпендикулярны друг другу, в то же время плоскости (А) $\Gamma L_g K_g L$ и (В) $\Gamma K_g W_g X$ пересекаются по прямой ΓK_g и также перпендикулярны друг другу.

Расчет зависимости брэгговской длины волны, измеряемой в вакууме, от угла падения светового пучка на систему плоскостей (hkl) ГЦК-решетки производился по формуле [31, 53]:

$$\lambda_{hkl}(\theta_{hkl}) = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_{av}} \left(\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} |\cos \theta_{hkl}|, \quad (1.3)$$

где $\theta_{hkl} = \widehat{[hkl], \mathbf{k}}$ – угол падения света на плоскость (hkl) , $d_{111} = \sqrt{2/3}\bar{D}$ – расстояние между соседними плоскостями (111) в ГЦК решетке, $\varepsilon_{av} = 0.74\tilde{\varepsilon}_s + 0.26\varepsilon_f$ – усредненное значение диэлектрической проницаемости ФК, образованного незначительно спекшимися сферами.

Результаты измерений спектров пропускания в зависимости от ориентации волнового вектора $\mathbf{k}$ падающего пучка относительно ГЦК-решетки представлены на рис. 1.9. Спектры измерялись с шагом 5° по углу, для двух компонент линейной поляризации падающего света (p и s), причем p –компонента поляризации соответствует колебаниям вектора электрического поля $\mathbf{E}$ в плоскости сканирования.

Как известно [132], в случае ГЦК-решетки дифракцию света в борновском приближении могут вызывать лишь системы плоскостей с индексами Миллера одинаковой четности. Поэтому на рис. 1.9b представлены рассчитанные по формуле (1.3) дисперсионные зависимости брэгговских длин волн для $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$ – семейств плоскостей у которых все индексы Миллера одной четности. Совмещение экспериментальных данных (рис. 1.9)

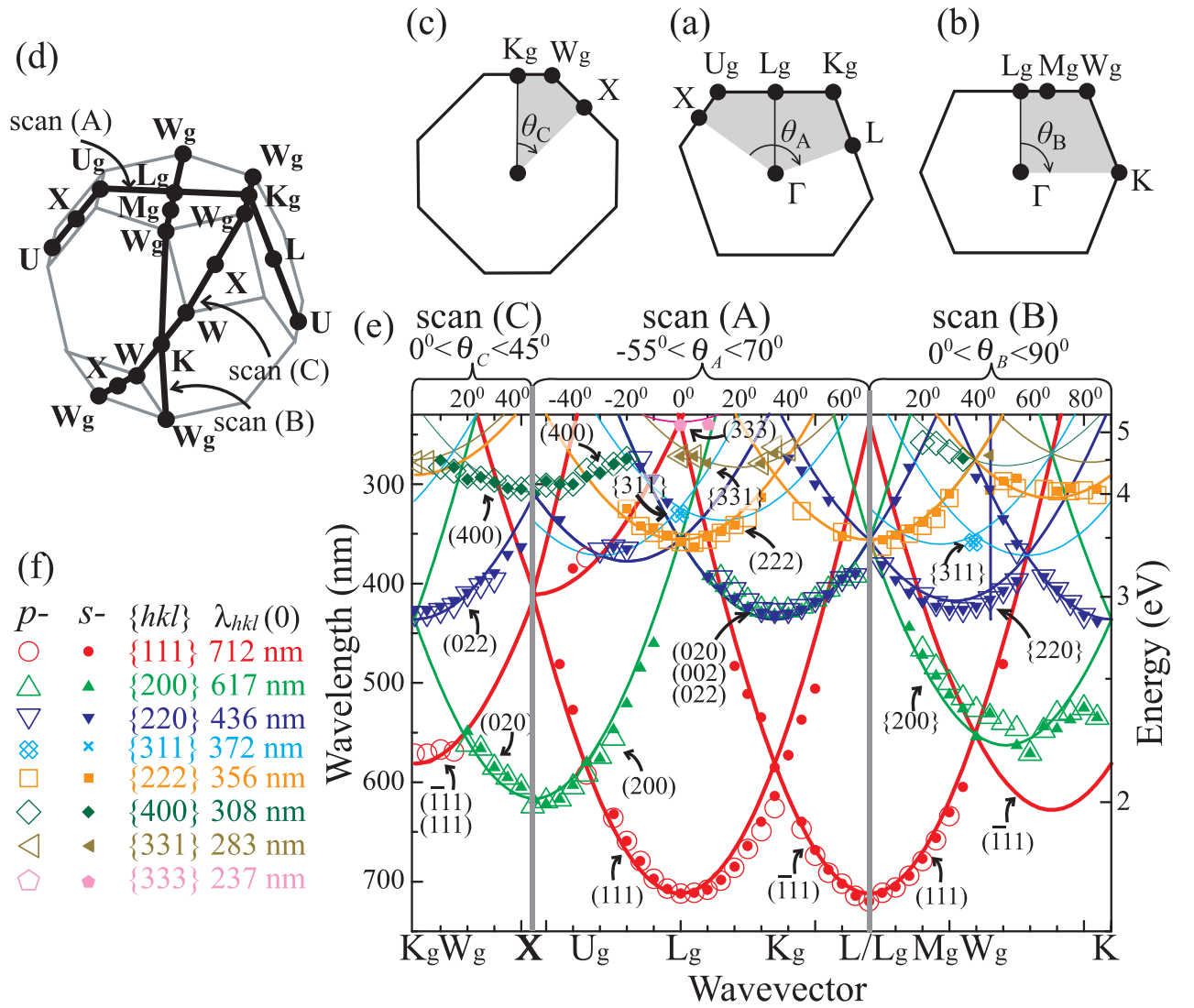


Рис. 1.8. (а-с) Три сечения ЗБ ГЦК-решетки плоскостями сканирования А (а), В (б), и С (с). (д) ЗБ ГЦК-решетки с выделенными тремя путями сканирования (А), (В) и (С). (е) Фотонная зонная структура низкоконтрастного опалоподобного ФК. Сплошные кривые – теоретические зависимости брэгговской длины волны $\lambda_{hkl}(\theta)$ от угла падения света на (hkl) плоскости ГЦК-решетки. Зависимости рассчитаны по формуле (1.3) для трех путей сканирования. Символами отмечены положения минимумов в экспериментальных спектрах пропускания. На нижней оси абсцисс указаны высокосимметричные точки ЗБ, лежащие на трех путях сканирования. На верхней оси абсцисс указаны углы сканирования, соответствующие углам, изображенным на панелях (а-с). (ф) Символы, использованные в панели (е) для обозначения $\{hkl\}$ брэгговских полос в p - и s -поляризациях и теоретические значения длин волн $\lambda_{hkl}(\theta)$ при $\theta_{hkl} = 0$, см. формулу (1.3). Рисунок адаптирован из [26, 115].

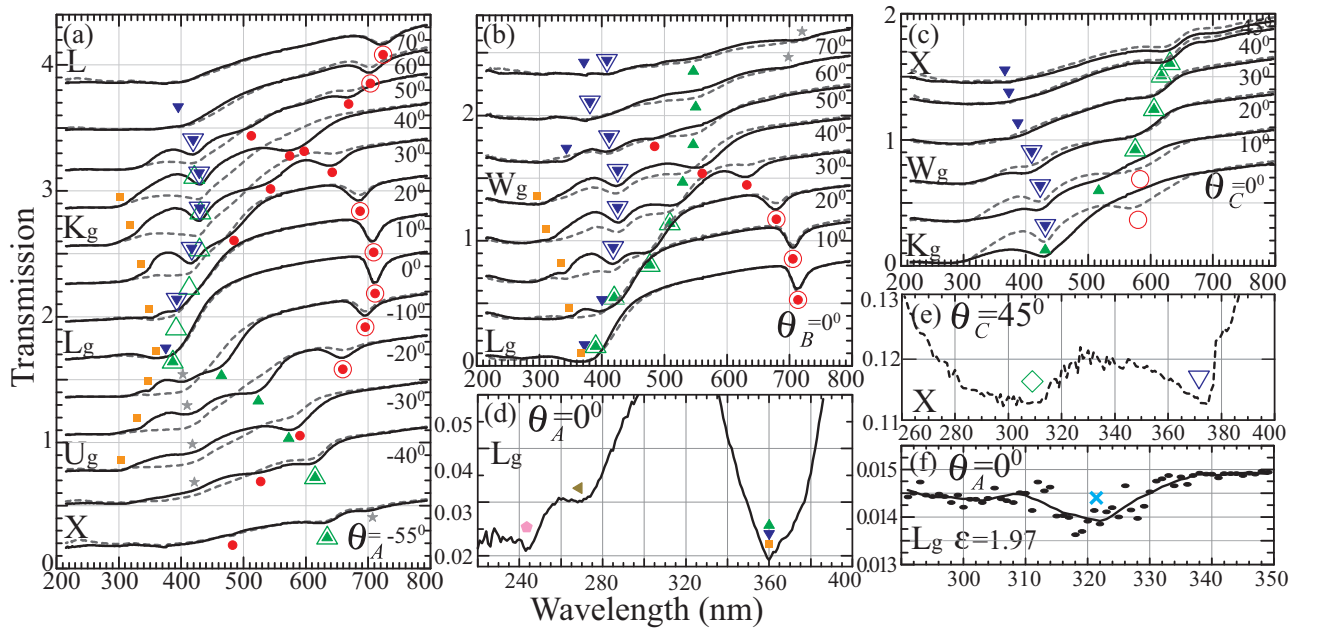


Рис. 1.9. Поляризованные спектры пропускания опала, погруженного в воду, полученные при сканировании (А) — панель (а), сканировании (В) — панель (б) и сканировании (С) — панель (с) в зависимости от угла сканирования θ . Спектры смещены по оси ординат на величину, пропорциональную разности углов θ , соответствующих текущему и нижнему спектру (0.03 на один градус). s -компонента поляризации приведена сплошной кривой, p -компонента — пунктирной. Фотонные зоны обозначены согласно рис. 1.8f. (d) Коротковолновая область s -спектра опала в воде $\theta_A = 0$. (e) Коротковолновая область p -спектра опала в воде $\theta = 45^\circ$. (f) Коротковолновая область s -спектра опала, погруженного в смесь воды и пропиленгликоля, $\theta_B = 40^\circ$. Рисунок перепечатан из работы [115].

с дисперсионными зависимостями, рассчитанными по формуле (1.3), позволяет сопоставить все основные полосы, наблюдавшиеся в спектрах пропускания, с определенными семействами плоскостей (hkl) .

На рис. 1.10 представлена ФЗС, измеренная экспериментально для двух поляризаций падающего света и разных значений диэлектрической проницаемости заполнителя. На рисунке стоп-зоны отражены с учетом их интенсивности в спектрах пропускания. Этот рисунок дает достаточно полное представление о ФЗС синтетических опалов.

1.5. Многокомпонентные фотонные кристаллы

В работах [25, 26] было введено понятие многокомпонентных фотонных кристаллов (МФК). Под МФК понимаются периодические структуры, состо-

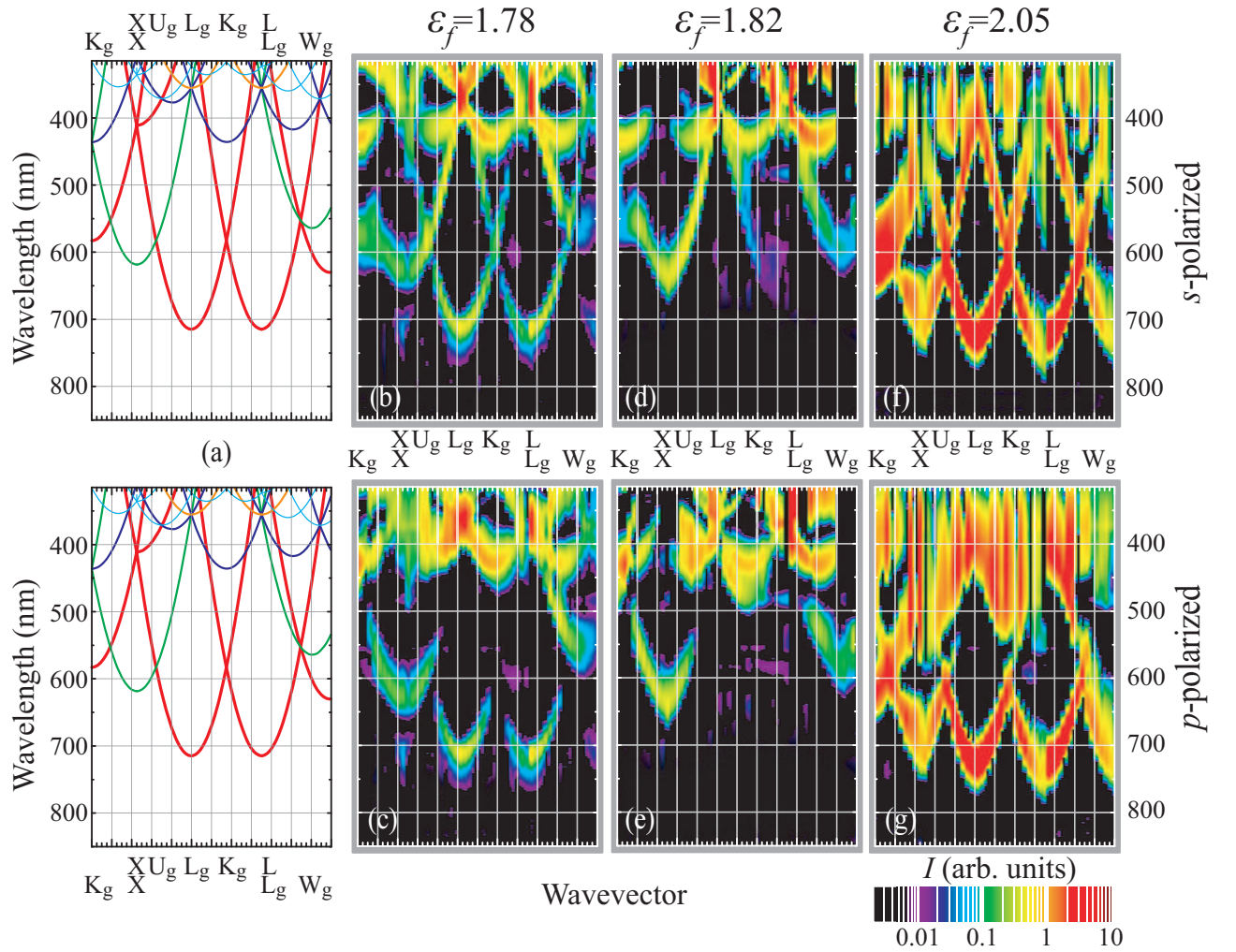


Рис. 1.10. Фотонная зонная структура опала. (а) Брэгговская длина волны в зависимости от угла падения для дифракции от различных $\{hkl\}$ семейств плоскостей, рассчитанная по формуле (1.3) для трех путей сканирования (А-С). Параметры структуры те же, что и на рис. 1.8. Красные кривые – семейство плоскостей $\{111\}$, зеленые – $\{200\}$, синие – $\{220\}$, голубые – $\{311\}$ и оранжевые – $\{222\}$. (b-g) Фотонная зонная структура опала для трех различных заполнителей и двух линейных поляризаций падающего света, приведенная в том же масштабе длин волн и волновых векторов (для тех же трех путей сканирования), что и расчеты на панели (а). Шкала интенсивностей фотонных зон приведена в правом нижнем углу рисунка. (b) $\epsilon_f = 1.78$, s -поляризация, (c) $\epsilon_f = 1.78$, p -поляризация, (d) $\epsilon_f = 1.82$, s , (e) $\epsilon_f = 1.82$, p , (f) $\epsilon_f = 2.05$, s , (g) $\epsilon_f = 2.05$, p . Рисунок адаптирован из [26].

ящие из трех или более однородных компонент или из неоднородных компонент (рис. 1.11). Необходимость рассмотрения МФК была продиктована экспериментальными результатами, полученными при изучении спектров пропускания опалов в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f . Если считать, что частицы α -SiO₂, образующие опалы, однородны (либо неоднородность не сказывается на измеряемых спектрах), то при совпадении диэлектрической проницаемости заполнителя и частиц α -SiO₂ $\varepsilon_f = \varepsilon_{\alpha\text{-SiO}_2}$ структура опала должна становиться полностью оптически прозрачной и (hkl) стоп-зоны должны в оптических спектрах пропадать одновременно. Однако эксперимент показал [25, 26], что этого не происходит и все стоп-зоны пропадают при разных значениях диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f , а именно семейство фотонных зон $\{111\}$ пропадает при $\varepsilon_f^0(G_{111}) = 1.82$, $\{200\}$ — при $\varepsilon_f^0(G_{200}) = 1.63$, $\{220\}$ — при $\varepsilon_f^0(G_{220}) = 1.93$, $\{311\}$ — при $\varepsilon_f^0(G_{311}) = 1.75$, а семейство $\{222\}$ не проявляет тенденции к пропаданию и было отнесено к числу «резонансных» (рис. 1.12 и 1.13).

Чтобы объяснить экспериментальные результаты, оказалось необходимым учесть многокомпонентную структуру опалов, у которых квазисферические частицы аморфного кварца α -SiO₂, согласно данным электронной микроскопии, имеют плотную оболочку и относительно рыхлое, т.е. менее плотное ядро. На основании разработанной теории [25, 26] был сделан вывод о том, что в МФК, в отличие от двухкомпонентных, возможно селективное выключение конкретной (hkl) фотонной зоны путем выбора значения диэлектрической проницаемости одной из компонент. Картина переключения фотонных зон имеет квазипериодический характер с резонансными особенностями в зависимости от длины вектора обратной решетки. Вне резонанса любая (hkl) фотонная зона может быть селективно выключена, а при резонансе выключение невозможно.

Основная идея этих работ состояла в том, что в случае низкоконтрастных МФК наличие (отсутствие) дифракции на определенной (hkl) системе плоскостей полностью эквивалентно наличию (отсутствию) (hkl) фотонных зон и соответствующих линий в спектрах пропускания/отражения. Так как теоретический анализ интенсивности фотонных стоп-зон представляет собой сложную задачу, в работах [25, 26] была проанализирована интенсивность ди-

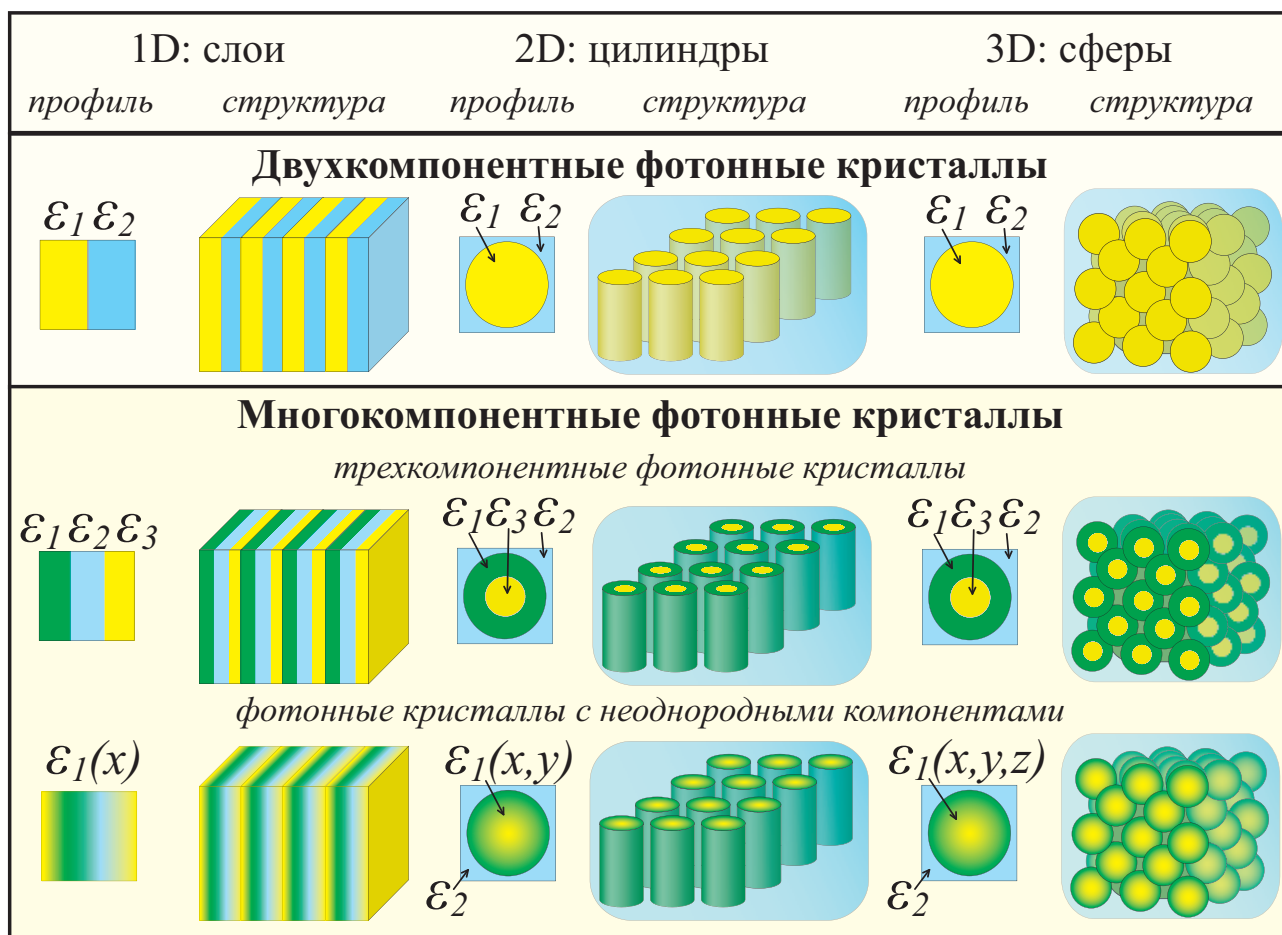


Рис. 1.11. Схематическое изображение 1D, 2D и 3D двухкомпонентных и многокомпонентных фотонных кристаллов.

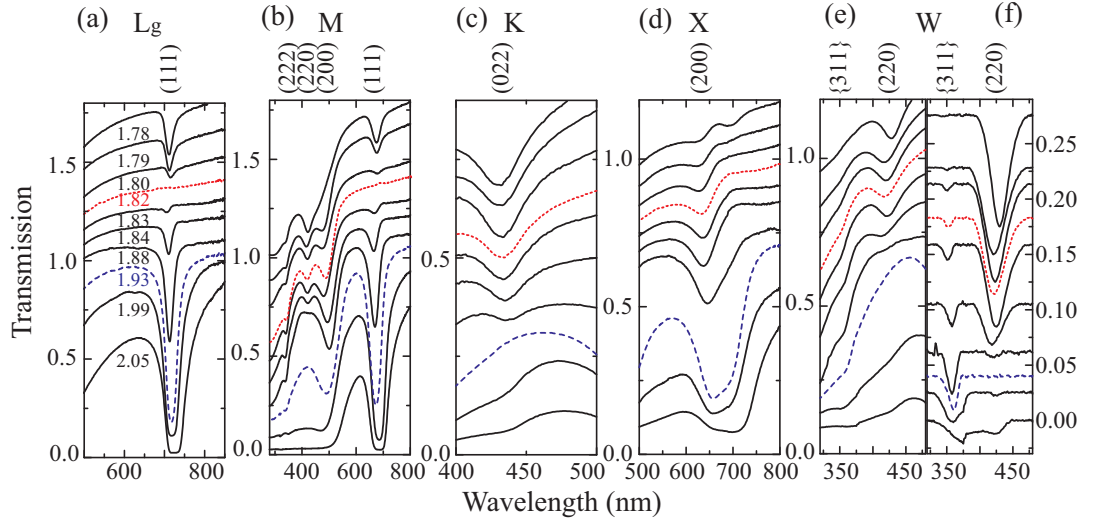


Рис. 1.12. (a)-(e) Иммерсионная зависимость спектров пропускания опалов во всем экспериментально исследованном диапазоне изменяемой диэлектрической проницаемости заполнителя $1.78 \leq \varepsilon_f \leq 2.05$. Представлены спектральные области и геометрии рассеяния (указаны соответствующие особые точки на поверхности ЗБ), в которых наиболее четко проявляется иммерсионное поведение фотонных зон семейств $\{111\}$ (Lg, M), $\{200\}$ (M, X), $\{220\}$ (M, K, W), $\{311\}$ (W) и $\{222\}$ (M). (f) Результат обработки спектров, представленных на панели (e). Значения диэлектрической проницаемости заполнителя приведены на панели (a) и относятся также к соответствующим спектрам на панелях (b-f). Красным цветом выделены спектры для заполнителя с $\varepsilon_f = 1.82$, при котором иммерсируется семейство фотонных зон $\{111\}$, синим цветом выделены спектры для заполнителя с $\varepsilon_f = 1.93$, при котором иммерсируется семейство фотонных зон $\{220\}$. Рисунок перепечатан из работы [26].

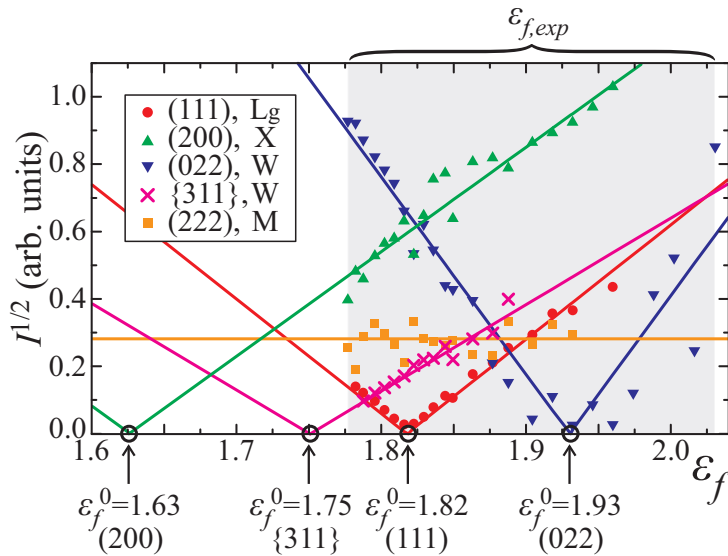


Рис. 1.13. Зависимость приведенной интенсивности (hkl) фотонных зон от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f . Прямые линии — результат аппроксимации экспериментальных точек линейной зависимостью. Рисунок адаптирован из [26].

фракции. Теория была разработана для 3D МФК и была основана на анализе формфактора рассеяния $S(\mathbf{G}_{hkl})$. Формфактор рассеяния в общем случае 3D МФК имеет вид [26]

$$S(\mathbf{G}_{hkl}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d\mathbf{r} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \exp(-i\mathbf{G}_{hkl}\mathbf{r}) = 0 \quad (1.4)$$

и определяет интенсивность брэгговской дифракции на системе (hkl) кристаллических плоскостей как функцию вектора обратной решетки $\mathbf{G}$, V_0 – объем примитивной ячейки МФК. Т.к. теория строилась для объяснения эффектов в опалах, то рассматривалась обратная диэлектрическая проницаемость ГЦК-решетки, состоящей из сфер радиуса r_s с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_s(r)$:

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_s - r) \quad (1.5)$$

где $\Theta(x)=1$, при $x \geq 0$ и $\Theta(x)=0$, при $x < 0$. Считалось, что пространство между сферами заполнено однородным веществом с диэлектрической проницаемостью ε_f .

Брэгговская дифракция света на системе плоскостей (hkl) отсутствует и фотонная зона (hkl) пропадает, если формфактор рассеяния, который описывается выражением (1.4), равен нулю, $S(\mathbf{G}_{hkl}) = 0$. Подставляя формулу (1.5) в выражение (1.4) и производя интегрирование с учетом сферической симметрии можно получить значение диэлектрической проницаемости однородного заполнителя $\varepsilon_f^0(G_{hkl})$, которое определяет отсутствие брэгговской дифракции на плоскостях (hkl) , т.е. пропадание (hkl) фотонной зоны. Для примера мы рассмотрим ГЦК-структуру, состоящую из неоднородных сфер с радиальной зависимостью диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$. При этом величина ε_f^0 определяется по формуле ($G \neq 0$):

$$\frac{1}{\varepsilon_f^0(G)} = \frac{G^2 \int_0^{r_s} \frac{r}{\varepsilon_s(r)} \sin(Gr) dr}{R(G, r_s)} \quad (1.6)$$

где $R(G, r) = \sin(Gr) - Gr \cos(Gr)$ – функция Релея-Ганса. Кроме того, мы опустили индексы (hkl) и рассматриваем величину ε_f^0 как функцию непрерывно меняющегося параметра G . Из выражения (1.6) непосредственно следует,

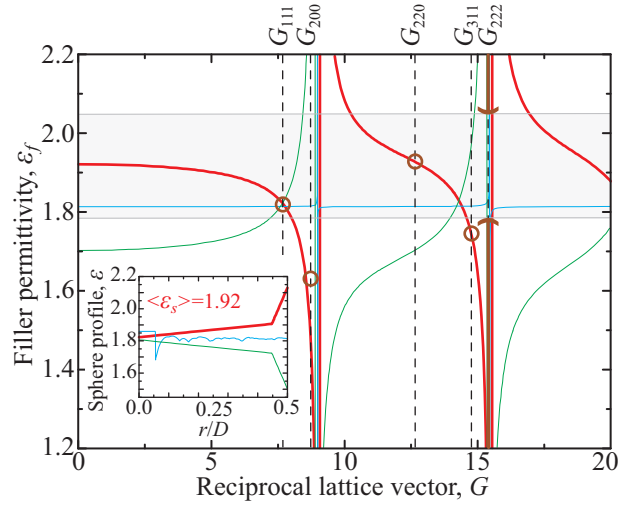


Рис. 1.14. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (сплошные кривые) значения диэлектрической проницаемости заполнителя $\varepsilon_f^0(G)$, определяющие условие пропадания фотонных зон (hkl) синтетических опалов. Вертикальные тонкие прямые линии отмечают значения $G_{hkl} = \pi\sqrt{2(h^2 + k^2 + l^2)}$ для низкоиндексных плоскостей (hkl) ГЦК-решетки. Резонансный характер фотонной зоны (222) отражает толстая вертикальная разорванная линия при $G_{222} = 15.39$. Серая область выделяет экспериментально исследованный диапазон ε_f . На вставке приведены три модельных профиля диэлектрической проницаемости сфер $\varepsilon_s(r)$, описанные в тексте. Стилль линии $\varepsilon_s(r)$ на вставке и соответствующей ей линий $\varepsilon_f^0(G)$ на основном рисунке одинаков. Рисунок адаптирован из [25].

что величина ε_f^0 зависит от G , а также от параметров структуры, т.е. от $\varepsilon_s(r)$ и r_s . Следовательно, для разных фотонных зон $\{hkl\}$ мы получаем разные условия их пропадания (выключения). Таким образом, в МФК появляется возможность селективного управления определенной фотонной зоной (hkl) , например – посредством модуляции диэлектрической постоянной одной из компонент.

Еще одним интересным свойством МФК является резонансное поведение функции $\varepsilon_f^0(G)$. В выражении (1.6) присутствует функция Релея-Ганса, которая определяют знакопеременную квазипериодическую зависимость от G . Поэтому при определенных значениях $G = G_{res}$ функция $\frac{1}{\varepsilon_f^0(G)}$ обращается в ноль. Это приводит к образованию резонансов, в области которых $\varepsilon_f^0(G) \rightarrow \pm\infty$.

Набор экспериментальных данных $\varepsilon_f^0(G_{hkl})$, полученный при изучении опалов (рис. 1.12 и 1.13), позволил с высокой достоверностью смоделировать диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_s(r)$ сфер $a\text{-SiO}_2$. На вставке к рис. 1.14

представлены три модели $\varepsilon_s(r)$ – две кусочно-линейные функции (возрастающая и убывающая) и функция, соответствующая плотной упаковке наночастиц малого диаметра, образующих основную сферу α -SiO₂. Из рис. 1.14 хорошо видно, что зависимость $\varepsilon_f^0(G)$, построенная по формуле (1.6) на основе возрастающей функции $\varepsilon_s(r)$ (сфера α -SiO₂ с плотной оболочкой), прекрасно описывает набор экспериментальных данных. Такая модель $\varepsilon_s(r)$ хорошо согласуется также с данными электронной микроскопии, из которых следует, что поверхность основных сфер α -SiO₂ сплошная, поэтому приповерхностный слой малой толщины (~ 10 нм) является более плотным, чем внутренняя область сфер, состоящая из наночастиц α -SiO₂ размером 10-30 нм, разделенных порами.

1.6. Резонанс Фано в опалах

Распространение света в опалоподобных фотонных кристаллах, существование стоп-зон и фотонная зонная структура в целом определяется, в первую очередь, двумя базисными процессами – рассеянием Ми на отдельном структурном элементе фотонного кристалла – квазисферической частице и рассеянием Брэгга на пространственно-упорядоченной периодической решетке этих частиц. В работе [28] экспериментально и теоретически была исследована взаимосвязь рассеяния Ми и рассеяния Брэгга, включая их интерференцию, которая описывается в рамках резонанса Фано.

Уго Фано (U.Fano) в 1961 г. опубликовал свою пионерскую работу [145], в которой теоретически проанализировал своеобразную форму линий в спектрах рассеяния электронов на атомах Не. Как оказалось впоследствии, подход, использованный в работе [145], обладает большой общностью и может быть использован во многих случаях, когда узкая полоса самой разной природы располагается на широком слабо меняющемся фоне. Это явление, получившее название «Фано резонанс», наблюдалось в различных физических процессах, включая оптику полупроводников [146, 147] и сверхпроводников [148, 149], магнитные явления [150]. Суть эффекта состоит в том, что при рассеянии частица, проявляя волновую природу, может переходить в одно и то же конечное состояние двумя разными путями. Первый механизм рассея-

ния определяет узкую линию, причем в этом случае фаза волны изменяется на $\sim \pi$ в узкой спектральной области. Второй механизм соответствует фоновому рассеянию, для которого в интересующей области резонанса амплитуду и фазу можно считать постоянной. В случае, рассмотренном Фано [145], интерференция связана с наличием двух каналов ионизации атома He. Для описания такого резонанса Фано получил простое выражение, которое имеет вид:

$$F(\Omega) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1}, \quad (1.7)$$

где q – параметр Фано, характеризующий асимметрию узкой полосы, $\Omega = (\omega - \omega_B)/(\gamma_B/2)$, ω_B – частота, а γ_B – полуширина узкой линии. Для простоты анализа в выражение (1.7) добавляют нормировочный коэффициент $\frac{1}{1+q^2}$. Из формулы

$$F'(\Omega) = \frac{1}{1+q^2} \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1} \quad (1.8)$$

следует, что в случае резонанса Фано в зависимости от знака и величины параметра q узкая полоса в общем случае (при промежуточных значениях $-\infty < q < 0$, $0 < q < +\infty$) имеет асимметричный профиль, а в особых точках имеет симметричный профиль:

$$F'(\Omega) = \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + 1} \quad (1.9)$$

при $q = 0$ и

$$F'(\Omega) = \frac{1}{\Omega^2 + 1} \quad (1.10)$$

при $q \rightarrow \infty$. При этом суммарно могут наблюдаться четыре формы линии, схематически представленные на рис. 1.15.

Появление резонанса Фано можно ожидать в случае, если в спектрах изучаемого объекта можно выделить взаимодействующие узкую линию и широкополосный фон. Рассмотрим в качестве примера спектры пропускания опалов, в которых наблюдаются брэгговские полосы с типичной шириной в несколько десятков нанометров (рис. 1.16). При этом весь спектр пропускания опалов включает в себя видимую область, ближние UV и IR. Поэтому по отношению к этому спектру, который можно условно оценить в $\sim 10^3$ нм, брэгговские полосы представляют собой узкие линии.

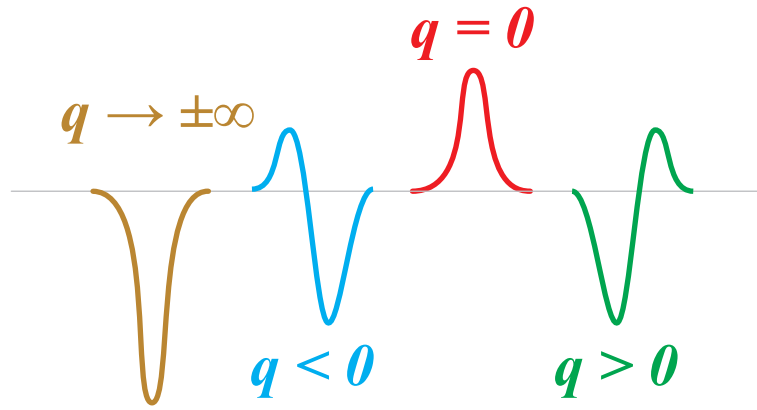


Рис. 1.15. Схематическое изображение четырех профилей узкой линии, которые следуют из формулы (1.7) в зависимости от величины параметра Фано q .

В спектрах пропускания опалов вне брэгговских полос пропускание отличается от идеального (т.е. существенно меньше 100%) и представляет собой плавно меняющийся спектр (рис. 1.16). Природа широкополосного фона до последнего времени оставалась не определенной. Сопоставление экспериментальных спектров опалов с рассчитанными по теории Ми [138] спектрами пропускания ансамбля идентичных сфер такого же диаметра, хаотически расположенных в пространстве, позволило связать фоновую компоненту с рассеянием Ми на квазисферических частицах α -SiO₂, образующих опалы. В случае полной идентичности сферических частиц рассеяние Ми в результате

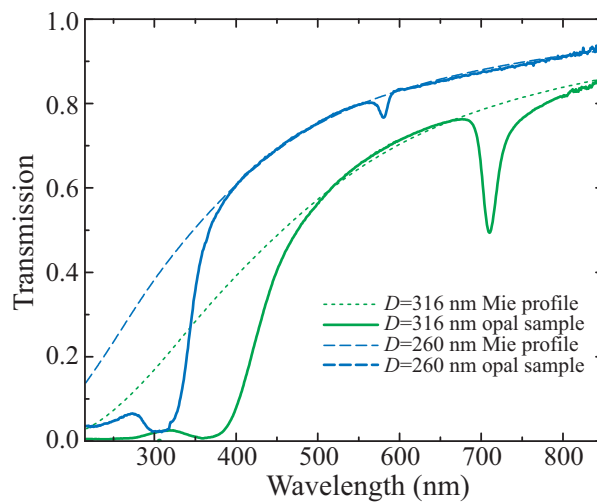


Рис. 1.16. Экспериментальные спектры пропускания опалов со средним диаметром частиц 316 нм и 260 нм (сплошные кривые) и теоретически рассчитанные спектры пропускания структур, образованных из неупорядоченно расположенных сфер того же диаметра (штриховые кривые). Рисунок взят из работы [28].

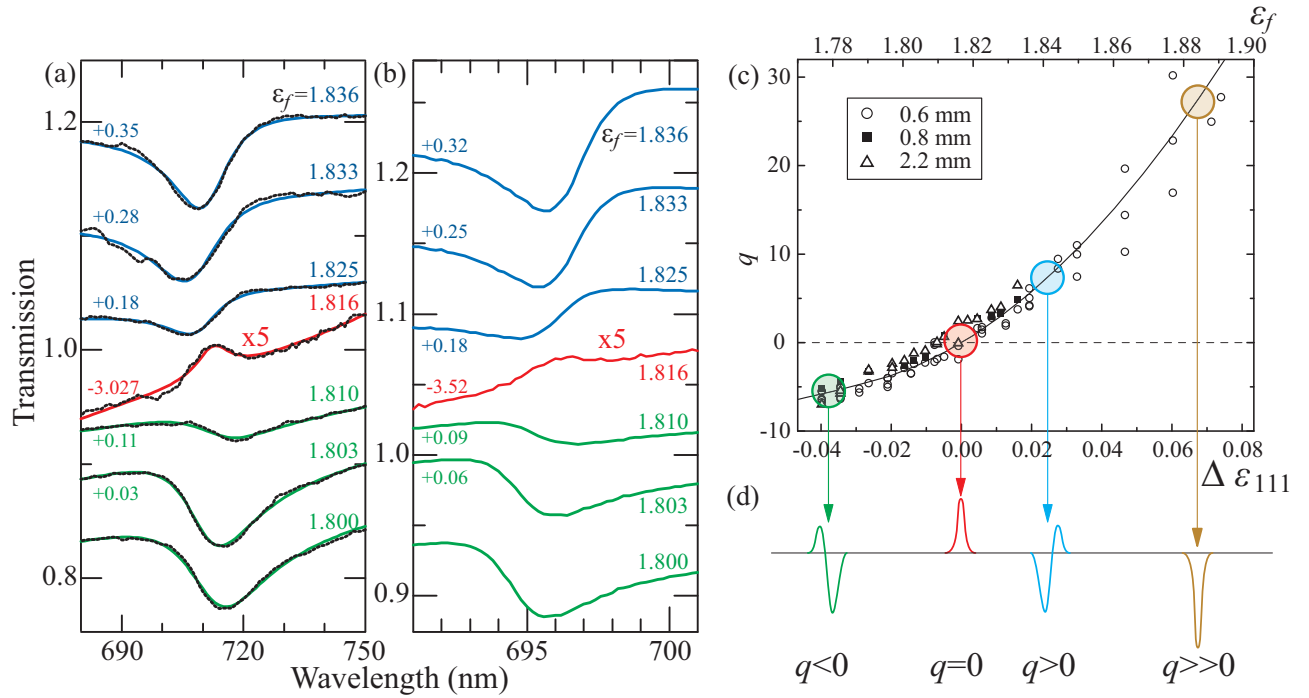


Рис. 1.17. (а) Экспериментальные спектры пропускания опалов в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ϵ_f (черные линии). Цветные линии - результаты аппроксимации экспериментальных спектров формулой Фано. Значения ϵ_f указаны около каждого спектра. Слева указаны величины, на которые спектры смещены по вертикальной оси. (б) Расчетные спектры пропускания опалов в зависимости от ϵ_f . (с) Зависимость параметра Фано q от ϵ_f для трех образцов опала разной толщины. Адаптировано из [28].

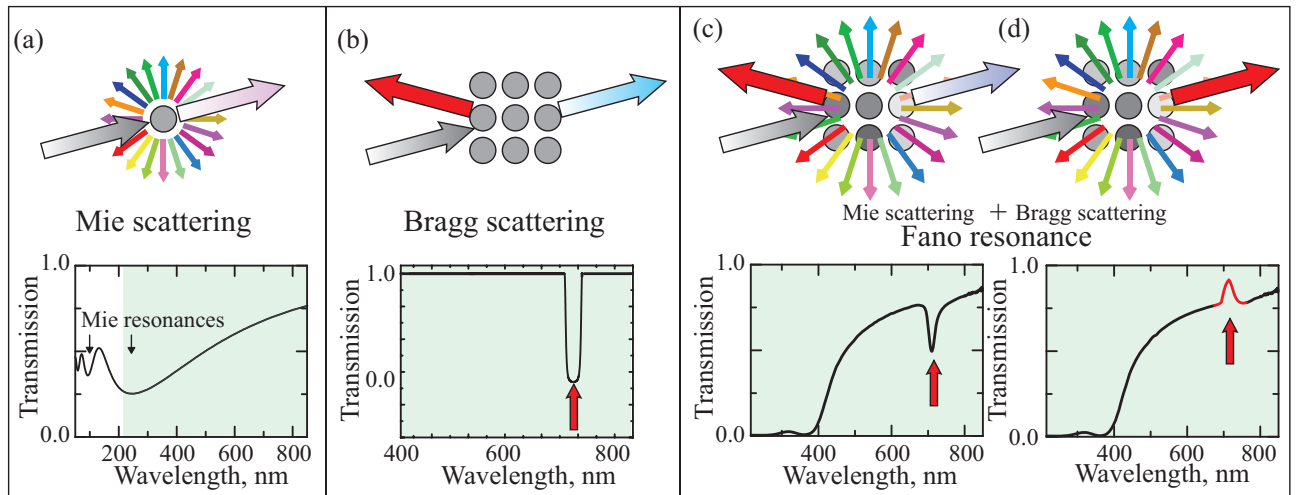


Рис. 1.18. Схематическое представление характера рассеяния света и соответствующих спектров пропускания для сферической частицы (а), упорядоченного ФК (б) и неупорядоченного ФК при $\epsilon_f \neq \epsilon_f^0$ (с) и при $\epsilon_f = \epsilon_f^0$ (д).

интерференции преобразуется в спектр упорядоченного ФК, который характеризуется 100% пропусканием вне брэгговских частот и стоп-зонами непропускания на брэгговских частотах. Иными словами, рассеяние Ми полностью трансформируется в рассеяние Брэгга. Однако частицы α -SiO₂ в опалах имеют разброс и по диэлектрической проницаемости, и по размеру [134]. В результате этого появляется некомпенсированная в процессе интерференции компонента рассеяния Ми, которая и проявляется в спектрах пропускания опалов.

Широкополосное фоновое рассеяние света и узкие полосы имеют общую природу – рассеяние Ми на частицах α -SiO₂, поэтому эти две компоненты являются когерентными и могут интерферировать между собой. Эффект интерференции удалось наблюдать и подробно исследовать при изучении спектров пропускания опалов в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости опал - жидкий заполнитель (Рис. 1.17) [28]. Была подробно исследована трансформация формы полосы (111) при изменении диэлектрической проницаемости жидкого заполнителя в диапазоне $1.78 \leq \varepsilon_f \leq 2.05$, включающем особую точку $\varepsilon_f^0 = 1.82$, в области которой интенсивность полосы (111) стремится к нулю. Основным экспериментальным результатом являлось установление того факта, что полоса (111) полностью не пропадает в спектрах пропускания опалов ни при каких значениях ε_f , а в области $\varepsilon_f^0 = 1.82$ наблюдалась ее трансформация из полосы непропускания (стоп-зона) в полосу пропускания (рис. 1.17а). Такое поведение брэгговской полосы было успешно описано (рис. 1.17б) в рамках разработанной теории, которая естественным образом учитывает оба механизма рассеяния – Ми и Брэгга [28]. Феноменологически картина трансформации полосы (111) полностью укладывается в концепцию резонанса Фано [145].

На Рис. 1.18 приведена схема формирования оптических спектров опалов, которая демонстрирует трансформацию и взаимосвязь рассеяния Ми на отдельном сферическом элементе и результирующего рассеяния света на неупорядоченных периодических структурах, какими являются все опалоподобные ФК. Подобный механизм формирования спектров неупорядоченных ФК, основанный на интерференции фонового некомпенсированного рассеяния света от отдельного элемента и рассеяния Брэгга, справедлив для любых

ФК, независимо от их размерности или формы образующих структурных элементов.

1.7. Дифракция света на опалах

Опал – хорошо известный ювелирный материал, который относится к классу драгоценных камней. Его название произошло от древнесанскритского слова "упала" – драгоценный камень, в греческом языке это звучало как "опалое", в латинском – "опалус". Считается, что опал был известен ранее 250 г. до н.э.

По химическому составу природный опал является кремнеземом α -SiO₂, содержащим переменное (6-10%) количество воды, которая со временем, особенно при нагревании, может теряться, что приводит к некоторому помутнению и растрескиванию опалов. В состав могут входить Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, иногда присутствуют примеси органического вещества. Часто опалы окрашены различными примесями железа, никеля, марганца и др. Показатели преломления 1.44-1.46. Плотность 1.8-2.3 г/см³. Твердость 5.5-6 по шкале Мооса.

Цвет благородного опала белый, серый или черный. Еще Плиний Старший писал, что главное достоинство опала – опалесценция, т.е. способность "излучать последовательно различные яркие лучи под действием солнечного света". Опалесценция вызывает разнообразную игру цвета, в связи с чем выделяют ряд разновидностей опала. Арлекином или восточным опалом называют камни с опалесценцией на огненном фоне, кошачьим глазом (редчайшая, наиболее дорогая разновидность) – с ярко-зеленой концентрически-зональной окраской, царским – опал с темно-красным ядром и изумрудно-зеленой каймой с внешней неокрашенной зоной, джиразолем – голубовато-белый опал с красновато-золотистой опалесценцией, огненным или пламенным – красноватый или оранжевый камень без опалесценции.

Исследование структурных и оптических свойств природных опалов было выполнено в работах Дж. Сандэрса (рис. 1.19) [151–153]. Эти работы показали, что при освещении опалов световым пучком возникают несколько типов дифракционных картин из-за брэгговской дифракции света на структуре опалов. В результате анализа дифракционных картин было установлено, что



Рис. 1.19. Картина дифракции белого света на природном опале, зарегистрированная на цветную фотопленку, обмотанную вокруг цилиндрической кюветы. Рисунок взят из работы [151].

сферические частицы α -SiO₂ формируют гексагональные плотноупакованные слои (в терминах ГЦК решетки (111)-слои), которые упаковываются различными способами с образованием множества микрокристаллитов. Эти микрокристаллиты могут иметь как ГПУ, так и ГЦК решетку, а также неупорядоченную структуру с одномерным беспорядком в чередовании плотноупакованных слоев. Работы Дж. Сандерса были опубликованы в период 1960-1970 годов, поэтому природные опалы не рассматривались как фотонные кристаллы, и исследование их фотонной зонной структуры не проводилось.

Синтетические опалы являются трехмерными фотонными кристаллами, которые обладают фотонными стоп-зонами в видимом спектральном диапазоне благодаря характерному размеру образующих их частиц α -SiO₂ в несколько сотен нанометров (рис. 1.20). Это дает уникальную возможность изучать фотонные свойства не только традиционными спектроскопическими методами, регистрируя с помощью спектрометра пропускание либо отражение, но и непосредственно наблюдать картины трехмерной брэгговской дифракции. Возможность визуально изучать формирование и перестройку фотонной зонной структуры в зависимости от условий дифракционного эксперимента и параметров образца была продемонстрирована в работах [31, 32, 143, 154].

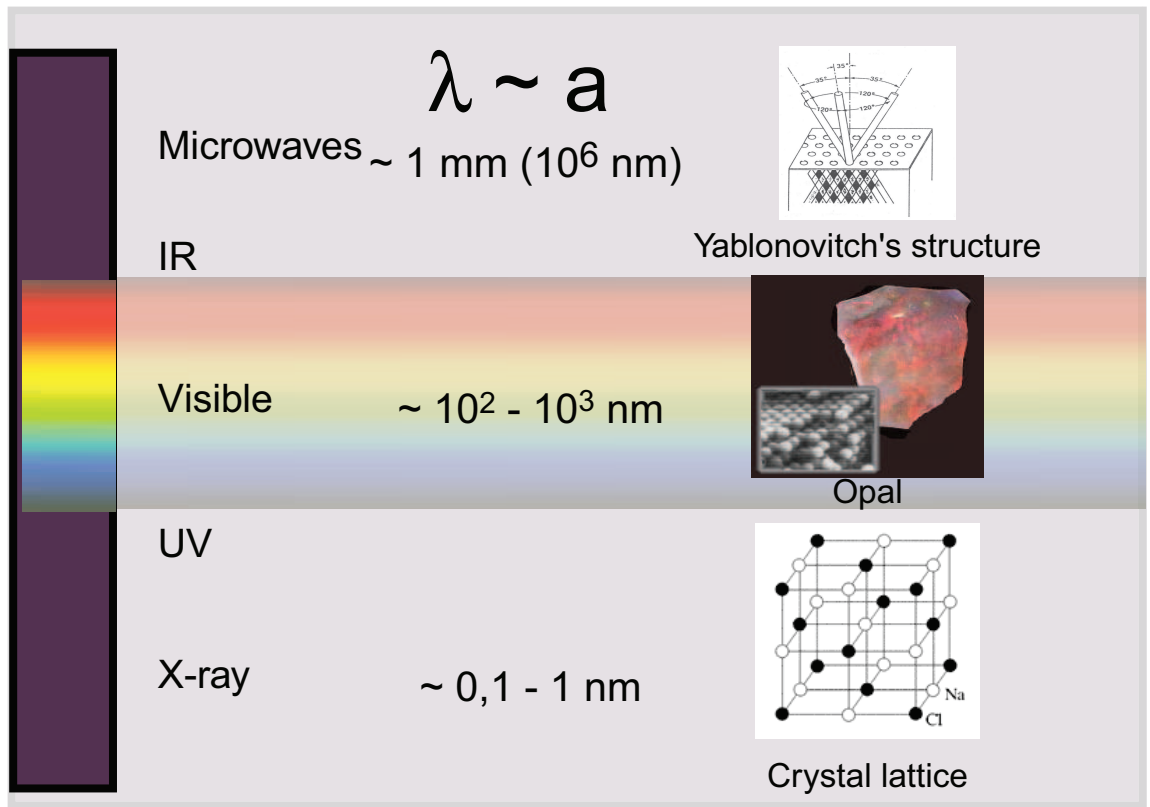


Рис. 1.20. Примеры структур, на которых наблюдается дифракция в соответствующем диапазоне электромагнитных волн: фотонная структура Э.Яблоновича [14], опал и кристаллическая решетка «атомного» кристалла.

Теория брэгговской дифракции поляризованного света в опалах [32, 154], имеющих плотноупакованную структуру, построена на основе электродинамического метода функций Грина. В аналитической форме была вычислена интенсивность брэгговской дифракции с учетом межслоевой неупорядоченности, которая как было указано выше, возникает при росте образцов опала и приводит к двойникованию его ГЦК структуры.

В борновском приближении интенсивность упругого рассеяния (дифракции) монохроматической световой волны с частотой ω от полупространства, заполненного рассеивающей средой, выражается формулой вида

$$I(\mathbf{K}_i \rightarrow \mathbf{K}_s) = C \cdot S(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \cdot |\varepsilon_{\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i}|^2 \quad (1.11)$$

Здесь $\mathbf{K}_i$ и $\mathbf{K}_s$ – волновые векторы падающей и дифрагировавшей волн, измеряемые в вакууме, $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_s$ – соответствующие векторы внутри рассеивающей среды, коэффициент C определяет преобразование световой волны $\mathbf{K}_i \rightarrow \mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_s \rightarrow \mathbf{K}_s$ на границе образца, а $\varepsilon_{\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i}$ – фурье-компоненты неоднородной

диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{r})$. Структурный фактор

$$S(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) = \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp[-i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_l] \right|^2 = \frac{1}{N} \sum_{l, l'} \exp[-i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})] \quad (1.12)$$

зависит от положений $\mathbf{R}_l$ рассеивателей (сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ в случае опала), и определяет картину дифракции, описываемую формулой (1.11).

Неоднородная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{r})$ рассеивающего объема входит в (1.11) через свои фурье-компоненты $\varepsilon_{\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i}$. 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

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \varepsilon_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.13)$$

по векторам обратной решетки $\mathbf{g}$. Здесь

$$\varepsilon_{\mathbf{g}} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.14)$$

причем $\varepsilon_{-\mathbf{g}} = \varepsilon_{\mathbf{g}}^*$ для вещественной функции $\varepsilon(\mathbf{r})$. При этом формула (1.11) содержит в качестве $\varepsilon_{\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i}$ только фурье-амплитуды $\varepsilon_{\mathbf{g}}$, которые выражаются интегралом 1.14 по объему Ω_0 элементарной ячейки и зависят от размера и формы рассеивающих объемов.

В случае идеальной трехмерной решетки с базисными векторами $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) сумма в (1.12) берется по узлам $\mathbf{R}_l = \sum_{l_i} \mathbf{a}_i l_i$, где l_i – целые числа. Результат суммирования 1.12 показывает [154], что главные максимумы интенсивности в выражении (1.11) для дифрагированного излучения возникают в тех направлениях $\mathbf{k}_s$, которые удовлетворяют закону Брэгга

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i + \mathbf{g}_{(hkl)}, \quad (1.15)$$

где $\mathbf{g}_{(hkl)}$ – вектор обратной решетки, перпендикулярный плоскости с индексами Миллера (hkl) . В упорядоченном трехмерном фотонном кристалле брэгговская дифракция происходит по закону зеркального отражения от

кристаллической плоскости (hkl) с нормалью $\mathbf{g}_{(hkl)}$. Система плоскостей, ответственная за дифракцию, определяется перпендикулярным к ней вектором обратной решетки $\mathbf{g} = \sum_{i=1,2,3} \mathbf{b}_i m_i$ с базисными векторами $\mathbf{b}_i$ и индексами (m_1, m_2, m_3) . Уравнение 1.15 можно переписать в виде системы уравнений Лауэ:

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \quad (1.16a)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k, \quad (1.16b)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l, \quad (1.16c)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ – вектор рассеяния; h, k, l – целые числа. Из уравнений (1.11), (1.12), (1.15), (1.16) следует, что при облучении белым светом идеальной *трехмерной* решетки возможно только селективное появление дифракционных пятен при некоторых длинах волн.

В экспериментах исследовались картины брэгговской дифракции, т.е. совокупности рефлексов в направлениях рассеяния $\mathbf{k}_s$, определяемых уравнениями Лауэ (1.16). Следует отметить, что для фотонных кристаллов изучение брэгговской дифракции более информативно, чем спектроскопия зеркального отражения или пропускания, т.к. дифракционная картина содержит в себе не только спектральные параметры стоп-зон, но и достаточно полную информацию об их пространственных характеристиках.

Картины дифракции света экспериментально исследовались в различных геометриях рассеяния при освещении белым или монохроматическим светом на объемных образцах синтетических опалов [30–32, 143], на тонких кремнеземных и полимерных опаловых пленках, а также на объемных коллоидных кристаллах [49, 71, 129, 155, 156]. Исследовались синтетические опалы разного качества – от высокоупорядоченных до сильно разупорядоченных образцов как в поляризованном, так и в неполяризованном свете (рис. 1.21) [31, 32, 143, 154]. Информативными оказались данные, полученные при освещении образцов монохроматическим светом вдоль цепочек сферических частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ в направлении $[\bar{1}10]$, перпендикулярном ростовой оси опалов $[111]$. В этой геометрии в зависимости от структурного совершенства образца наблюдаются три типа дифракционных картин: два рефлекса, четыре рефлекса и кольцо (рис. 1.22). Пара рефлексов наблюдается при дифракции

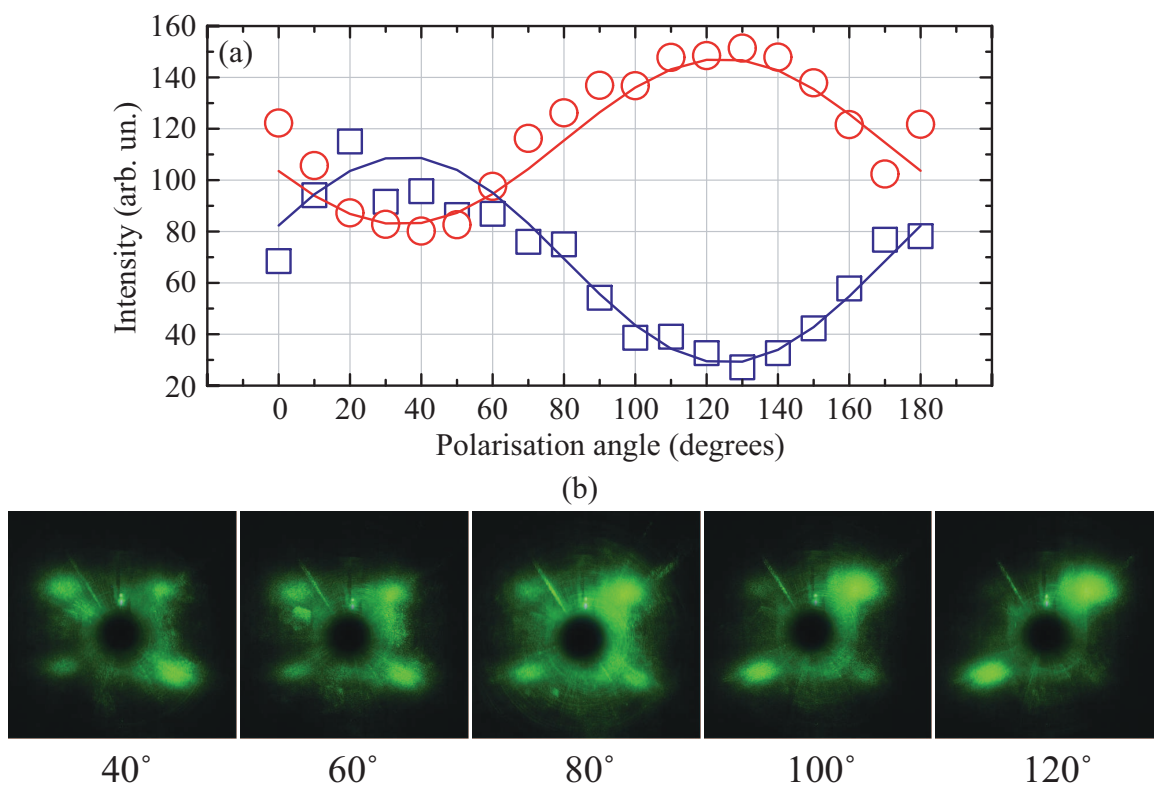


Рис. 1.21. Пример экспериментального исследования дифракции поляризованного света в опалах. (a) Зависимость интенсивностей двух пар диагональных рефлексов при освещении опала вдоль оси $[\bar{1}10]$ монохроматическим светом ($\lambda=515$ нм) от угла поворота поляризатора относительно оси $[111]$. (b) Дифракционные картины, наблюдаемые на плоском экране при различных углах поворота поляризатора. Рисунок адаптирован из [112].

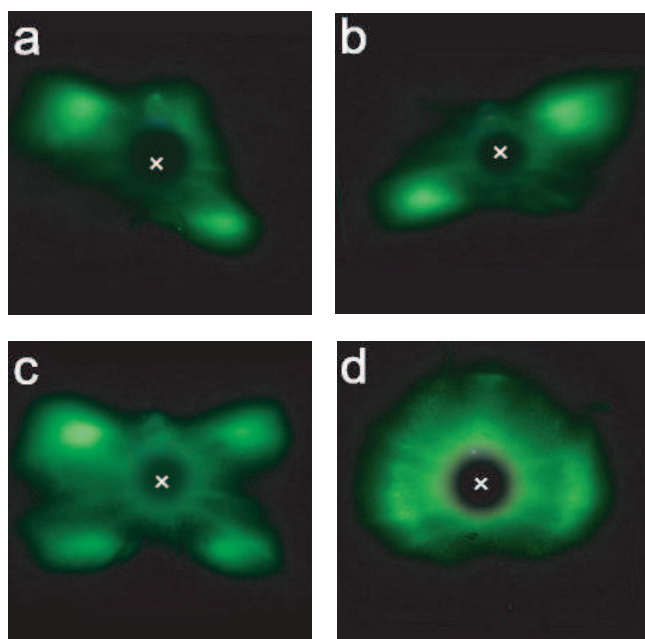


Рис. 1.22. Три типа дифракционных картин: два рефлекса, четыре рефлекса и кольцо, наблюдаемые на образцах опала разного структурного совершенства при освещении монохроматическим светом (515 нм) в направлении $[\bar{1}10]$. Рисунок перепечатан из работы [32].

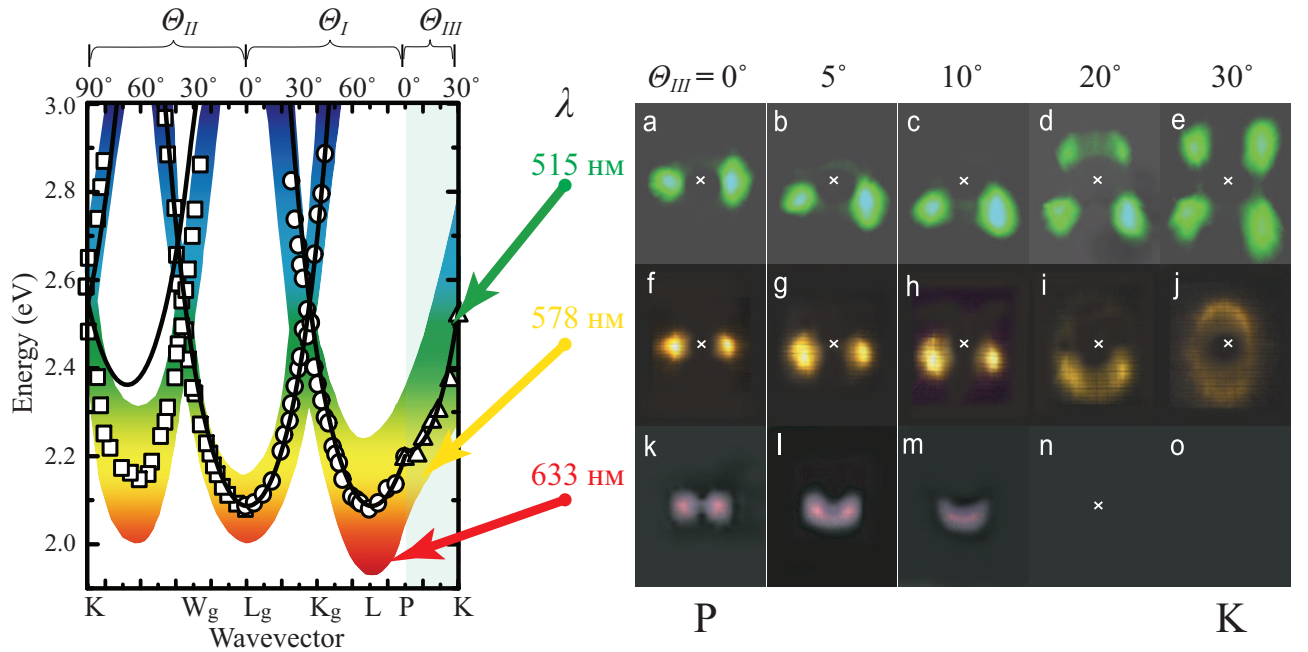


Рис. 1.23. Левая панель: фотонная зонная структура образца опала в видимом диапазоне. Кружки, квадраты и треугольники – измеренные положения минимумов в спектрах пропускания $T_k(\lambda)$ для трех путей сканирования в зависимости от углов Θ_I , Θ_{II} , и Θ_{III} , показанных на верхней оси абсцисс. На нижней оси абсцисс указаны высокосимметричные точки для ГЦК-I вдоль путей сканирования I, II, и III. Правая панель: визуализация фотонных стоп-зон в опалах. Дифракционные картины фотографировались с экрана в ходе сканирования $P \rightarrow K$ (путь III) при различных ориентациях образца, освещавшегося лазерным излучением с тремя длинами волн λ . Рисунок адаптирован из [31]

света на высокоупорядоченных образцах с ГЦК-структурой, четыре рефлекса возникают при дифракции на двойникованной ГЦК-структуре, а кольцо формируется в случае дифракции на сильно разупорядоченной решетке.

Возможность визуально изучать формирование и перестройку фотонной зонной структуры в зависимости от условий дифракционного эксперимента и параметров образца была продемонстрирована в работах [31, 32, 143, 154]. На рис. 1.23 приведено сравнение фотонной зонной структуры, полученное методом спектроскопии пропускания (левая панель) и дифракционной методикой (правая панель). В дифракционных экспериментах ориентированный образец опала вращался относительно падающего лазерного луча от направления $[\bar{2}11]$ к направлению $[\bar{1}10]$, что в обратном пространстве соответствует сканированию от направления $\Gamma \rightarrow P$ к направлению $\Gamma \rightarrow K$. Видно, что для исследованного образца стоп-зона при этом смещается из красной области

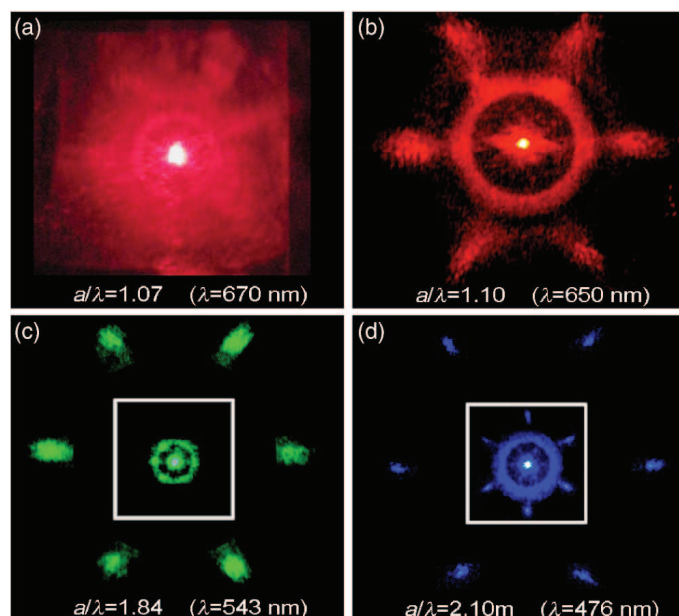


Рис. 1.24. Дифракционные картины, полученные на опалах, состоящих из полистироновых микросфер диаметром 505 нм (а, b) и 705 нм (с, d). Верхние два изображения получены непосредственно на образце, два нижних – на образце (во внутреннем квадрате) и на экране. Видно, что дифракционная картина на образце (панель d) повернута относительно рефлексов, проектирующихся на экран, на 30° . Рисунок перепечатан из работы [156].

в зеленую, что приводит к пропаданию дифракции на длине волны 633 нм и существенному ослаблению дифракции на длине волны 578 нм в области К-точки ЗБ.

Отметим работы [49, 71, 129, 155], в которых представлены результаты исследования дифракции света на тонких опаловых пленках (рис. 1.24). Работа [129] является одним из первых теоретических и экспериментальных исследований дифракции света на полимерных (полиметилметакрилат) опаловых пленках. При нормальном падении пучка на пленку в прошедшем свете наблюдались, в зависимости от образца, либо три, либо шесть дифракционных рефлексов. Экспериментальные данные интерпретировались на основе расчета картин рассеяния с учетом формфактора, вычислявшегося в рамках теории Ми [138]. Дифракционная картина, полученная на пленках опала $a\text{-SiO}_2$ высокого качества [71], также содержит шесть точек, однако авторы интерпретировали ее как результат дифракции на плоскостях (110) ГЦК-решетки. В работе [49] картины дифракции лазерного (HeNe) луча использовались, в первую очередь, для проверки качества и ориентации полимерных (полисти-

рен) опаловых пленок. В зависимости от толщины и качества пленки различные дифракционные картины, состоящие из шести, либо трех рефлексов, наблюдались в работе [155]. Наконец, в работе [156] исследовались образцы, состоящие из полимерных сфер, которые авторы характеризуют как трехмерные фотонные кристаллы. В зависимости от параметров образца, в том числе от контраста диэлектрической проницаемости матрица-заполнитель, наблюдались либо шесть, либо три дифракционных рефлекса, причем авторы не смогли однозначно указать причины трансформации дифракционных картин.

1.8. Малоугловая рентгеновская дифракция на опалоподобных структурах

В 1785 Дэвидом Риттенхаусом был впервые описан принцип работы дифракционной решетки [157], однако его работа не привлекла должного внимания и этот принцип был описан заново лишь в 1819 Фраунгофером [158]. Это открытие увековечило его имя, а дифракционные решетки стали использовать в спектральных приборах, в качестве оптических датчиков линейных и угловых перемещений, делителей пучков в интерферометрах и т.д. В 1912 году Уильям Брэгг опубликовал статью, в которой описал устройство, которое назвал «рентгеновским микроскопом» [159]. Брэгг показал, что если осветить кристалл параллельным пучком рентгеновского излучения, угловое распределение интенсивности дифрагированного излучения, получаемое на фотопластинке, представляет собой квадрат модуля преобразования Фурье от распределения электронной плотности в кристалле. Благодаря этой работе в руках ученых появился мощный инструмент для анализа симметрии кристаллических решеток твердых тел и в целом возможность анализа структуры любых веществ. В дальнейшем принципы рентгеновской дифракции были применены к дифракции нейтронов и электронов [160].

Методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, синтетические полимеры и биологические макромолекулы.

При этом для структурного анализа широкого класса высокодисперсных веществ оказывается достаточным учитывать рассеяние в области самых малых углов - так называемое «малоугловое рассеяния» (МР) [161]. МР – упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых *существенно превышают длину волны излучения*. В этом случае направления рассеянных лучей лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. Возникновение метода МР связано с работами А. Гинье (A. Guinier) по изучению надмолекулярного строения сплавов [162].

Одна из первых работ, в которой сообщалось об экспериментах по исследованию малоуглового рентгеновского рассеяния на коллоидных кристаллах, была опубликована в 1989 году [163]. Зависимости интенсивности рассеяния от углового положения приемника позволили разделить ГЦК-, объемноцентрированную (ОЦК), жидкую и стеклообразную фазы в коллоидных растворах полистироновых сфер. Авторы более поздних работ фиксировали картины дифракции малоуглового рентгеновского рассеяния на опалоподобных ФК при помощи двумерного CCD-детектора [120, 121, 164–167]. В этих работах наблюдались и интерпретировались как рефлексы, определяемые узлами обратной решетки ФК, так и протяженные брэгговские «стержни» (Bragg rods), природа которых объяснялась двойникованием ГЦК-структуры образца.

В работах [58, 168] для анализа структурных особенностей объемных образцов опалов предложен метод реконструкции обратной решетки. Поскольку в случае малоугловой рентгеновской дифракции сферу Эвальда с большой точностью можно считать плоской, каждая из экспериментальных картин дифракции представляет собой сечение обратного пространства образца плоскостью, перпендикулярной к направлению распространения зондирующего пучка. В результате объединения различных сечений (для набора углов поворота образца вокруг фиксированной оси), было получено трехмерное изображение, представляющее собой реконструкцию обратной решетки образца. Такое представление позволяет делать выводы о различных структурных характеристиках образцов искусственных и природных опалов [58, 168].

1.9. Постановка задачи

На основании проведенного анализа опубликованной литературы по исследованию оптических свойств ФК на основе синтетических опалов можно сделать вывод о том, что основное внимание экспериментаторов было сосредоточено на методиках пропускания и отражения. Дифракционным методам уделялось меньше внимания, а интерпретация полученных результатов во многих случаях оставалась неоднозначной. Именно поэтому в данной работе основной задачей являлось комплексное исследование оптической и малоугловой рентгеновской дифракции с целью получения детальной картины этого явления в модельных фотонных структурах – синтетических опалах.

В данной работе решались следующие основные задачи:

1. Изучение двумерной (2D) оптической дифракции на тонких опаловых пленках.

Согласно литературным данным, при исследовании пленочных ФК на основе опалов на плоском экране наблюдались картины дифракции монохроматического света симметрии C_6 . Однако разные авторы по-разному интерпретировали экспериментальные данные. В работах [129, 156] шесть дифракционных рефлексов относили к проявлению трехмерной дифракции на двойникованной структуре опалов. Другие авторы утверждали, что наблюдаемая симметрия картин дифракции указывает на ее двумерный характер [49]. Таким образом, вопрос о характере дифракции света на тонких опаловых пленках до настоящей работы оставался открытым.

2. Исследование перехода от режима двумерной к режиму трехмерной брэгговской оптической дифракции при изменении толщины опаловой пленки.

Интересной и не решенной до последнего времени являлась задача экспериментального и теоретического исследования изменения характера дифракции в зависимости от толщины образца. С ростом числа слоев опаловой пленки при условии высокого качества структуры следует ожидать проявление трехмерной брэгговской дифракции, однако в известной нам литературе вопрос о толщине пленки, при которой дифрак-

ция приобретет характер брэгговской, не обсуждался.

3. Поиск эффектов селективного переключения дифракционных рефлексов $\{hkl\}$ при изменении диэлектрической проницаемости заполнителя опалов.

Одной из главных задач диссертационной работы являлось продолжение теоретических и экспериментальных исследований многокомпонентных ФК, начало которым было положено в работе [25]. Теоретическая часть данной работы направлена на обобщение модели 3D МФК на случаи 2D и 1D МФК. Особое внимание было уделено случаю трехкомпонентного ФК, который обладает всеми свойствами многокомпонентных, при этом наличие всего трех однородных компонент позволяет получить аналитические выражения для описания эффектов селективного переключения стоп-зон и представить их в виде наглядного графического материала. Экспериментальная часть будет оригинальной в том случае, если в ходе выполнения планируемой работы будут обнаружены и исследованы дифракционные рефлексy, отвечающие различным семействам плоскостей в дополнение к исследованным ранее семействам плоскостей типа $\{111\}$. Тогда появится возможность провести детальное исследование эффекта селективного выключения (hkl) дифракционных рефлексов, который был предсказан в работе [25].

4. Поиск и исследование дифракционных рефлексов, соответствующих высокоиндексным $\{hkl\}$ фотонным стоп-зонам в опалах и реконструкции обратной решетки исследованных образцов.

В силу соотношения диаметра сфер $\alpha\text{-SiO}_2$, образующих опалы, и длины волны из видимого спектрального диапазона, в оптической дифракции существует возможность обнаружения рефлексов, отвечающих низкоиндексным системам плоскостей типа $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. Таким образом, для исследования более высокоиндексных $\{hkl\}$ систем плоскостей, необходимо использовать зондирующее излучение с существенно меньшей длиной волны. Для этих целей в данной работе был успешно применен метод малоугловой рентгеновской дифракции.

Глава 2

Экспериментальные методики

В главе обсуждаются экспериментальные методики и алгоритмы обработки экспериментальных данных, использованные в ходе выполнения диссертационной работы. В первой части приведено общее описание и основные параметры использованного оборудования и программного обеспечения для наблюдения и анализа оптической дифракции. Важным аспектом является оригинальный способ представления картин дифракции в координатах «угол падения - угол наблюдения», наглядно демонстрирующий характер эволюции дифракционных картин в зависимости от ориентации образца. Вторая часть главы посвящена описанию установки для наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции.

2.1. Методы экспериментального исследования стоп-зон

Описание экспериментальных методик целесообразно начать с уточнения объекта исследования, т.е. с ответа на два вопроса: что такое фотонная стоп-зона и как наблюдать ее экспериментально?

Как было отмечено во введении, образование запрещенных фотонных зон в энергетическом спектре собственных электромагнитных состояний ФК связано с брэгговской дифракцией света на периодически модулированной диэлектрической решетке. В случае ФК с относительно низким контрастом диэлектрической проницаемости, который и рассматривается в настоящей диссертации, периодическая модуляция последней приводит к образованию лишь одномерных фотонных запрещенных зон, характеризующихся отсутствием собственных состояний электромагнитного поля с чисто вещественным квазиволновым вектором в некоторых заданных направлениях в ФК. Именно такие одномерные фотонные запрещенные зоны принято называть стоп-зонами, при этом нужно различать стоп-зоны для p - и s -поляризации. Обратимся теперь к вопросу об экспериментальном наблюдении стоп-зон. В идеальном ФК отсутствие собственных энергетических состояний в определенном направлении означает невозможность распространения электромаг-

нитной волны с определенной длиной волны в данном направлении. Следовательно, направив в оптическом эксперименте на образец ФК пучок света, можно наблюдать узкую (сравнимую с теоретической шириной стоп-зоны) спектральную особенность. В предположении пренебрежимо малого поглощения в среде можно написать закон сохранения энергии в виде

$$\int_{4\pi} d\Omega \frac{d\sigma(\lambda)}{d\Omega} + T(\lambda) = 1, \quad (2.1)$$

где $\frac{d\sigma(\lambda)}{d\Omega}$ – дифференциальное сечение рассеяния в телесный угол $d\Omega$, $T(\lambda)$ – коэффициент пропускания, λ – длина волны. Из формулы (2.1) следует, что эксперименты по исследованию рассеянного и прошедшего света взаимно дополняют друг друга. Выше уже отмечалось, что первопричиной формирования (hkl) стоп-зон является брэгговская дифракция света на системе кристаллографических плоскостей (hkl), а, следовательно, дифрагированное излучение обладает выраженной индикатрисой рассеяния. Таким образом, формула (2.1) свидетельствует о том, что исследовать стоп-зоны можно различными методами: измеряя спектры пропускания, отражения и анализируя дифракционные картины. При этом следует подчеркнуть, что анализ дифракционных картин рассеяния электромагнитного излучения, в отличие от более распространенного анализа спектров пропускания, позволяет непосредственно получать информацию о пространственных характеристиках рассеяния на ФК [30–32].

2.2. Экспериментальные образцы: характеристика методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии пропускания и отражения

В данной работе исследовались пленочные и объемные образцы синтетических опалов. Объемные образцы были выращены проф. М.И. Самойловичем (ЦНИТИ «Техномаш», г. Москва) методом седиментации [103, 169, 170]. Методы, которые использовались для характеристики этих образцов, подробно изложены в разд. 1.2.

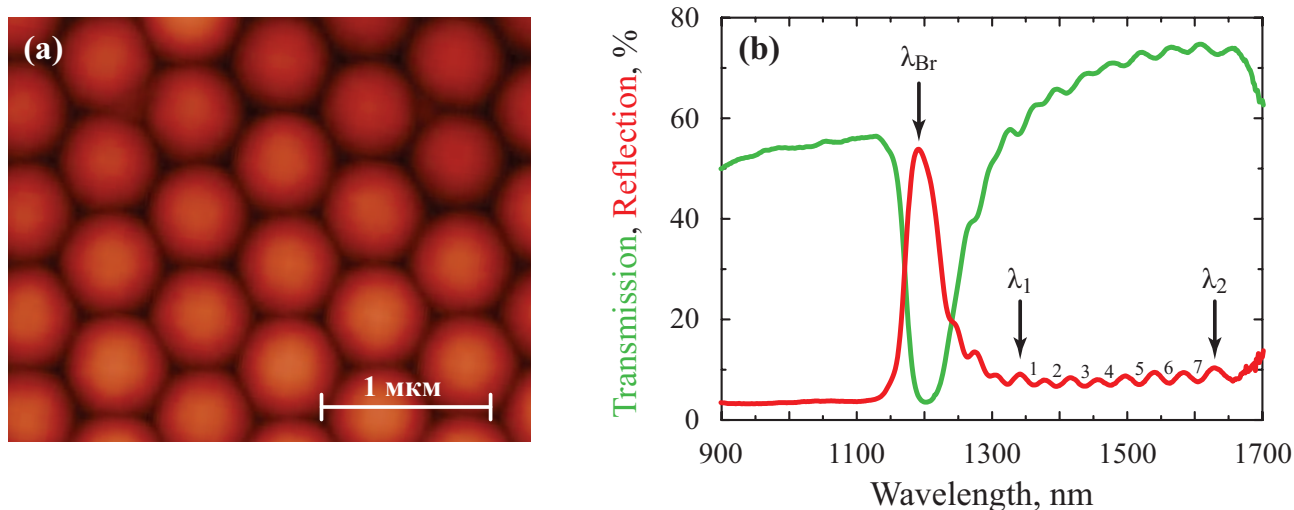


Рис. 2.1. Характеризация пленочного образца опала (диаметр сфер $a\text{-SiO}_2$ $D \sim 600$ нм, 44 слоя). (а) Изображение поверхности образца, полученное методом атомно-силовой микроскопии. (б) Спектры пропускания и отражения пленки опала, полученные при нормальной ориентации образца.

Основная часть результатов диссертации была получена на пленочных образцах опалов, образованных сферическими частицами $a\text{-SiO}_2$, осажденными на подложках плавленого кварца [102]. Образцы были изготовлены в лаборатории физики аморфных полупроводников ФТИ им. А.Ф.Иоффе Е.Ю. Трофимовой и Д.А. Курдюковым (зав. лабораторией В.Г. Голубев). Сферические частицы были получены методом медленного щелочного гидролиза тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде (метод Штобера-Финка-Бона [96]). Методом вертикального осаждения на кварцевой подложке был выращен ряд образцов трехмерно-упорядоченных пленок с различным числом плотноупакованных монослоев сфер $a\text{-SiO}_2$. Эти слои мы будем называть ростовыми слоями, а соответствующую им плоскость – ростовой плоскостью (111). Последовательное наложение таких слоев друг на друга вдоль ростовой оси [111] приводит к формированию упорядоченных (например, ГЦК-решетка) либо неупорядоченных (например, двойникованная ГЦК-решетка [30–32]) структур. В трехмерной плотноупакованной решетке опала каждая частица $a\text{-SiO}_2$ спечена с двенадцатью соседними: с шестью частицами из того же ростового слоя и с шестью частицами из двух соседних ростовых слоев (111) – с тремя – из «нижнего» слоя (111) и с тремя – из «верхнего» слоя (111).

На изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии

(рис. 2.1a), частицы α -SiO₂ в первом приближении выглядят как сферы, однако при более детальном рассмотрении становится ясно, что на самом деле эти частицы являются спекшимися и деформированными, т.е. являются квазисферическими. Это искажение невелико (см. разд. 1.2), поэтому в качестве основного структурного параметра частиц α -SiO₂ мы будем использовать диаметр D , полученный в результате анализа данных атомно-силовой микроскопии (рис. 2.1a). Для различных образцов, исследованных в данной работе, величина диаметра сферических частиц варьировалась в диапазоне $D \sim 300 \div 700$ нм.

Число слоев N в опаловых пленках определялось по методике, описанной в работе [102]. Помимо ярко выраженного пика брэгговского отражения света от системы плоскостей (111) со спектральным положением λ_{Br} , в спектрах отражения можно выделить еще одну существенную особенность: серию менее интенсивных пиков и провалов, связанных с интерференцией Фабри-Перо на границах пленочного образца. Оказывается, что из спектрального положения любой пары этих пиков λ_1 , λ_2 , а также величины λ_{Br} , можно получить число слоев в опаловой пленке [102]:

$$N = m \frac{1/\lambda_{Br}}{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}. \quad (2.2)$$

Здесь m - число интерференционных минимумов между выбранной парой интерференционных максимумов, см. спектр на рис. 2.1b, для которого выбрано $m = 7$.

Описанными выше методами были определены следующие параметры образцов пленочных опалов, исследованных в данной работе:

1. $D = 720$ нм, $N = 6$ – описан в Главе 3;
2. $D = 600$ нм, $N = 35$ – описан в Главе 4;
3. $D = 330$ нм, $N = 34$ – описан в Главах 4, 5;
4. $D = 600$ нм, $N = 44$ – описан в Главе 6.

2.3. Методика исследования оптической дифракции на ФК

2.3.1. Ориентация образцов

Для изучения дифракции электромагнитного излучения образец необходимо было предварительно ориентировать с высокой точностью. Ростовое направление $[111]$ в исследовавшихся образцах определяется достаточно просто: в силу особенностей технологии вертикального осаждения оно всегда перпендикулярно подложке.

Для ориентации образца в плоскости (111) проводился предварительный эксперимент по дифракции монохроматического или белого света по традиционной схеме, т.е. когда дифракционные рефлексy наблюдаются на плоском экране, расположенном за образцом (рис. 2.2).

Образец закреплялся в держателе, позволявшем вращать его вокруг вертикальной оси, тем самым меняя угол падения пучка. На рис. 2.2b представлена картина дифракции монохроматического света (532 нм) при нормальном падении ($\theta=0$). Фотографировался плоский экран, установленный за образцом на расстоянии 10 мм. Видно, что дифракционная картина в такой геометрии наблюдения состоит из шести рефлексy, расположение которых характеризуется симметрией C_6 относительно падающего пучка. Пленка опала ориентировалась таким образом, чтобы два из шести рефлексy располагались в горизонтальной плоскости, перпендикулярной оси вращения образца. Такая ориентация соответствует совмещению вертикальной оси вращения с кристаллографическим направлением $[\bar{2}02]$ ГЦК-решетки опала, при этом цепочки квазисферических частиц, образующих гексагональные плоскости (111) также располагаются вертикально.

Необходимо отметить, что шесть дифракционных рефлексy в данной геометрии рассеяния могут наблюдаться в двух случаях. Во-первых, при двумерной дифракции на гексагональном ростовом слое, имеющем симметрию C_6 и, во-вторых, при трехмерной брэгговской дифракции на двойникованной ГЦК-решетке, когда каждый из ГЦК-двойников, имеющих в направлении $[111]$ симметрию C_3 , определяет тройку дифракционных рефлексy.

Так как двойники ГЦК-решетки повернуты относительно друг друга на

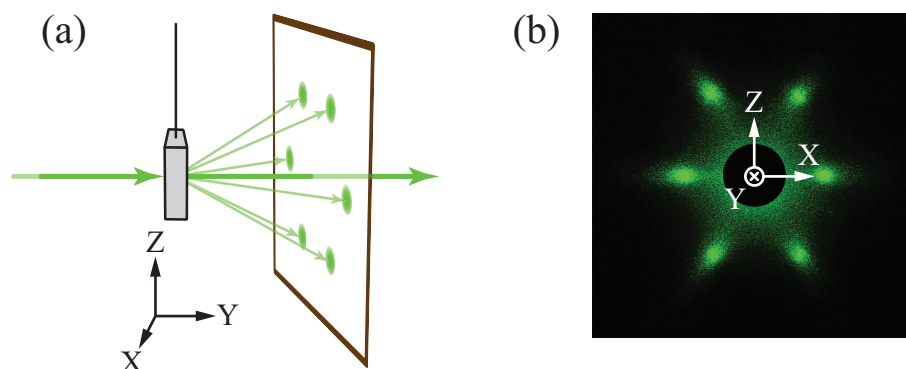


Рис. 2.2. Эксперимент по наблюдению дифракции от пленочного образца опала на плоском экране. (а) Схема эксперимента. (б) Картина дифракции монохроматического света (532 нм), наблюдаемая на плоском экране.

60° вокруг оси [111], результирующая картина дифракции также обладает симметрией C_6 и выглядит аналогично представленной на рис. 2.2б.

Для достоверного выяснения истинной природы дифракции на различных образцах пленок опала, необходимо проанализировать картины рассеяния света в максимально широком диапазоне телесных углов и при различных углах падения.

2.4. Экспериментальная установка для изучения оптической дифракции

Поскольку картины дифракции света на пленках опала обладают симметрией C_6 , для большинства задач нет необходимости исследовать рассеяние в полный телесный угол 4π и оказывается достаточным исследовать дифракцию света в плоскости, содержащей любые два противоположных дифракционных рефлекса. Путем надлежащей ориентации образца (см. предыдущий раздел) выбранную плоскость с рефлексами удобно расположить горизонтально. Таким образом, система регистрации должна обладать цилиндрической симметрией. Исходя из этих соображений, была собрана оригинальная экспериментальная установка, общий вид которой показан на рис. 2.3а, а ее схема и ход лучей представлены на рис. 2.3б,с.

В качестве источника белого света использовалась галогенная лампа Micropack HL-2000-FHSA мощностью 21 ватт (1). Пучок формировался с помощью линзы и диафрагмы (2). Пленка опала (3) крепилась на вертикальном

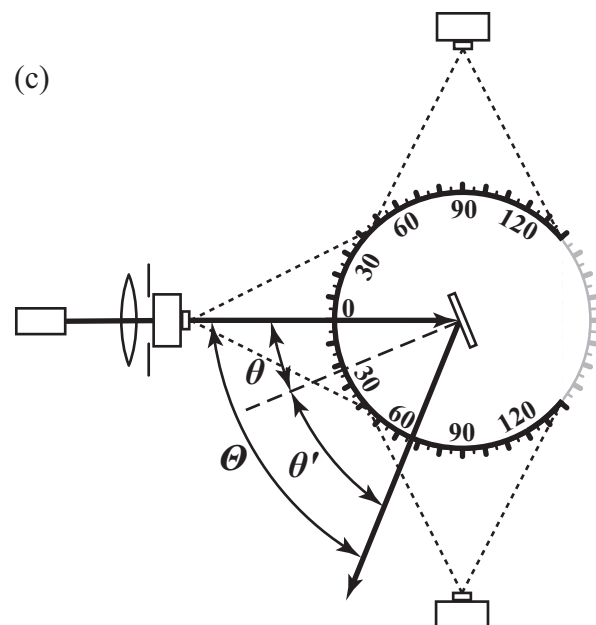
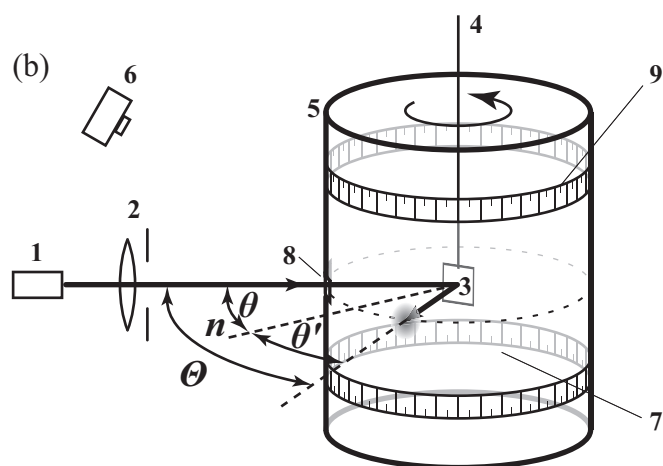
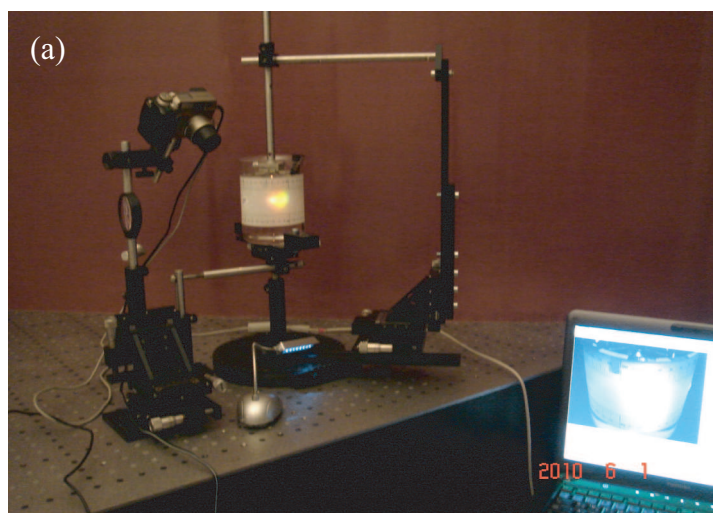


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки. Подробное описание приведено в тексте.

держателе (4) в центре цилиндрической кюветы (5) диаметром 9 см. При вращении держателя с пленкой вокруг вертикальной оси угол падения светового пучка на ориентированную пленку менялся в пределах $-90^\circ < \theta < 90^\circ$. Угол падения θ отсчитывался от направления роста кристалла [111]. Дифракционные картины наблюдались визуально и фиксировались цифровой камерой (6) Olympus C-2040 Zoom. Для получения полной картины рассеяния, включая рассеяние «назад», на внешней поверхности цилиндрического сосуда закреплялся полупрозрачный экран (7). Экран имел квадратное отверстие (8) для светового пучка и шкалу (9), которая позволяла определять угловое положение дифракционных рефлексов ($\Theta = \theta + \theta'$) с точностью 2° . Здесь θ' – угол рассеяния, который отсчитывался от направления роста кристалла [111]. Фотографирование дифракционных рефлексов на цилиндрическом экране проводилось для всех углов падения в указанных выше пределах с шагом 2.5° с трех различных фиксированных точек, что позволяло при обработке изображений сформировать общую картину дифракции света в диапазоне углов наблюдения $-140^\circ < \Theta < 140^\circ$. Таким образом, в ходе одного дифракционного эксперимента формировалось три набора по 72 изображения, поэтому важным аспектом получения фотографий была автоматизация этого процесса. Специальная программа фиксировала изображение с помощью камеры один раз в 5 секунд, автоматически записывая данные в отдельный каталог на компьютере. В результате все фотографии для каждого из трех положений фотоаппарата можно было получить за время порядка 6 минут. Большой объем графической информации, получавшейся в итоге каждого эксперимента вызвал необходимость применения специальных алгоритмов ее автоматизированной организации и обработки и разработки оригинальной методики ее наглядного представления.

2.4.1. Алгоритм обработки картин оптической дифракции, представление экспериментальных данных

Как уже было сказано выше, фотографирование дифракционных картин, наблюдаемых на цилиндрическом экране, для каждого угла падения θ производилось с трех фиксированных положений (рис. 2.4). Перед проведением измерений для каждого из положений фотографировалась колба (рис. 2.4а)

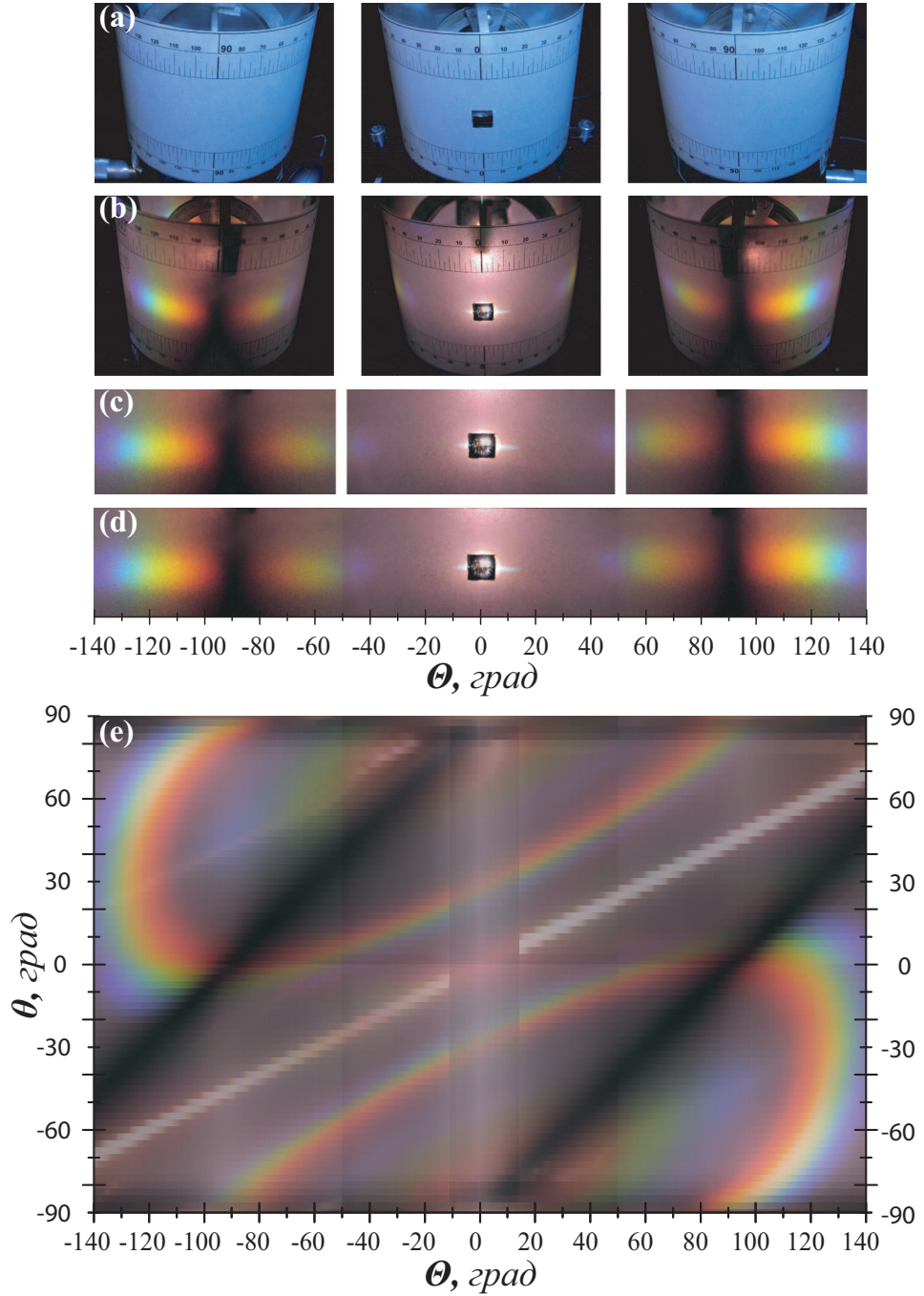


Рис. 2.4. Алгоритм обработки экспериментальных данных. (а) Фотографии цилиндрической колбы со шкалой углов; (б) фотографии картин дифракции на полупрозрачном экране на поверхности колбы, полученные при расположении камеры в позициях «слева», «в центре» и «справа» при нормальном падении света на образец. (с) Результат трансформации и привязки к шкале углов изображений, показанных на панели (б), (д) картина-полоска – объединение картин (с), полученных с трех различных положений камеры со шкалой углов. (е) Результирующее изображение, собранное из 72 картин-полосок (д), соответствующих углам падения света на образец в интервале $-90^\circ < \theta < 90^\circ$.

с нанесенной на нее шкалой углов, в результате чего получался шаблон. При помощи разработанного программного обеспечения шкала распознавалась с целью нахождения точек привязки к изображениям дифракционных картин, что позволяло при дальнейшей обработке сохранить информацию об угловом положении рефлексов. Далее, полученные три фотографии для каждой ориентации образца, отвечающие «левой», «центральной» и «правой» частям картины дифракции (рис. 2.4b) трансформировались с целью компенсации перспективных искажений таким образом, чтобы получить развертку дифракционной картины для соответствующих диапазонов углов наблюдения (рис. 2.4c), после чего три полученных изображения общей дифракционной картины объединялись в одно (рис. 2.4d). Таким образом, в результате обработки трех фотографий создавалась линейная «развертка» дифракционной картины, наблюдаемой в горизонтальной плоскости - «картина-полоска», соответствующая развертке по углам наблюдения $-140^\circ < \Theta < 140^\circ$. Получавшийся в результате описанной выше процедуры массив данных, состоящий из 72 «картин-полосок» для всех углов падения θ содержал исчерпывающую информацию о дифракции света на данном образце в горизонтальной плоскости.

Для интерпретации экспериментальных результатов была предложена оригинальная методика представления картин дифракции, суть которой состоит в следующем [171]. Каждая из полученных горизонтальных картин-полосок сжималась по вертикали так, чтобы ее высота равнялась шагу поворота образца в эксперименте (в нашем случае 2.5°) в выбранном масштабе и размещалась на конечном изображении в порядке возрастания соответствующих углов падения света на образец θ снизу вверх. В итоге на построенном таким образом изображении (рис. 2.4e) в координатных осях «угол падения – угол наблюдения» (θ, Θ) отображалась вся полученная в ходе дифракционного эксперимента информация об интенсивности (в виде яркости) и длине волны (в виде цвета) дифракции в направлении Θ при угле падения θ .

Вопрос об анализе и интерпретации получаемых описанным методом картин дифракции отнесен в Главы 3, 4 и 5.

2.4.2. Иммерсионная спектроскопия синтетических опалов

Экспериментальные результаты, изложенные в Главе 5 данной диссертации, были получены методом иммерсионной спектроскопии. Суть этого метода заключается в анализе зависимости картин дифракции от диэлектрической проницаемости одной из компонент ФК, в нашем случае — от диэлектрической проницаемости заполнителя опалов. Для этого образец опала помещается в кювету с жидкостью, которая проникает в поры, образованные пространством между сферами $\alpha\text{-SiO}_2$ и окружает весь образец. В этих экспериментах кроме собственно изучения иммерсионных зависимостей достигался еще один эффект: в результате понижения диэлектрического контраста между образцом (состоящим из сфер и заполнителя) и окружающим пространством (заполнителем) существенно уменьшается рассеяние света на границах образца. Таким образом удается получать совершенные трехмерные картины брэгговской дифракции света на кристаллической структуре опалов. В качестве иммерсионной жидкости были использованы дистиллированная вода $\varepsilon_{H_2O} = 1.78$, пропиленгликоль $\varepsilon_{PG} = 2.05$, а также их смеси. В случаях, когда требовалось достичь большей диэлектрической проницаемости, использовался глицерин ($\varepsilon_{PG} = 2.16$) и его смеси с дистиллированной водой. Измерения спектров пропускания показали, что все эти жидкости прозрачны в видимом диапазоне, коротковолновая граница пропускания воды и пропиленгликоля составляет ~ 250 нм, а глицерина ~ 350 нм. Ранее в работе [25] диэлектрическая проницаемость заполнителя ε_f определялась на основе литературных данных для чистых жидкостей, а для смеси жидкостей оценивалась с помощью линейной по объемным долям формулы $\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 v_2}{v_1 + v_2}$. При выполнении диссертационной работы для измерения диэлектрической проницаемости жидкостей использовался рефрактометр Аббе ИРФ-454 Б2М, погрешность которого не превышает $7.5 \cdot 10^{-4}$. Стоит отметить, что определенную погрешность в измерения вносят температурные колебания. Так, при изменении комнатной температуры на $\pm 10^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость жидкостей может изменяться в пределах $3 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, значение диэлектрической проницаемости контролировалось с точностью до тысячных долей, что и позволило успешно решить поставленные в работе задачи. В ходе проведения подготовительных экспериментов было выяснено,

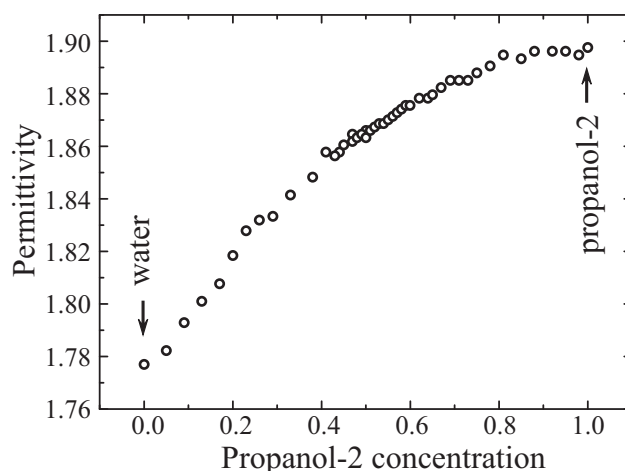


Рис. 2.5. Зависимость диэлектрической проницаемости смеси дистиллированной воды и изопропилового спирта от их объемного соотношения.

что зависимость ε_f смеси воды с пропиленгликолем, глицерином и другими жидкостями от их объемных долей существенно отклоняется от линейной (рис. 2.5), поэтому было признано целесообразным после приготовления смеси измерять ε_f каждый раз непосредственно перед погружением образца в жидкость.

2.5. Методика исследования малоугловой рентгеновской дифракции

Экспериментальные данные по малоугловой рентгеновской дифракции были получены на голландско-бельгийской линии BM26B “DUBBLE” Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Благодаря большому диаметру синхротрона удается добиться чрезвычайно малых углов расходимости пучка и большой интенсивности рентгеновского излучения ($2 \cdot 10^{11}$ фотонов/мм² в секунду). При исследовании малоугловой дифракции рентгеновского излучения на синтетических опалах использовалась экспериментальная схема, показанная на рис. 2.6. При отклонении магнитом (1) электронного пучка (2) формировался пучок электромагнитного излучения размерами 25 мкм × 1000 мкм. Чтобы увеличить длину когерентности, пучок пропусклся через щель (3) размерами 30 мкм × 30 мкм. Далее излучение проходило через монохроматор (4), в качестве которого была использована кремневая пластинка, ориентированная в направлении [111] относительно

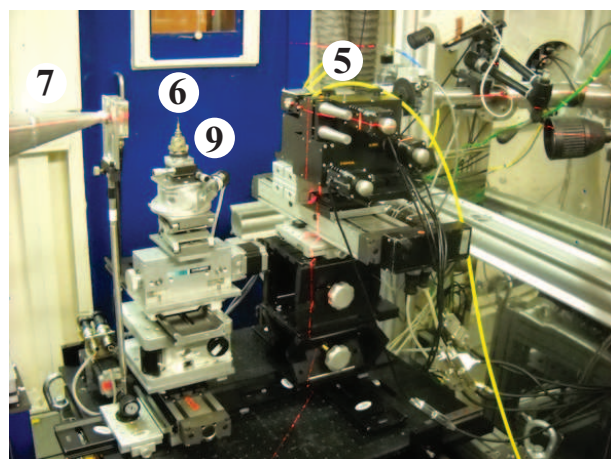
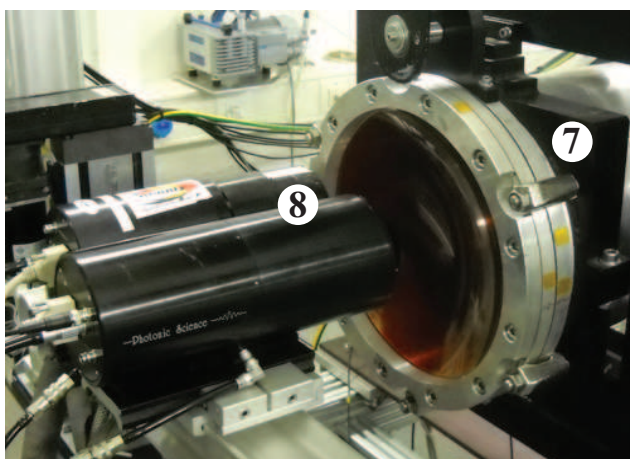
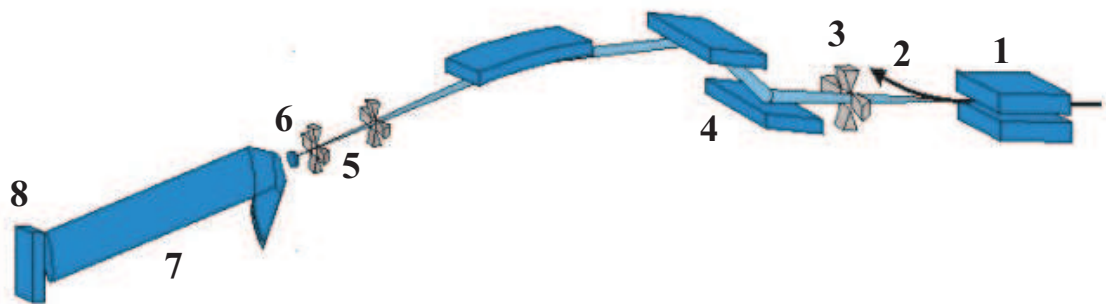


Рис. 2.6. Экспериментальная установка для наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции

падающего луча. Это позволило выделить рентгеновское излучение на длине волны $\lambda = 0.0093$ нм с шириной полосы $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$. Непосредственно перед образцом (6) были установлены бериллиевые линзы (5), фокусирующие пучок в центр матрицы детектора (8). В эксперименте регистрирующим элементом являлся CCD детектор PSL VHR с размером матрицы 36×24 мм² и разрешением 4008×2672 пикселей с разрядностью 12 бит. Детектор был расположен на расстоянии 731 см от образца. Этот путь рентгеновское излучение проходило по трубе (7) с высоким вакуумом. Описанная установка позволяла получить пучок с поперечной длиной когерентности порядка 100 мкм, размером на образце 1×1 мм², углом расходимости порядка $7 \cdot 10^{-5}$ радиан.

Образцы опаловых пленок устанавливались на гониометрической подвижке (9), которая представляет собой миниатюрный столик Федорова, позволяющий задавать произвольную ориентацию образца относительно падающего луча. В ходе проведения экспериментов образец вращался вокруг вертикаль-

ной оси (угол поворота θ отсчитывается относительно направления распространения падающего пучка), аналогично тому, как это происходило в экспериментах по оптической дифракции. При этом ориентация образца выбиралась таким образом, чтобы при $\theta = 0$ пучок падал на образец по направлению $[111]$ в базисе ГЦК решетки, а при вращении образца плоскость падения содержала высокосимметричные точки зоны Бриллюэна $\Gamma L K L U X$ каждой из подрешеток ГЦК-I и ГЦК-II, рис. 1.8. Описанная геометрия эксперимента соответствует вращению образца вокруг кристаллографического направления $[\bar{2}02]$ (отметим, что такое же направление вращения образца использовалось в экспериментах по оптической дифракции). При этом двойникованная ГЦК-структура обладает зеркальной симметрией относительно плоскости падения света на образец, поэтому все наблюдаемые дифракционные картины должны обладать зеркальной симметрией относительно горизонтальной плоскости.

Основные результаты и выводы

1. Разработана оригинальная методика наблюдения и анализа картин дифракции света.
2. Предложено наглядное представление картин дифракции в угловых координатах «угол падения - угол наблюдения».
3. Разработан пакет программ для обработки и анализа картин оптической и малоугловой рентгеновской дифракции.

Результаты, представленные в данной главе, излагаются в статьях [172, 173].

Глава 3

Двумерная оптическая дифракция на тонких опаловых пленках

В диссертационной работе экспериментально исследовался ряд пленок синтетического опала, на которых в зависимости от их толщины и качества были получены существенно различные результаты. В данной главе описаны результаты работы, целью которой было изучение двумерной оптической дифракции на опаловых пленках. Поэтому для экспериментального исследования из всего имевшегося в нашем распоряжении набора образцов были выбраны пленки с минимальным числом ростовых слоев. В этой главе подробно обсуждаются экспериментальные результаты, которые были получены на пленке толщиной в шесть ростовых слоев, образованных частицами α -SiO₂ диаметром 720 нм. На более тонких пленках картины дифракции были менее выразительны, что усложняло их интерпретацию. В то же время картины дифракции, полученные при исследовании пленки толщиной в шесть слоев, отличаются хорошим контрастом и яркостью, что позволило уверенно интерпретировать экспериментальные данные благодаря сопоставлению с результатами численных и аналитических расчетов. В результате проделанной работы мы представляем читателю детальную картину двумерной дифракции света на опаловых пленках.

3.1. Экспериментальное исследование дифракции света на тонких опаловых пленках

Результаты экспериментального исследования дифракции монохроматического и белого света на пленке опала толщиной в шесть ростовых слоев (111) приведены на рис. 3.1 и 3.3. На рис. 3.1b,c представлена картина дифракции монохроматического и белого света при нормальном падении ($\theta = 0$) пучка на образец пленки, находящийся в воздухе. Фотографировался плоский экран, установленный за образцом на расстоянии 10 мм. Видно, что дифракционная картина в такой геометрии наблюдения состоит из шести рефлексов,

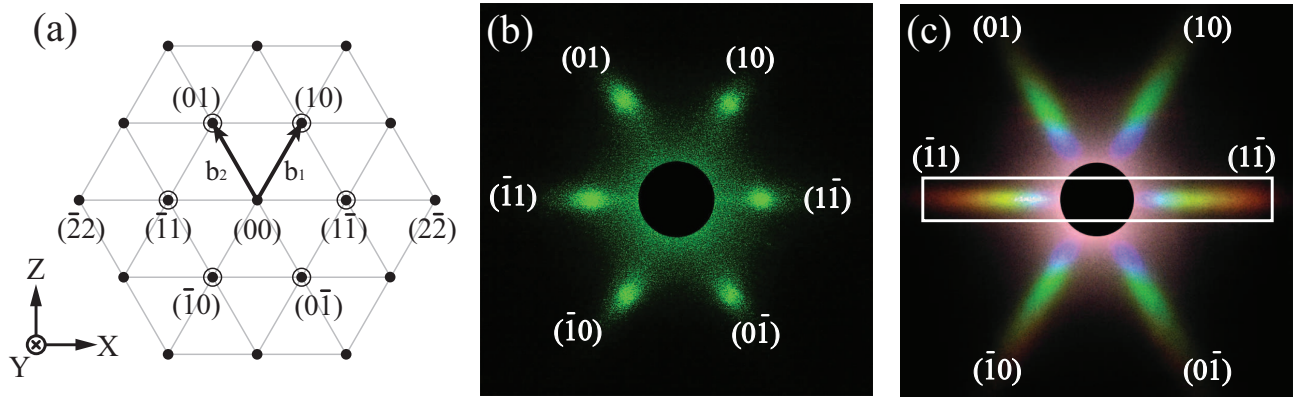


Рис. 3.1. (a) Обратная гексагональная решетка, состоящая из набора узлов, которые задаются двумерным вектором $\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, где $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ – базисные вектора обратной решетки, h, k – целые числа. Окружностями обведены узлы обратной решетки, отвечающие за порядки дифракции, наблюдавшиеся в эксперименте при нормальном падении света на образец (панели b,c). (b) Картина дифракции монохроматического света ($\lambda = 532$ нм) на пленке опала (диаметр частиц α -SiO₂ – 720 нм, число ростовых слоев – 6) при нормальном падении лазерного луча на образец. Отмечены пары индексов (hk) двумерной дифракции, отвечающие наблюдаемым рефлексам. (c) Картина дифракции белого света на той же пленке опала при нормальном падении пучка на образец. Рамкой обведены рефлексy, изучавшиеся в экспериментах с вращением образца.

расположение которых характеризуется симметрией C_6 относительно падающего пучка. Пленка опала ориентирована таким образом, чтобы два из шести рефлексов располагались в горизонтальной плоскости, перпендикулярной оси вращения образца. Шесть дифракционных рефлексов в данной геометрии рассеяния могут наблюдаться в двух случаях. Во-первых, при двумерной дифракции на гексагональном ростовом слое (111) симметрии C_6 и, во-вторых, при трехмерной брэгговской дифракции на двойникованной ГЦК-решетке, когда каждый из ГЦК-двойников, имеющих в направлении $[111]$ симметрию C_3 , определяет тройку дифракционных рефлексов. Так как в ГЦК-решетке двойники отличаются поворотом на 60° вокруг оси $[111]$, результирующая картина дифракции будет обладать симметрией C_6 и совпадать с картиной, представленной на рис. 3.1b,c.

Чтобы различить два этих типа дифракции, т.е. определить, двумерная или трехмерная дифракция наблюдается в данном случае, были проведены эксперименты с использованием методики исследования, описанной в Главе 2. На рис. 3.2с приведена «развертка» дифракционной картины, наблюдаемой

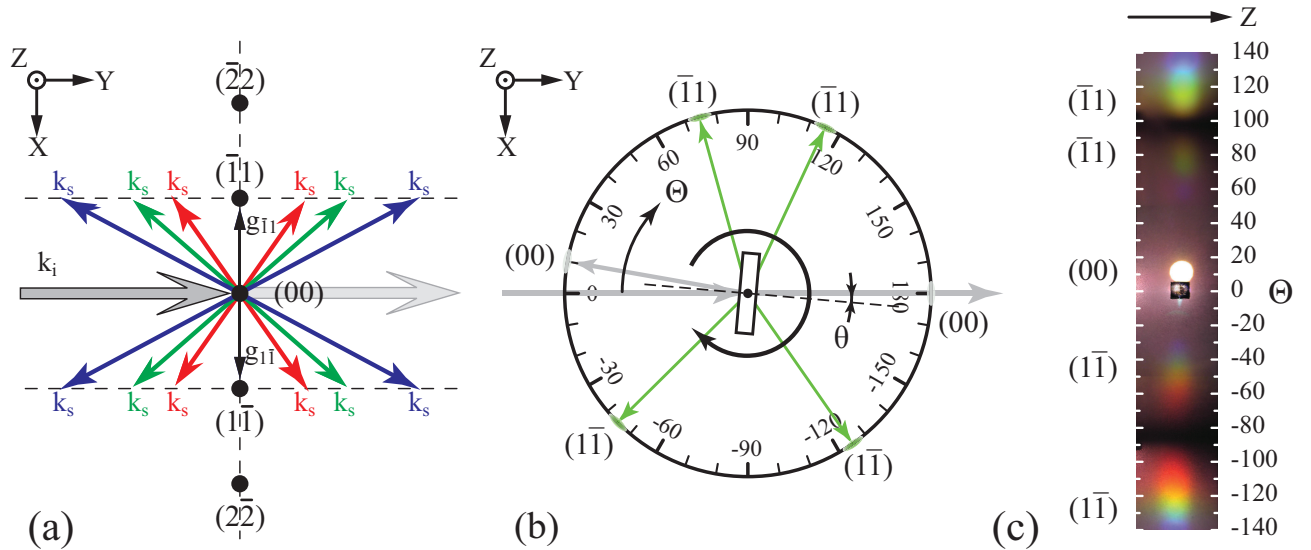


Рис. 3.2. (а) Схема отражающая условия 2D дифракции в плоскости XY . Падающий пучок белого света распространяется вдоль оси Y , гексагональный монослой (рис. 3.1а) расположен в плоскости XZ . (б) Схематичное изображение экспериментальной установки для наблюдения оптической дифракции в плоскости XY на цилиндрическом экране. Показаны шесть дифрагированных лучей. Три из них рассеиваются вперед относительно падающего луча (т.е. оси Y), в то время как остальные три рассеиваются назад. Обозначены угол падения θ и угол наблюдения Θ . Угол наблюдения Θ отсчитывается от направления, противоположного падающему пучку. На схеме приведен случай наклонного падения луча на образец: $\theta = 5^\circ$. (с) Развертка картины дифракции на пленке опала, наблюдаемой на поверхности цилиндрической колбы в плоскости XY . Обозначены пять наблюдаемых рефлексов: один рефлекс (00) , два рефлекса $(\bar{1}1)$ и два рефлекса $(1\bar{1})$. Шестому рефлексу (00) соответствует угол наблюдения $\Theta = 180^\circ$ и он не попадает в регистрируемую область $140^\circ \leq \Theta \leq 140^\circ$.

на цилиндрическом экране в горизонтальной плоскости при наклонном падении пучка на пленку ($\theta = 5^\circ$). На рисунке хорошо различимы четыре дифракционных рефлекса при углах наблюдения $\Theta \approx 10 \pm 60^\circ$ и $\Theta \approx 10 \pm 120^\circ$. Эти рефлексы образуются при дифракции «назад» и «вперед» соответственно и отвечают узлам двумерной обратной решетки $(\bar{1}1)$ и $(1\bar{1})$ (рис. 3.1а). Пара рефлексов, расположенных под углами $\Theta \approx 10 \pm 120^\circ$, соответствует двум из шести рефлексов на плоском экране (рис. 3.1б,с). Яркий белый рефлекс, наблюдаемый под углом $\Theta \approx 10^\circ$, соответствует зеркальному отражению падающего луча по поверхности пленки.

Рис. 3.3б демонстрирует полную картину трансформации дифракционных рефлексов в горизонтальной плоскости в координатах «угол падения

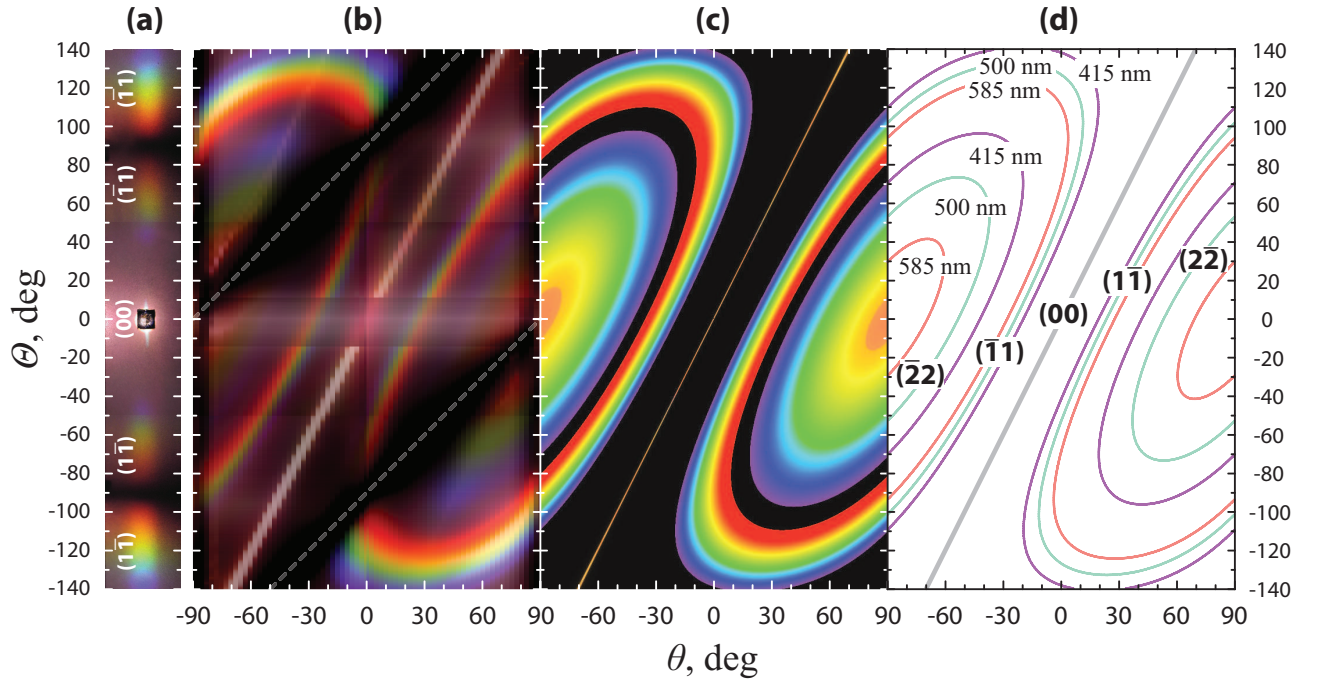


Рис. 3.3. Дифракция белого света на пленке опала (диаметр частиц α -SiO₂ – 720 нм, число ростовых слоев – 6). (а) Картина дифракции света в горизонтальной плоскости, содержащей падающий пучок и дифракционные рефлексы $(\bar{1}1)$, (00) и $(1\bar{1})$, при нормальном падении светового пучка на пленку ($\theta = 0$). Угол наблюдения Θ отсчитывается от направления, противоположного падающему пучку. (б) Общая экспериментальная картина дифракции света в координатах «угол падения - угол наблюдения» (θ, Θ) при изменении угла падения светового пучка на пленку в диапазоне $-90^\circ < \theta < 90^\circ$. Пунктирные линии соответствуют углам $\Theta = \theta \pm 90^\circ$ (с) Расчет картин 2D дифракции на пленке толщиной 1 слой численным методом в борновском приближении теории рассеяния. (д) Расчет положения 2D дифракционных рефлексов нулевого, первого и второго порядков из уравнений Лауэ для трех длин волн $\lambda = 415, 500, 558$ нм.

- угол наблюдения» (θ, Θ) при изменении угла падения света θ на пленку опала. (Для удобства панели рис. 3.3 развернуты на 90° , по сравнению с рис. 2.4е). Как видно из рис. 3.3б, при изменении угла θ дифракционные рефлексы описывают сложные дугообразные траектории. Отметим, что на экспериментальной картине дифракция пропадает в областях $\Theta = \theta \pm 90^\circ$, которые отмечены на рис. 3.3б белыми пунктирными линиями. Данная геометрия рассеяния соответствует распространению дифрагированного света внутри пленки и выходу излучения из ее торцов, что существенно ослабляет интенсивность регистрируемого света.

Кроме двух интенсивных дуг на рис. 3.3б различимы более слабые по

интенсивности рефлексы в областях $\theta = (40^\circ \div 70^\circ)$, $\Theta = (-60^\circ \div -90^\circ)$ и $\theta = (-40^\circ \div -70^\circ)$, $\Theta = (60^\circ \div 90^\circ)$. Также на рис. 3.3b присутствует яркая диагональная полоса белого света, которая соответствует условию $\theta' = \theta$ ($\Theta = 2\theta$) и связана с зеркальным отражением падающего пучка от поверхности опаловой пленки (как будет ясно из сравнения с расчетами это - нулевой порядок дифракции).

3.2. Двумерная оптическая дифракция: численный расчет структурного фактора, сопоставление с экспериментом

Для расчета картин дифракции в низкоконтрастных ФК (к которым относятся синтетические опалы), обычно является достаточным борновское приближение теории рассеяния [174]. При этом основные особенности дифракции света определяются структурным фактором рассеяния и формфактором рассеяния. Проведенные нами расчеты показали, что для описания экспериментальных данных (рис 3.3b) достаточно учесть структурный фактор рассеяния $S(\mathbf{q})$, квадрат которого в первом борновском приближении рассчитывается по формуле [175]:

$$S^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{LMN} \cdot \frac{\sin^2(L\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)} \cdot \frac{\sin^2(M\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)} \cdot \frac{\sin^2(N\mathbf{q}\mathbf{a}_3/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_3/2)}, \quad (3.1)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ – разность волновых векторов рассеянной и падающей волн, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ – вектора трансляций примитивной ячейки ГЦК-решетки опала. Формула (3.1) позволяет рассчитать значение $S(\mathbf{q})$ для различных углов рассеяния и ориентации образца, определяемых направлениями векторов $\mathbf{k}_s$ и $\mathbf{k}_i$. Параметром расчета является размер образца, заданный количеством точечных рассеивателей N , L , M в направлениях векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ соответственно. Вектора $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ выбраны лежащими в плоскости (111). Модули векторов трансляций примитивной ячейки равнялись диаметру D сфер α -SiO₂. Так как нас интересовал случай идеальной 2D дифракции, расчет проводился для одного слоя $N = 1$. При вычислениях использовались значения $L = M = 3000$, что соответствует линейным размерам образца порядка миллиметра. Резуль-

таты численного расчета представлены на рис. 3.3с. Несмотря на то, что эта картина дифракции, рассчитанная из первых принципов, прекрасно воспроизводит основные особенности экспериментальной (рис. 3.3b), она не позволяет их интерпретировать.

3.3. Аналитический расчет условий возникновения двумерной дифракции: интерпретация экспериментальных данных

Для детальной интерпретации экспериментальных данных необходимо проанализировать дифракцию света на ростовом слое опалов, который образован плотно упакованными в гексагональную решетку сферами $a\text{-SiO}_2$. С этой целью рассмотрим двумерную дифракцию света на системе точечных рассеивателей, лежащих в одной плоскости и расположенных в узлах гексагональной решетки Браве с периодом D . Двумерная периодическая структура (в данном случае – монослой частиц $a\text{-SiO}_2$) определяется двумя векторами трансляций $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$. Условие конструктивной интерференции выполняется, если вектор рассеяния $\mathbf{q}$ удовлетворяет двум из трех уравнений Лауэ (1.16):

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k, \quad (3.2b)$$

которые можно переписать в виде условия на проекцию вектора рассеяния $\mathbf{q}_{\parallel}$ на двумерную структуру (рис. 3.2a):

$$\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{g}_{hk} \equiv h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2, \quad (3.3)$$

где $\mathbf{g}_{hk}$ – вектора двумерной обратной решетки, $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ – примитивные вектора трансляции 2D обратной решетки, определяемые как

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})}, \quad (3.4)$$

где $\mathbf{n}$ представляет собой вектор нормали к структуре.

Для рассматриваемой геометрии эксперимента (рис. 3.2b) из выражений (3.2a) можно получить выражение для длины волны дифрагирующего излу-

чения:

$$\lambda_{hk} = \frac{D\sqrt{\varepsilon_{av}}}{2} \left(\frac{3}{h^2 + hk + k^2} \right)^{1/2} |\sin(\Theta - \theta) - \sin \theta|, \quad (3.5)$$

где θ – угол падения, отсчитываемый от нормали к гексагональной плоскости, Θ – угол наблюдения, отсчитываемый от направления, противоположного падающему лучу, h и k – целые числа, ε_{av} – усредненная диэлектрическая проницаемость, D – диаметр сферических частиц.

Из формулы (3.5) следует, что нулевому порядку 2D дифракции соответствует условие $(h^2 + hk + k^2)^{1/2} = 0$. В этом случае уравнение (3.5) имеет решения лишь при выполнении соотношения $\sin(\Theta - \theta) = \sin \theta$. Это уравнение имеет два решения. Первое решение $\Theta = 180^\circ$ соответствует лучу, прошедшему сквозь образец без рассеяния, а второе $\Theta = 2\theta$ – лучу, зеркально отраженному от плоскости образца (см. рис. 3.2b).

Первый порядок дифракции отвечает условию $(h^2 + hk + k^2)^{1/2} = 1$. Это условие выполняется для пар индексов (hk) равных $(\bar{1}1)$, $(1\bar{1})$, $(1, 0)$, $(0, 1)$, $(0\bar{1})$, $(\bar{1}0)$, причем интересующая нас дифракция в плоскости ХУ определяется парами $(\bar{1}1)$ и $(1\bar{1})$.

Второму порядку дифракции отвечает условие $(h^2 + hk + k^2)^{1/2} = 2$, а дифракция в плоскости ХУ определяется парами $(\bar{2}2)$ и $(2\bar{2})$. Аналогичным образом можно рассмотреть более высокие порядки дифракции.

Нетрудно видеть, что для фиксированных порядка дифракции и длины волны λ_{hk} выражение (3.5) представляет собой неявно заданную функцию углов $\Theta = f(\theta)$. На рис. 3.3d представлены графики этой функции, построенные для значений (hk) , соответствующих первым трем порядкам дифракции $(0, 0)$, $(\bar{1}1)$, $(1\bar{1})$, $(\bar{2}2)$, $(2\bar{2})$ и длинам волн монохроматического света $\lambda = 415, 500, 585$ нм.

Сравнивая результаты, представленные на рис. 3.3b и рис. 3.3d, можно легко интерпретировать все экспериментально наблюдавшиеся особенности. Нулевой порядок дифракции, соответствующий зеркальному отражению пучка от гексагональной плоскости на всех длинах волн, наблюдается экспериментально в виде яркой белой полосы при $\Theta = 2\theta$, которая делит рис. 3.3b на две области. Эти области соответствуют дифракции света относительно падающего пучка с волновым вектором $\mathbf{k}_i$, условно говоря, «направо», на узлах $(1\bar{1})$ и $(2\bar{2})$, и «налево», на узлах $(\bar{1}1)$ и $(\bar{2}2)$, см. рис. 3.1d. Теоретиче-

ские зависимости $\Theta = f(\theta)$ для первого и второго порядков представляют собой вложенные замкнутые кривые - овалы, причем для данной длины волны овал, отвечающий большему порядку дифракции, находится внутри овала с меньшим порядком.

Необходимо подчеркнуть, что результаты, представленные в данной главе и показанные на рис. 3.3b, качественно отличаются от результатов исследования дифракции света на объемных образцах синтетического опала [30–32, 143]. В дифракционных экспериментах на объемных образцах наблюдались изолированные рефлексy, пространственное положение которых подчинялось брэгговским условиям зеркального отражения $\theta = \theta'$ (см. рис. 2.3) от различных плоскостей двойникованной ГЦК-решетки. Отметим, что экспериментально наблюдалась в основном трехмерная брэгговская дифракция на системах плоскостей семейства $\{111\}$. В то же время, при дифракции света на тонкой пленке опала условие Брэгга не выполняется и дифрагированные пучки наблюдаются при углах $\theta \neq \theta'$. Прекрасное совпадение экспериментальных и расчетных данных указывает на двумерный характер дифракции на тонких опаловых пленках. Эти однозначные выводы были сделаны благодаря оригинальному методу изучения и представления картин дифракции в координатах «угол падения - угол наблюдения» (Θ, θ) .

Таким образом, в данной главе представлена полная картина двумерной дифракции света на тонких опаловых пленках. В координатах «угол падения - угол наблюдения» (Θ, θ) дифракционные картины представляют собой кольца овальной формы, вписанные друг в друга.

Для каждого порядка дифракции (hk) существует красная граница, определяемая условием

$$(\lambda_{hk})_{max} = D\sqrt{\varepsilon_{av}} \left(\frac{3}{h^2 + hk + k^2} \right)^{1/2}, \quad (3.6)$$

которое получается из (3.5) при подстановке $\Theta = 0^\circ$, $\theta = \pm 90^\circ$, см. рис. 3.3c,d.

Из рис. 3.2a и условия дифракции $\mathbf{q}_{||} = \mathbf{g}_{hk}$ ясно, что коротковолновой границы дифракции не существует. Представляемые на рис.3.3 овальные кольца ограничены интересующим нас спектральным диапазоном, в данном случае – видимой областью спектра. При этом у кольца существует внутренняя граница лишь в случае, если $(\lambda_{hk})_{max}$ попадает в инфракрасный диапазон. Из

формулы (3.6) также следует, что с увеличением порядка дифракции (hk) красная граница смещается в более коротковолновую область спектра, т.е. «основная» красная граница 2D дифракции на образце определяется выражением:

$$\lambda_{max} = D\sqrt{3\varepsilon_{av}}. \quad (3.7)$$

Основные результаты и выводы

1. На пленке, образованной 6 гексагональными слоями сферических частиц α -SiO₂ (общая толщина ~ 3.5 мкм), наблюдалась дифракционная картина, которая в координатах «угол падения - угол наблюдения» (Θ, θ) состоит из системы вложенных друг в друга колец овальной формы с радужно изменяющимся цветом от одной границы кольца к другой.
2. Проведены расчеты картин 2D дифракции двумя методами: путем численного расчета структурного фактора и аналитическим методом. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных однозначно свидетельствует о двумерном характере дифракции света на тонких опаловых пленках.
3. Наиболее интенсивными являются шесть рефлексов, соответствующих нулевому и первому порядкам двумерной дифракции. Кроме того, экспериментально наблюдались рефлекс, соответствующие второму порядку дифракции.

Результаты, представленные в Главе 3, излагаются в работах [172, 173].

Глава 4

Переход 2D-3D в режимах оптической дифракции

В обзорной Главе 1 отмечалось, что вопрос об однозначной интерпретации картин оптической дифракции на опалоподобных пленках до самого последнего времени оставался открытым. В литературе можно найти разные дифракционные картины, полученные на опалоподобных пленках при распространении падающего пучка по направлению $[111]$ и различные интерпретации этих картин. В частности, экспериментально наблюдались три рефлекса [129], шесть рефлексов одинаковой интенсивности [129, 156] и шесть рефлексов, образованные двумя тройками разной интенсивности [156]. Эти расхождения связаны в первую очередь с параметрами образцов (число слоев, размер сферических частиц, диэлектрическая проницаемость сфер). При увеличении толщины пленки происходит переход от двумерной к трехмерной брэгговской дифракции света. Как продемонстрировано в Главе 3, в случае дифракции света на изолированном гексагональном слое симметрии C_6 или на достаточно тонкой пленке, где свойства одного слоя еще являются определяющими, картина дифракции имеет ту же симметрию, причем шесть дифракционных рефлексов первого порядка являются наиболее интенсивными. При увеличении толщины образца формируются условия, определяющие трехмерную дифракцию света. Как известно, ГЦК-решетка по оси $[111]$ обладает симметрией C_3 и, следовательно, при распространении пучка вдоль $[111]$ картина дифракции также должна обладать симметрией C_3 . Поэтому при увеличении толщины пленки и формировании ГЦК-решетки объемного образца можно ожидать, что по своему поведению рефлексы разделятся на две тройки (каждая из которых обладает симметрией C_3), одна из которых будет постепенно возгораться, а другая – погасать, пока не пропадет совсем. Оставшаяся тройка рефлексов будет определяться брэгговской дифракцией света на трех неэквивалентных системах плоскостей семейства $\{111\}$. Однако, если объемный образец опала будет двойникованным, т.е. состоящим из двух типов доменов ГЦК-I и ГЦК-II, которые переходят друг в друга при

повороте на 60° вокруг оси [111], будет наблюдаться другая картина. Каждый из доменов будет определять три дифракционных рефлекса, разница будет состоять лишь в относительной интенсивности рефлексов: две тройки рефлексов могут иметь разную интенсивность, определяемую долей соответствующей фазы (ГЦК-I и ГЦК-II) в объеме образца.

Цель данной главы – детально проследить переход режима двумерной дифракции к режиму трехмерной брэгговской дифракции, который происходит при увеличении числа слоев в пленке опала. При этом мы будем учитывать двойникование ГЦК решетки, которое имеет место практически во всех реальных образцах опалов. Основу главы составляют результаты теоретического анализа дифракционных картин в низкоконтрастных ФК (к которым относятся опалы), когда борновское приближение теории рассеяния описывает наблюдаемые эффекты [174]. При этом основные особенности дифракции света определяются структурным фактором рассеяния $S(\mathbf{q})$, учитывающим вклад решетки ФК, и формфактором рассеяния $F(\mathbf{q})$, определяющим рассеяние на примитивной ячейке ФК. В случае опалов формфактор определяется рассеянием на одиночной сфере α -SiO₂. Аналитическая модель формфактора рассеяния в борновском приближении подробно обсуждается в Главе 1. Отметим, что для сферического рассеивателя существует точное решение уравнений Максвелла (рассеяние Ми [138]), которое подробно рассмотрено в Приложении Б и используется для численного моделирования экспериментальных результатов в разделах 4.2, 4.3.

4.1. Численное моделирование перехода 2D-3D в дифракционных картинах с ростом числа ростовых слоев опаловой пленки

Основной наблюдаемой величиной в рассматриваемых в данной работе экспериментах является интенсивность рассеяния света видимого диапазона. Задачей численного моделирования картин дифракции белого света на образце опала являлось получение массива данных, характеризующих цвет и яркость дифракционного рефлекса для различных углов падения θ и наблюдения Θ . Результатом расчета был массив, каждая ячейка которого содер-

жала значения яркости трех компонент цветов – красной $R(\theta, \Theta)$, зеленой $G(\theta, \Theta)$ и синей $B(\theta, \Theta)$.

В программе происходило вычисление относительной интенсивности рассеяния $I(\theta, \Theta, \lambda) = |S(\mathbf{q})F(\mathbf{q})|^2$, которое характеризовало интенсивность света длины волны λ , наблюдаемого под углом Θ при угле ориентации образца θ . В каждую ячейку выходного массива данных записывались величины R, G, B , определявшиеся из выражений

$$R(\theta, \Theta) = \frac{C}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} I(\theta, \Theta, \lambda) \cdot r(\lambda) d\lambda \quad (4.1a)$$

$$G(\theta, \Theta) = \frac{C}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} I(\theta, \Theta, \lambda) \cdot g(\lambda) d\lambda \quad (4.1b)$$

$$B(\theta, \Theta) = \frac{C}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} I(\theta, \Theta, \lambda) \cdot b(\lambda) d\lambda, \quad (4.1c)$$

где $\Delta\lambda$ – спектральный диапазон видимого излучения $400 \div 700$ нм, C – нормировочный коэффициент. Множители $r(\lambda)$, $g(\lambda)$, $b(\lambda)$, представляющие собой функции спектральной чувствительности глаза человека, определялись из табличных данных [176].

В данном разделе вклад фактора рассеяния не учитывался, поскольку результаты расчета использовались в первую очередь для моделирования перехода от двумерной (2D) дифракции на тонких пленках к трехмерной (3D) дифракции на объемных образцах, т.е. основным параметром являлось число слоев, определяющее структурный фактор рассеяния $S(\mathbf{q})$. Результаты расчета квадрата модуля структурного фактора по формулам (3.1), (4.1) приведены на рис. 4.1 в зависимости от толщины структуры, которая определялась параметром N . При вычислениях использовались значения $L = M = 3000$, что соответствует линейным размерам образца порядка миллиметра. Интенсивность рассеяния представлена в системе координат (θ, Θ) , где θ – угол падения света на образец относительно направления $[111]$, а Θ – угол наблюдения дифрагированного излучения, который отсчитывается от направления, противоположного падающему пучку так, как показано на рис. 3.2b.

Представление в «угловой» системе координат дает возможность непосредственно по характеру изображения различить случаи 2D и 3D дифрак-

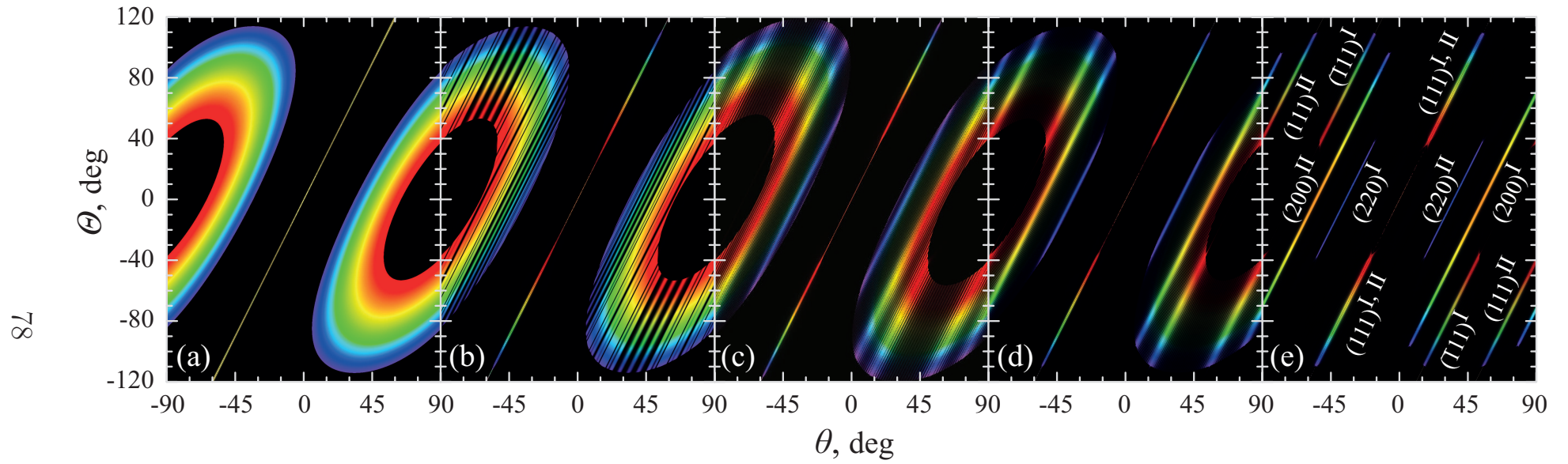


Рис. 4.1. Расчет квадрата модуля структурного фактора рассеяния света в спектральном диапазоне $400 \div 700$ нм для двойникованной ГЦК-структуры опала с разным числом слоев: $N=1$ (a), $N=20$ (b), $N=35$ (c), $N=50$ (d), $N=3000$ (e). θ – угол падения света на образец, Θ – угол наблюдения рассеянного света. Расчеты выполнены для структур с диаметром частиц α -SiO₂ $D = 320$ нм, заполнитель опаловой структуры – вода ($\varepsilon_{H_2O} = 1.78$).

ции. Как было установлено в Главе 3, в режиме 2D дифракции картины состоят из колец овальной формы, а в режиме 3D дифракции, в соответствии с законом Брэгга, зависимость между углами Θ и θ линейная, и дифракционные картины должны состоять из параллельных прямых линий.

Рассеяние света на одном гексагональном слое, образованном плотноупакованными сферами $\alpha\text{-SiO}_2$, отвечает случаю 2D дифракции ($N = 1$). Расчетная картина дифракции в системе координат (θ, Θ) в диапазоне углов $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ (рис. 4.1a) состоит из двух полуколец и разделяющей их диагональной прямой линии. Прямая отвечает условию $\Theta = 2\theta$ и соответствует зеркальному отражению света от гексагонального слоя. Если эти же результаты представить в диапазоне углов $0 \leq \theta \leq 180^\circ$, то два полукольца сольются в единое кольцо овальной формы, которое и представляет собой результат 2D дифракции света на отдельном гексагональном слое в заданном диапазоне длин волн. Отметим, что такую же картину 2D дифракции можно получить из системы уравнений Лауэ, которая в двумерном случае содержит лишь два уравнения.

С ростом толщины N рассеивающей пленки происходит переход от двумерной к трехмерной дифракции. В последнем случае система уравнений Лауэ включает в себя уже три уравнения, что накладывает дополнительные ограничения на условия дифракции. Рис. 4.1 наглядно демонстрирует, каким образом происходит трансформация картин дифракции при переходе $2D \rightarrow 3D$. С ростом числа слоев наблюдается погасание определенных областей как в полукольцах, так и на диагонали по сравнению с исходной картиной 2D дифракции (рис. 4.1a). При этом замкнутые полукольца сначала «разрываются», затем образовавшиеся между разрывами области сужаются и, в 3D случае (рис. 4.1e), превращаются в набор параллельных отрезков. Эти отрезки соответствуют зеркальному брэгговскому отражению света от различных систем плоскостей (hkl) двойникованной ГЦК решетки и лежат на прямых

$$\Theta = 2(\theta - \theta_{hkl}). \quad (4.2)$$

Величины углов θ_{hkl} приведены в разд. 5.2 на рис. 5.5. Так как на этом рисунке отражены решения лишь для видимой области спектра, в 3D случае они представляются в виде набора параллельных отрезков. Вершины отрезков

определяются из уравнения

$$\lambda_{hkl}(\theta_{hkl}) = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_{av}} \left(\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} |\cos \theta_{hkl}|, \quad (4.3)$$

при подстановке в него граничных значений $\lambda = 400, 700$ нм. В выражении (4.3) $\theta_{hkl} = \widehat{[hkl], \mathbf{k}}$ – угол падения света на плоскость (hkl) , $d_{111} = \sqrt{2/3}\bar{D}$ – расстояние между соседними плоскостями (111) в ГЦК решетке, $\varepsilon_{av} = 0.74\tilde{\varepsilon}_s + 0.26\varepsilon_f$ – усредненное значение диэлектрической проницаемости ФК, образованного незначительно спекшимися сферами.

4.2. Расчет картин дифракции с учетом рассеяния Ми на одиночной сфере и преломления на границах образца

С целью объяснения всех особенностей экспериментальных картин дифракции была проведена серия численных экспериментов, учитывающих рассеяние на одиночной сфере в модели Ми, а также преломление света на границе заполнитель/пленка опала. На рис. 4.2 приведены экспериментальная (в центре) и две расчетные (слева и справа) картины дифракции, полученные для опаловой пленки толщиной 34 слоя, состоящей из сфер α -SiO₂ диаметром 330 нм, погруженной в глицерин ($\varepsilon_f = 2.16$). Все картины приведены в координатах угол падения - угол наблюдения (θ, Θ). Слева, на рис. 4.2а приведен результат расчета квадрата модуля структурного фактора рассеяния $|S(\mathbf{q})|^2$, рассчитанного по формуле (4.1). Видны два отличия этой картины от экспериментальной (рис. 4.2б). Первое – отсутствие двух темных полос в областях $|\theta| > 80^\circ$, наблюдаемых в эксперименте. Такая геометрия соответствует скользящему падению светового пучка на образец. Второе отличие – диагональные темные полосы в областях вблизи углов наблюдения $\Theta = \theta \pm 90^\circ$, соответствующих направлениям распространения рассеянного света вдоль поверхности пленки. Обе этих особенности объясняются эффектом полного внутреннего отражения [139] на границе образца с жидким заполнителем. Это явление связано с тем, что показатель преломления глицерина выше среднего показателя преломления сфер α -SiO₂, образующих опаловую пленку. В таком случае

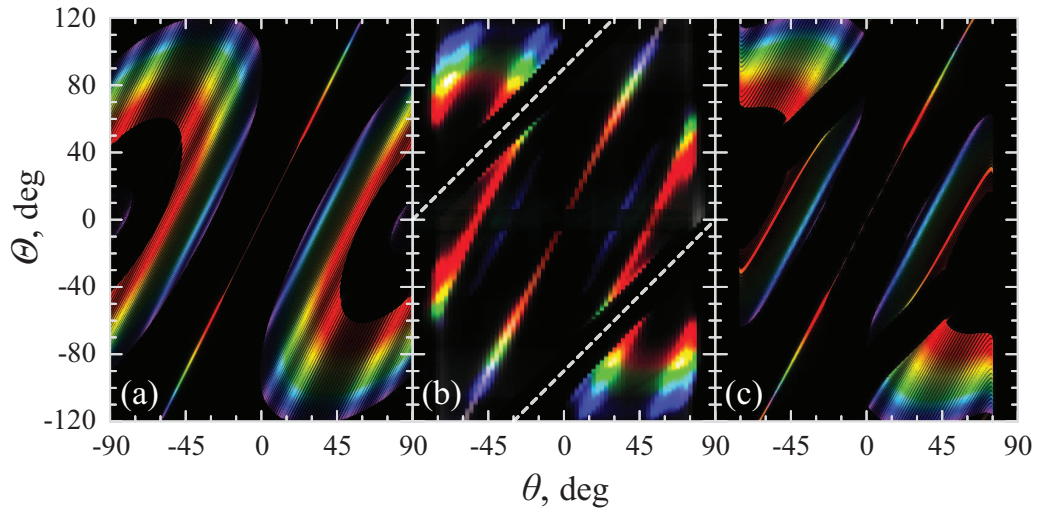


Рис. 4.2. (а) Квадрат модуля структурного фактора рассеяния света $|S(\mathbf{q})|^2$ в диапазоне $400 \div 700$ нм для двойникованной ГЦК-структуры опала. (б) Экспериментальная картина дифракции. Пунктирные линии соответствуют углам $\Theta = \theta \pm 90^\circ$. (с) Рассчитанная картина дифракции света с учетом структурного фактора, формфактора (рассеяние Ми на частицах α -SiO₂) и преломления на границе образца. Расчетные (а,с) и экспериментальные (б) данные представлены для пленочного образца опала с диаметром α -SiO₂ частиц $D = 330$ нм, толщиной $N = 34$ слоя. Образец погружен в глицерин ($\varepsilon_f = 2.16$).

говорят, что структура опала «инвертирована». Ширина темных полос определяется контрастом показателей преломления заполнителя и заполненного образца, причем этот эффект может наблюдаться лишь в случае инвертированной структуры опала.

В рассчитанной картине дифракции, представленной на рис. 4.2с были учтены вклады формфактора рассеяния на основе модели Ми (см. прил. Б), а также преломление света на границе образец/заполнитель. Сравнивая рис. 4.2а, б и с можно сделать вывод о том, что преломление на границе образца и формфактор рассеяния дают существенный вклад в результирующую картину дифракции.

Стоит однако отметить, что на экспериментальной картине (рис. 4.2б) зоны семейства $\{220\}$ существенно менее интенсивные, чем в расчете (рис. 4.2с). Это можно объяснить особенностями фотоаппарата, который обладает низкой чувствительностью в коротковолновой области спектра видимого излучения. Тем не менее, учет структурного и формфактора рассеяния, а также преломления света на границе образца позволяет получить хорошее соответствие расчетных картин дифракции с экспериментальными.

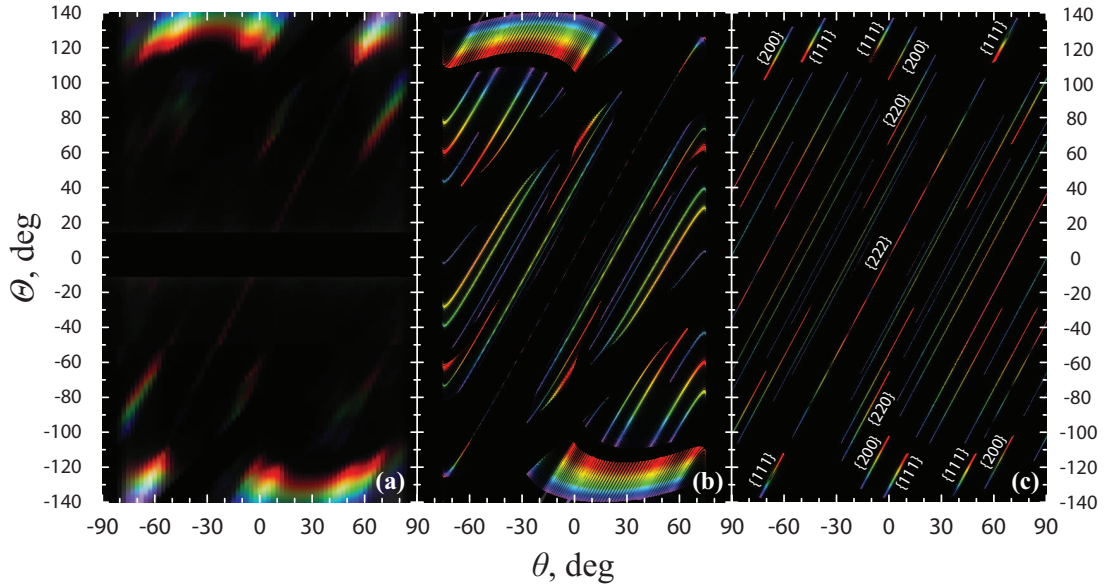


Рис. 4.3. Экспериментальное наблюдение промежуточного случая между 2D и 3D режимами дифракции. (а) Экспериментальная картина дифракции света на пленочном образце опала ($N = 35$, $D = 600$), погруженном в глицерин ($\varepsilon_f = 2.16$). (б) Результаты расчета картины дифракции света на пленочном образце с параметрами, соответствующими рис. (а). Вычисления проводились с учетом преломления на границе образца и рассеяния Ми на частицах $a\text{-SiO}_2$, образующих опал. (с) Численный расчет структурного фактора для объемного образца опала толщиной $N = 500$ слоев, состоящего из сфер $a\text{-SiO}_2$ диаметром $D = 600$ нм, погруженного в глицерин. Обозначены семейства плоскостей, которым отвечают дифракционные рефлексy, наблюдаемые в эксперименте.

4.3. Эксперимент: промежуточный режим дифракции

Дополнительную информацию о переходе от двумерной к трехмерной брэгговской дифракции содержат данные эксперимента на образце опаловой пленки толщиной 35 слоев и диаметром шаров $D = 600$ нм. Полученная экспериментальная картина дифракции приведена на рис. 4.3а. Мы наблюдаем промежуточный случай, когда картину дифракции уже нельзя отнести к 2D режиму, но еще нельзя назвать 3D режимом. Действительно, на рисунке видны следы колец, отвечающих двумерной дифракции, однако на фоне этих колец различимы как более яркие участки, так и разрывы, чего не наблюдается в случае двумерной дифракции, см. рис. 3.3. Также важным отличием представленной картины от картины, полученной на шестислойном пленочном образце (см. Главу 3), является отсутствие рассеяния «назад».

Благодаря рис. 4.3с, на котором представлен расчет величины $|S(\mathbf{q})|^2$

для объемной структуры толщиной 500 слоев и диаметром частиц α -SiO₂ $D = 600$ нм, удастся интерпретировать наблюдаемые брэгговские рефлексy, отвечающие семействам плоскостей типа $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ и $\{222\}$. Алгоритм интерпретации брэгговских рефлексов различных порядков подробно изложен в Главе 5.

Обсудим теперь существенное ослабление рассеяния «назад» ($|\Theta| < 90^\circ$) по сравнению с рассеянием «вперед» ($|\Theta| > 90^\circ$), которое наблюдается и на экспериментальной картине (рис. 4.3a), и на расчетной (рис. 4.3b). Ослабление рассеяния назад легко понять, вспомнив индикатрису рассеяния Ми на сфере, которая имеет ярко выраженную направленность вперед (см. рис. 1.6 в обзоре литературы и рис. Б.1 в Приложении Б).

Основные результаты и выводы

1. Проведены численные расчеты картин дифракции на опаловых пленках при увеличении числа слоев частиц α -SiO₂. В случае 2D дифракции картина в осях (θ, Θ) представляет собой систему овалов, а при 3D брэгговской дифракции — систему прямых линий.
2. Установлен механизм трансформации картин дифракции при переходе $2D \rightarrow 3D$: происходит разрыв овалов и дальнейшее сужение областей дифракции до полного их превращения в прямые линии, отвечающие закону $\Theta = 2(\theta - \theta_{hkl})$.
3. На пленках толщиной ~ 35 слоев, состоящей из сфер α -SiO₂ диаметром 600 нм экспериментально наблюдалась картина разрыва дифракционных овалов, т.е. переход от 2D к 3D дифракции

Результаты, представленные в Главе 4, излагаются в работах [172, 173].

Селективное переключение дифракционных рефлексов в оптических экспериментах на синтетических опалах

5.1. Аналитическая модель переключения стоп-зон в низкоконтрастных многокомпонентных фотонных кристаллах различной размерности

В данном разделе нас будут интересовать эффекты селективного переключения фотонных стоп-зон, т.е. их выключение и обратное включение путем модуляции какого-либо диэлектрического либо структурного параметра МФК, а также дизайн структур, в которых определенные стоп-зоны селективно выключены. МФК с селективно выключенной определенной стоп-зоной можно создать, например, путем подбора диэлектрической проницаемости одной из компонент. Соответствующий эффект пропадаания стоп-зоны мы будем далее называть «иммерсией» стоп-зоны. Эффекты селективного переключения фотонных стоп-зон были рассмотрены ранее для случая 3D МФК [25, 26]. Целью данной работы была разработка модели, в которой эти эффекты описывались бы в рамках единой системы уравнений для 1D, 2D и 3D МФК.

5.1.1. Общий подход

Следуя работам [25, 26], для анализа эффектов переключения стоп-зон, рассмотрим фурье компоненту обратной диэлектрической проницаемости т.е. формфактор рассеяния $F(\mathbf{g})$, который определяется исходя из геометрических размеров («объема») V_{iD} ячейки Вигнера-Зейтца МФК:

$$F(\mathbf{g}) = \frac{1}{V_{iD}} \int_{V_{iD}} dr \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (5.1)$$

который описывает интенсивность брэгговской дифракции на системе плоскостей и является функцией вектора обратной решетки $\mathbf{g}$ [7]. Вектор $\mathbf{g}$ для

1D структуры имеет вид $\mathbf{g}_h = h\mathbf{b}_1$, для 2D – $\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, и для 3D – $\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, где $\mathbf{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) – элементарные вектора обратной решетки. Вектор обратной решетки $\mathbf{g}$ однозначно определяет направление в кристалле и соответствующее семейство плоскостей – $\{h\}$ в 1D структуре, $\{hk\}$ в 2D структуре и $\{hkl\}$ в 3D структуре.

Аналитическая модель, предложенная в работах [25, 26] для опиания эффектов паразитного отражения стоп-зон в 3D МФК, учитывает природу возникновения фотонных стоп-зон в периодических структурах. Как известно, брэгговская дифракция света на некоторой системе кристаллографических плоскостей является причиной возникновения стоп-зоны в спектре собственных электромагнитных состояний фотонного кристалла и, соответственно, возникновение (пропадание) брэгговской дифракции является причиной возникновения (пропадания) соответствующей стоп-зоны. Таким образом, условие обращения в ноль формфактора рассеяния $F(\mathbf{g})=0$ эквивалентно условию выключения соответствующей стоп-зоны. Такое предположение справедливо, по крайней мере, в случае применимости двухволнового приближения, т.е. в отсутствии многоволновой дифракции и в случае малого контраста диэлектрической проницаемости $\eta - 1 = \max(\varepsilon(r))/\min(\varepsilon(r)) - 1 \ll 1$. В разд. 5.1.3 приводятся результаты численных расчетов зонной структуры, выполненных методом плоских волн, на основании которых определен диапазон контраста диэлектрической проницаемости, в котором результаты аналитического метода и численных расчетов практически совпадают.

Для того чтобы описать эффекты переключения фотонных стоп-зон в 1D, 2D и 3D МФК в рамках единой системы уравнений, унифицируем описание структур ФК следующим образом. Будем рассматривать ФК, состоящий из *симметричных «рассеивателей»*, помещенных в *однородную* среду, которую будем называть «*заполнителем*». При этом отметим два обстоятельства. Во-первых, мы будем рассматривать рассеиватели определенной симметрии, которая характерна для большого класса реальных ФК, а именно – зеркальную симметрию относительно центра ячейки Вигнера-Зейтца для 1D МФК, цилиндрическую симметрию для 2D МФК и сферическую симметрию для 3D МФК (рис.5.1). Во-вторых, вводя термин «однородный заполнитель», мы не предполагаем обязательной возможность реального заполнения «пустого»

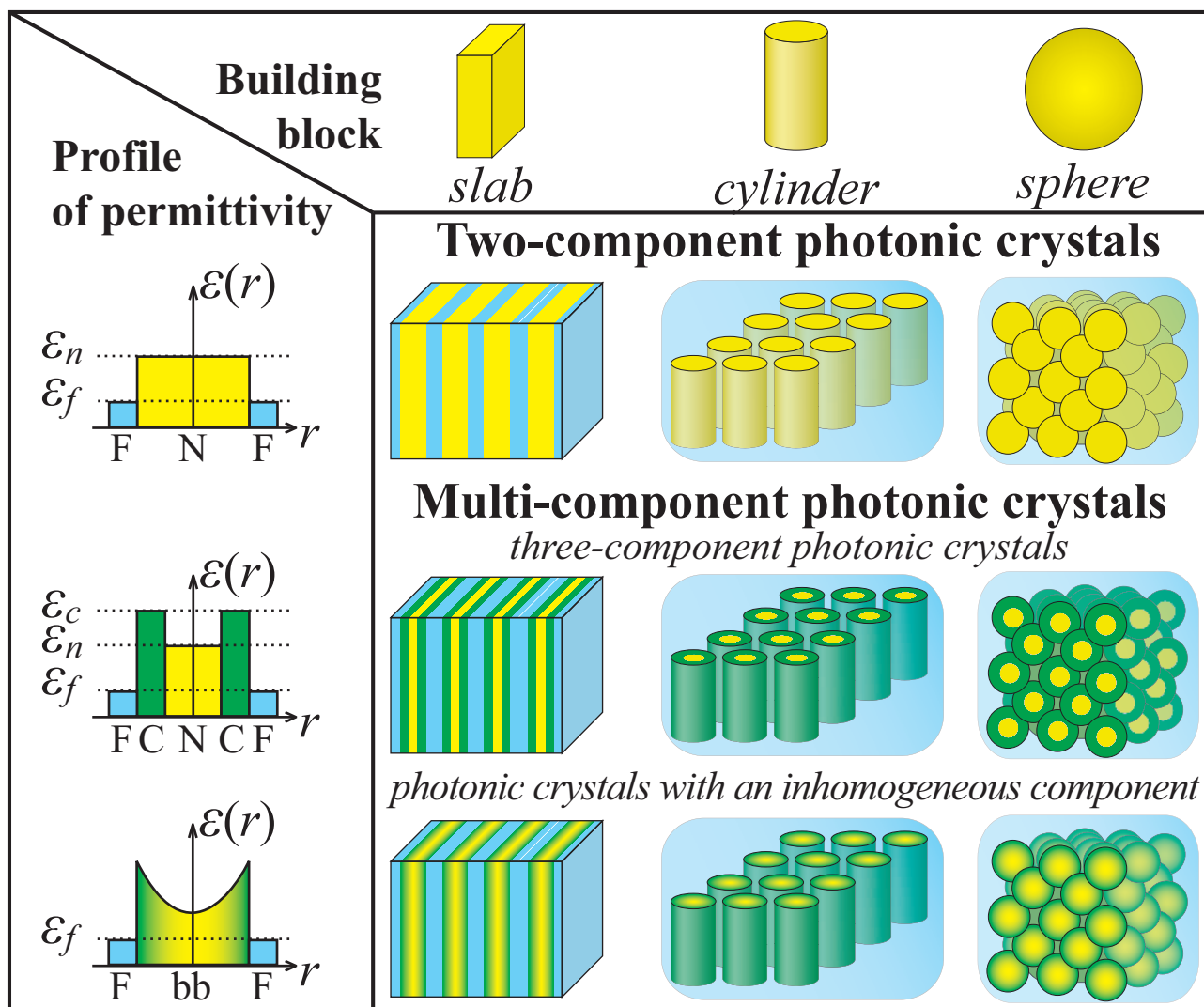


Рис. 5.1. Схематическое изображение двух- и многокомпонентных фотонных кристаллов. Сверху: фрагменты 1D, 2D и 3D ФК, состоящих соответственно из слоев, цилиндров и сфер. Слева: профили диэлектрической проницаемости ячейки Вигнера-Зейтца для случаев двухкомпонентного ФК (FNF), трехкомпонентного ФК (FCNCF) и ФК, построенного из неоднородных составляющих элементов (FbbF).

пространства фотонного кристалла каким-либо веществом. Например, в стандартных 2D фотонных кристаллах «air holes in silicon», в качестве рассеивателя нам будет удобно рассматривать цилиндрическое воздушное отверстие, а в качестве однородного заполнителя – весь объем, занимаемый кремнием.

Зададим распределение диэлектрической проницаемости по ячейке Вигнера-Зейца формулой

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_s - r), \quad (5.2)$$

где r – расстояние от центра ячейки Вигнера-Зейца, r_s – размер симметричного рассеивателя с профилем диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$, функция Хевисайда определяется как $\Theta(x)=1$, при $x \geq 0$ и $\Theta(x)=0$, при $x < 0$. Следует отметить, что формула (5.2) предполагает, что рассматривается кристалл с одним симметричным рассеивателем в объеме ячейки Вигнера-Зейтца. Данное ограничение позволяет получить удобные для анализа формулы, при этом можно показать, что произвольное распределение диэлектрической проницаемости по ячейке МФК приводит к аналогичным результатам.

В случае $|\mathbf{g}| \neq 0$, подставляя выражение (5.2) в (5.1) и приравнивая значение формфактора рассеяния $F(\mathbf{g})$ нулю, получаем условие пропадаания брэгговской дифракции света на системе плоскостей, соответствующей вектору обратной решетки $\mathbf{g}$. Это уравнение, эквивалентное (с учетом описанных выше ограничений) условию пропадаания $(\mathbf{g})$ -стоп-зоны, имеет вид:

$$\frac{1}{V_{iD}} \int_{scatterer} d\mathbf{r} \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) = 0, \quad (5.3)$$

где интеграл берется по объему рассеивателя. Далее удобно перейти от декартовых координат к системе координат, учитывающую симметрию задачи. Тогда уравнение (5.3) можно переписать в виде

$$\int_0^{r_s} dr \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) w_i(r, g) = 0, \quad (5.4)$$

где g – модуль вектора обратной решетки, а функция $w_i(r, g)$ в зависимости

от размерности задачи определяется по формулам

$$w_{1D}(r, g) = (2V_{1D}^{-1}) \cos(rg), \quad (5.5a)$$

$$w_{2D}(r, g) = (2\pi V_{2D}^{-1}) r J_0(rg), \quad (5.5b)$$

$$w_{3D}(r, g) = (4\pi V_{3D}^{-1}) rg^{-1} \sin(rg). \quad (5.5c)$$

В выражение (5.5b) входит функция Бесселя первого рода нулевого порядка J_0 .

В данной работе эффекты переключения (**g**)-стоп-зон мы будем исследовать в зависимости от длины вектора обратной решетки g . Полагая g параметром, вычисляем первообразную $W_i(r, g)$ от функции $w_i(r, g)$ в каждом из трех случаев: (простейшие зависимости $W_i(r, g)$ от $w_i(r, g)$ приведены ниже)

$$W_{1D}(r, g) = 2V_{1D}^{-1} g^{-1} \sin(rg), \quad (5.6a)$$

$$W_{2D}(r, g) = (2\pi V_{2D}^{-1}) g^{-1} r J_1(rg), \quad (5.6b)$$

$$W_{3D}(r, g) = (4\pi V_{3D}^{-1}) g^{-3} R(rg), \quad (5.6c)$$

где $R(x) \equiv \sin(x) - x \cos(x)$ функция Релея-Ганса. Отметим что $W_i(0, g) = 0$.

Из уравнения (5.4) можно найти значение диэлектрической проницаемости заполнителя $\varepsilon_f^0(g)$

$$\frac{1}{\varepsilon_f^0(g)} = \frac{\int_0^{r_s} dr \frac{1}{\varepsilon_s(r)} w_i(r, g)}{W_i(r_s, g)}, \quad (5.7)$$

которое определяет отсутствие брэгговской дифракции света на плоскостях, соответствующих вектору обратной решетки g , т.е. условие иммерсии фотонной зоны, определяемой величиной, g в МФК любой размерности. Длина вектора обратной решетки g в выражении (5.7) трактуется как непрерывный параметр, который в реальных ФК принимает дискретный ряд значений, а именно g_h в 1D МФК, g_{hk} в 2D МФК и g_{hkl} в 3D МФК. Для дальнейшего анализа полученных выражений удобно расширить область определения функций (1.4-1.7) на всю положительную полуось. При этом следует иметь ввиду, что полученные выражения будут иметь физический смысл лишь при дискретных значениях g соответствующим модулям векторов обратной решетки.

Видно, что в общем случае величина $\varepsilon_f^0(g)$ зависит от модуля вектора обратной решетки g , т.е. она различается для стоп-зон с разными значениями g . Следовательно, мы имеем возможность селективно переключать разные стоп-зоны ($\mathbf{g}$) в МФК. Отметим также, что числитель в формуле (5.7) имеет знакопеременный характер и при определенных значениях g обращается в нуль. Таким образом, для некоторых стоп-зон ($\mathbf{g}$) мы можем получить условие $\varepsilon_f^0(g) \rightarrow \infty$, которое соответствует резонансной стоп-зоне. Такая стоп-зона не может быть выключена (иммерсирована) никаким реальным заполнителем.

Обсудим роль симметрии решетки МФК в обсуждаемых эффектах. Для того, чтобы записать выражение для обратной диэлектрической проницаемости в пределах ячейки Вигнера-Зейтца в виде (5.2), необходимо, чтобы эта ячейка содержала всего один радиально симметричный рассеиватель. В таком случае в выражение (5.7) входит модуль вектора обратной решетки, при этом его направление не играет никакой роли. Это обстоятельство позволяет единым образом рассмотреть различные типы моноатомных решеток путем изучения всех зависимостей от непрерывного параметра $g = |\mathbf{g}|$, не забывая о том, что они приобретают реальный физический смысл только в дискретном наборе точек g , определяемых кристаллической решеткой.

5.1.2. Трехкомпонентные фотонные кристаллы

Рассмотрим более подробно случай трехкомпонентного ФК (ТФК), который является простейшим типом МФК. Рассеиватель в такой структуре состоит из двух компонент: однородного ядра, на поверхность которого нанесена однородная оболочка (рис.1). Третьей компонентой является заполнитель. Ядро имеет радиус r_n и диэлектрическую проницаемость ε_n . Параметры оболочки – внутренний радиус совпадает с радиусом ядра (r_n), внешний радиус $r_c \equiv r_s \geq r_n$, диэлектрическая проницаемость ε_c . Для ТФК диэлектрический профиль рассеивателя задается выражением

$$\frac{1}{\varepsilon_s(r)} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \Theta(r_n - r), \quad (5.8)$$

а распределение диэлектрической проницаемости всего ТФК по ячейке Вигнера-Зейтца имеет вид:

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_c - r) + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \Theta(r_n - r). \quad (5.9)$$

Подставляя формулу (5.8) в выражение (5.4) и производя интегрирование, получаем условие отсутствия брэгговской дифракции:

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) W_i(r_n, g) + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) W_i(r_c, g) = 0, \quad (5.10)$$

на основании которого определяем условия пропадаания стоп-зон для ТФК в случаях варьирования диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f , ядра ε_n и оболочки ε_c соответственно:

$$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{W_i(r_n, g)}{W_i(r_c, g)} \quad (5.11a)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_n^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_f} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{W_i(r_c, g)}{W_i(r_n, g)} \quad (5.11b)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_c^0} = \frac{\frac{1}{\varepsilon_f} W_i(r_c, g) - \frac{1}{\varepsilon_n} W_i(r_n, g)}{W_i(r_c, g) - W_i(r_n, g)}. \quad (5.11c)$$

Из уравнений (5.11) непосредственно следует, что в ТФК возможно селективное выключение конкретной стоп-зоны путем варьирования диэлектрической проницаемости одной из компонент.

В табл. 5.2 собраны основные формулы, описывающие эффекты иммерсии стоп-зон в 1D, 2D и 3D МФК. Приводятся (в последовательности сверху вниз) выражения для обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(r)^{-1}$ произвольного МФК и ТФК, для обратной диэлектрической проницаемости иммерсирующего заполнителя $(\varepsilon_f^0)^{-1}$, а также условия, определяющие резонансные значения g^{res} и ε_c^{res} в ТФК. Эти выражения легко получить из формул 5.11. Под резонансными условиями мы будем понимать те значения $g = g^{res}$, при которых $\varepsilon_f^0 \rightarrow \pm\infty$. Понятно, что на практике такой случай не может быть реализован, и, следовательно, стоп-зона, соответствующая g^{res} не может быть иммерсирована никаким заполнителем.

Анализируя табл. 5.2, можно сделать ряд выводов, касающихся общности эффектов селективного переключения фотонных стоп-зон в МФК разной размерности. При этом наиболее простые и наглядные результаты получаются

	1D	2D	3D
$\frac{1}{\varepsilon}$, MPhC	$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s(r)} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_s - r)$		
$\frac{1}{\varepsilon}$, TPhC	$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_f} + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{1}{\varepsilon_f} \right) \Theta(r_c - r) + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \Theta(r_n - r)$		
$\frac{1}{\varepsilon_f^0}$, MPhC	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{g \int_0^{Z_L} \frac{1}{\varepsilon_L(z)} \cos(g \cdot z) dz}{\sin(g Z_L)}$	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{g \int_0^{r_{cyl}} \frac{r}{\varepsilon_{cyl}(r)} J_0(gr) dr}{r_{cyl} J_1(g r_{cyl})}$	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{g^2 \int_0^{r_s} \frac{r}{\varepsilon_s(r)} \sin(gr) dr}{R(g r_s)}$
$\frac{1}{\varepsilon_f^0}$, TPhC	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{\sin(g r_n)}{\sin(g r_c)}$	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{J_1(g r_n) r_n}{J_1(g r_c) r_c}$	$\frac{1}{\varepsilon_f^0} = \frac{1}{\varepsilon_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \frac{R(g r_n)}{R(g r_c)}$
g^{res} , TPhC	$\frac{1}{\varepsilon_c} \sin(g^{res} r_c) + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \sin(g^{res} r_n) = 0$	$\frac{1}{\varepsilon_c} J_1(g^{res} r_c) r_c + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) J_1(g^{res} r_n) r_n = 0$	$\frac{1}{\varepsilon_c} R(g^{res} r_c) + \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) R(g^{res} r_n) = 0$
ε_c^{res} , TPhC	$\varepsilon_c^{res} = \varepsilon_n \left[1 - \frac{\sin(g^{res} r_c)}{\sin(g^{res} r_n)} \right]$	$\varepsilon_c^{res} = \varepsilon_n \left[1 - \frac{J_1(g^{res} r_c) r_c}{J_1(g^{res} r_n) r_n} \right]$	$\varepsilon_c^{res} = \varepsilon_n \left[1 - \frac{R(g^{res} r_c)}{R(g^{res} r_n)} \right]$

Рис. 5.2. Формулы, описывающие эффекты иммерсии стоп-зон в 1D, 2D и 3D МФК и ТФК.

в случае ТФК. Приведенные в табл. 5.2 формулы позволяют провести анализ эффектов переключения фотонных стоп-зон в зависимости от любого диэлектрического или структурного параметра.

Для примера мы рассмотрим основные эффекты иммерсии стоп-зон в 1D, 2D и 3D ТФК, считая переменной величину ε_f и фиксируя остальные параметры - ε_n , ε_c , r_n и r_c .

В качестве 1D ТФК рассматривалась структура, в которой рассеиватели состоят из однородных пластин толщиной $2r_n$ с диэлектрической проницаемостью ε_n , которые с обеих сторон покрыты однородными слоями толщиной $(r_c - r_n)$ с диэлектрической проницаемостью ε_c . Рассеиватели разделены областями толщиной $(a - 2r_c)$, заполненными однородным веществом с диэлектрической проницаемостью ε_f (рис. 5.1).

Для анализа 2D ТФК рассмотрим структуру, в которой рассеиватели состоят из однородных бесконечных цилиндров радиуса r_n с диэлектрической проницаемостью ε_n , покрытых однородной оболочкой радиуса $r_c \geq r_n$ и толщины $(r_c - r_n)$ с диэлектрической проницаемостью ε_c . Оси бесконечных цилиндров расположены в узлах произвольной моноатомной решетки Бравэ. Для определенности далее будем обсуждать квадратную решетку с периодом a (рис. 5.1). Вектора обратной решетки $\mathbf{g}$ и радиус-векторы $\mathbf{r}$ заданы

в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров. Пространство между цилиндрами заполнено однородным веществом с диэлектрической проницаемостью ε_f . Отметим, что технологическая задача по созданию 2D МФК в принципе реализуема с помощью хорошо развитых методик. Такую структуру можно получить, например, нанесением третьей компоненты на двухкомпонентную структуру (твердотельный материал – воздух) методами газовой фазной эпитаксии.

Эффекты иммерсии в 3D ТФК рассмотрим на примере ГЦК-структуры, в которой рассеиватели представляют собой сферы, каждая состоящая из ядра r_n с диэлектрической проницаемостью ε_n , покрыты однородным ядром с ε_c и внешним радиусом $r_c \geq r_n$ и толщиной $(r_c - r_n)$. Пространство между сферами заполнено однородным материалом с ε_f . Расстояния между центрами соседних сфер в ГЦК-решетке $a \geq 2r_n$. Ранее в работах [25, 26] были подробно исследованы 3D МФК на примере ГЦК-решетки, состоящей из непересекающихся сфер со сферически симметричным радиальным профилем диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$. Такая модель позволила прекрасно описать экспериментальные данные по селективному переключению фотонных стоп-зон в синтетических опалах.

Отметим, что обозначения структурных параметров рассеивателя в 1D, 2D и 3D ТФК приведены в полное взаимное соответствие, т.е. толщина оболочки во всех трех случаях составляет $(r_c - r_n)$, а «толщина» ядра – $2r_n$. Такова толщина пластинки в 1D ТФК, таков диаметр цилиндра в 2D ТФК и диаметр сферы в 3D ТФК.

Для анализа эффектов иммерсии стоп-зон необходимо определить значения длины векторов обратной решетки g для каждой из обсуждаемых структур. На рис.5.3а-с приведены зависимости иммерсирующей диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f^0 от g , рассчитанные для одинаковых параметров структур $\varepsilon_n = 2.0$, $r_n = 0.35$, $r_c = 0.45$ и трех значений диэлектрической проницаемости оболочки – меньшей ($\varepsilon_c = 1.7$, зеленая непрерывная линия), равной ($\varepsilon_c = 2.0$, черная горизонтальная прямая) и большей ($\varepsilon_c = 2.3$, красная непрерывная линия) диэлектрической проницаемости ядра, а также значения g_h для низкоиндексных (h) ФСЗ 1D решетки, значения gg_{hk} для низкоиндексных (hk) ФСЗ квадратной 2D решетки и значения g_{hkl} для низкоиндексных

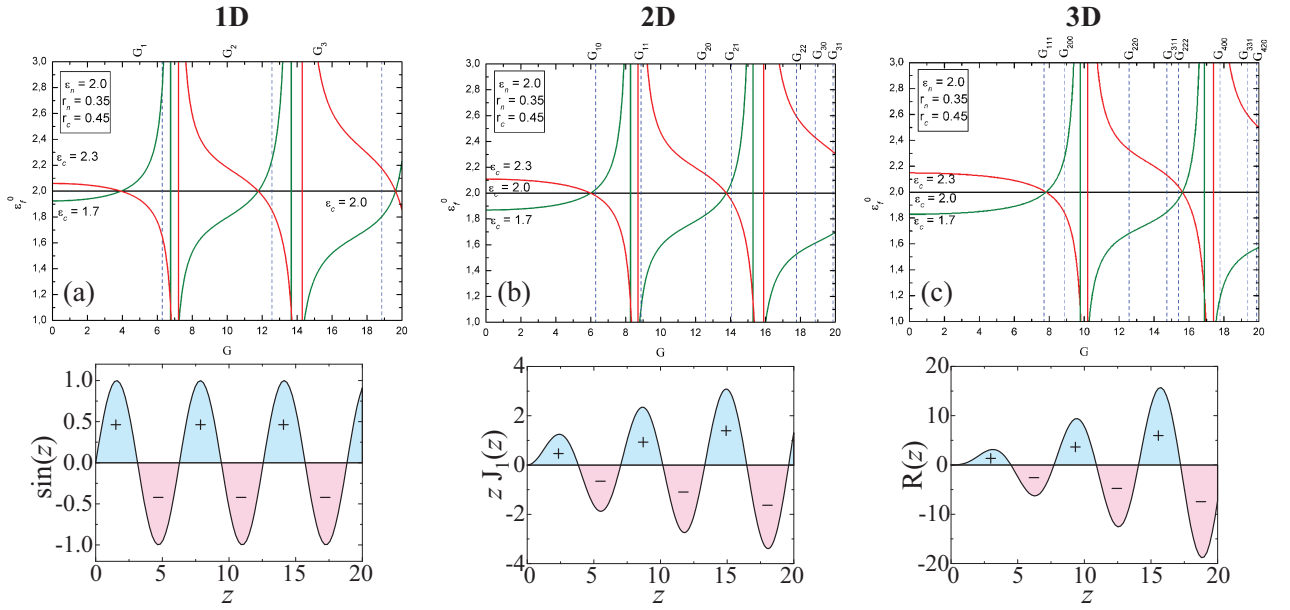


Рис. 5.3. (а-с) Условия выключения стоп-зон $\varepsilon_f^0(g)$ в 1D, 2D и 3D ТФК для одинаковых параметров структур $\varepsilon_n=2.0$, $r_n=0.35$, $r_c=0.45$ и трех значений диэлектрической проницаемости оболочки - меньшей ($\varepsilon_c=1.7$, зеленая непрерывная линия), равной ($\varepsilon_c=2.0$, черная горизонтальная прямая) и большей ($\varepsilon_c=2.3$, красная непрерывная линия) диэлектрической проницаемости ядра. Вертикальными пунктирными прямыми отмечены значения длины векторов обратной решетки g_h , g_{hk} и g_{hkl} для каждой из обсуждаемых в тексте структур. Внизу для справки приведены графики функций, входящих в выражения (5.6).

(hkl) ФСЗ 3D ГЦК-решетки. Для справки укажем, что для 1D решетки g_h определяются по формуле $g_h = 2\pi h a^{-1}$ и в единицах обратной постоянной решетки a^{-1} длина низкоиндексных ($g_h < 20$) векторов g_h принимает значения $g_1=6.28$, $g_2=12.57$, $g_3=18.85$. В случае 2D квадратной решетки соответствующая формула имеет вид $g_{hk} = 2\pi\sqrt{(h^2 + k^2)}a^{-1}$ и определяет значения $g_{10}=6.28$, $g_{11}=8.89$, $g_{20}=12.57$, $g_{21}=14.05$, $g_{22}=17.77$, $g_{30}=18.85$, $g_{31}=19.87$, в единицах обратной постоянной решетки a^{-1} . И, наконец, для 3D ГЦК-решетки $g_{hkl} = \pi\sqrt{2(h^2 + k^2 + l^2)}a^{-1}$, $g_{111}=7.70$, $g_{200}=8.89$, $g_{220}=12.57$, $g_{311}=14.74$, $g_{222}=2g_{111}=15.40$, $g_{400}=2g_{200}=17.78$, $g_{331}=19.37$, $g_{420}=19.87$ (здесь величины g_{hkl} выражены в единицах обратного расстояния между центрами сферических частиц a^{-1}).

Рассмотрим более подробно поведение иммерсирующей диэлектрической проницаемости заполнителя $\varepsilon_f^0(g)$ в 1D, 2D и 3D ТФК для параметров структур, приведенных на рис. 5.3. Из рисунка видно, что функции $\varepsilon_f^0(g)$ для любой размерности ТФК демонстрируют сходное, квазипериодическое поведение с

резонансными особенностями в зависимости от g . Интересно отметить, что $\varepsilon_f^0(g)$ имеют близкий характерный период, что связано с близостью периодов знакопеременных функций, входящих в выражения для $\varepsilon_f^0(g)$: синуса для 1D, функции Бесселя первого рода первого порядка для 2D и функции Рэлея-Ганса для 3D (рис. 5.3, нижний ряд). В случае $\varepsilon_n = \varepsilon_c$ величина ε_f^0 не зависит от g и структура становится полностью прозрачной при $\varepsilon_f^0 = \varepsilon_s = \varepsilon_c = 2.0$. При $\varepsilon_n \neq \varepsilon_c$ зависимость $\varepsilon_f^0(g)$ приобретает сложный характер со следующими основными свойствами.

На шкале g имеются квазипериодически повторяющиеся особые точки g_s , в которых ε_f^0 не зависит от величины ε_c и определяется лишь одним параметром $\varepsilon_f^0 = \varepsilon_n$. Из формул для $\varepsilon_f^0(g)$, приведенных в табл. 5.2, следует, что эти значения параметра g определяются из уравнений:

$$1D: \frac{\sin(g_s r_n)}{\sin(g_s r_c)} = 1, \quad (5.12a)$$

$$2D: \frac{J_1(g_s r_n) r_n}{J_1(g_s r_c) r_c} = 1, \quad (5.12b)$$

$$3D: \frac{R(g_s r_n)}{R(g_s r_c)} = 1. \quad (5.12c)$$

Из формул (5.12) получаем, что первые три значения g_s в 1D ТФК составляют $g_{s1} = 3.93$, $g_{s2} = 11.78$ и $g_{s3} = 19.63$; в 2D ТФК составляют $g_{s1} = 6.00$, $g_{s2} = 13.76$ и $g_{s3} = 21.57$; в 3D ТФК составляют $g_{s1} = 7.81$, $g_{s2} = 15.62$ и $g_{s3} = 23.43$.

В точках g_s происходит изменение условий иммерсии. Для примера рассмотрим область наименьших значений g . В области $g < g_{s1}$ при $\varepsilon_c > \varepsilon_n$ (красные непрерывные линии) выполняется соотношение $\varepsilon_c > \varepsilon_f^0 > \varepsilon_n$, а при $\varepsilon_c < \varepsilon_n$ (зеленые непрерывные линии) выполняется противоположное соотношение $\varepsilon_n > \varepsilon_f^0 > \varepsilon_c$. Таким образом, при $g < g_{s1}$ для компенсации рассеяния и реализации условия иммерсии и заполнитель, и ядро должны быть либо оптически более плотными, либо оптически менее плотными, чем оболочка. С увеличением при $g > g_{s1}$ выполняется противоположное условие. Оптически более плотная оболочка $\varepsilon_c > \varepsilon_n$ компенсируется менее плотным заполнителем $\varepsilon_f^0 < \varepsilon_n$ и, наоборот, оптически менее плотная оболочка $\varepsilon_c < \varepsilon_n$ компенсируется более плотным заполнителем $\varepsilon_f^0 > \varepsilon_n$. Однако эти условия снова «инвертируются» при дальнейшем увеличении g после прохождения первой

резонансной точки и так далее.

5.1.3. Сопоставление результатов аналитической модели с результатами численных расчетов

Изложенная выше аналитическая модель, по сути, является решением задачи методом разложения по плоским волнам, где разложение ограничивается лишь двумя первыми наиболее значимыми членами. Отметим, что два доминирующих члена можно выделить лишь в случае малого контраста вне режима многоволновой брэгговской дифракции света. Чтобы оценить диапазон применимости аналитического подхода в шкале диэлектрических проницаемостей одной из компонент МФК, были проведены численные расчеты зависимостей условий выключения стоп-зон от диэлектрического контраста структур различной размерности. Для этого был применен метод плоских волн в реализации, близкой к использованной в работе [177], а также дополнительно метод матриц переноса для 1D МФК.

С целью оценки диапазона применимости изложенного выше аналитического подхода были проведены численные расчеты величины $\varepsilon_f^0(g)$ в зависимости от геометрических и диэлектрических параметров этих структур в следующих случаях:

1. $\varepsilon_f^0(g_1)$ для зоны (1) в 1D решетке;
2. $\varepsilon_f^0(g_{10})$ для зоны (10) квадратной решетки из цилиндров в 2D решетке;
3. $\varepsilon_f^0(g_{111})$ для зоны (111) ГЦК-решетки из сфер в 3D решетке.

Геометрические параметры варьировались в диапазоне $0 < r_n < r_c < 0.50$. Вследствие масштабируемости уравнений Максвелла, согласно которому свойства ФК определяются не абсолютной, а относительной величиной диэлектрической проницаемости, необходимо и достаточно было рассмотреть следующие диапазоны диэлектрических параметров структуры: $0 < \varepsilon_n < 1$, $\varepsilon_c = 1 - \varepsilon_n$. При этом величина ε_f^0 вычислялась по формуле (5.11), а также численными методами плоских волн и матриц переноса (для одномерного случая).

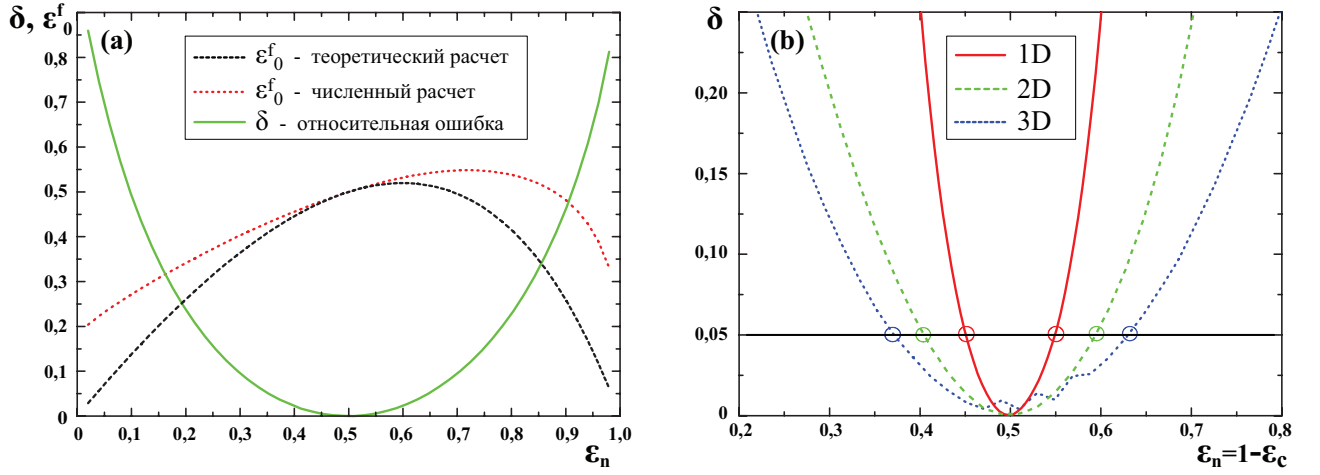


Рис. 5.4. Границы применимости аналитической модели для МФК различной размерности. Сопоставление аналитического и численного подходов. (а) Зависимости ε_f^0 , рассчитанных аналитически и численно, а также относительной ошибки, от приведенного значения диэлектрической проницаемости ядра ε_n для зоны (111) 3D МФК. (б) Зависимости относительной ошибки аналитического и численного расчета от приведенного значения ε_n для 1D, 2D и 3D МФК.

На рис. 5.4а приведен пример описанного выше расчета в зависимости от диэлектрических параметров при фиксированных геометрических параметрах 3D ФК. Величина относительной ошибки вычислялась по формуле

$$\delta = \frac{|\varepsilon_f^0(calc) - \varepsilon_f^0(theor)|}{\varepsilon_f^0(calc)}, \quad (5.13)$$

где $\varepsilon_f^0(calc)$ и $\varepsilon_f^0(theor)$ - значения ε_f^0 , рассчитанные численно и аналитически соответственно. На рис. 5.4б представлен совокупный результат проведенных численных расчетов для всех размерностей – максимальная величина относительной ошибки, вычисленная по всем геометриям. Дискретизация расчета в приведенных данных была следующей:

1. число разбиений по r_n, r_c – 20
2. число разбиений по $\varepsilon_n(\varepsilon_c)$ – 50
3. число плоских волн, приходящихся на каждое пространственное измерение – 32

Для 1D случая также использовался метод матриц переноса. Результат этого расчета совпал с результатом, полученным методом плоских волн

(рис. 5.4b) с точностью до 0.3%, что подтвердило достаточность выбранного числа плоских волн 32, приходящихся на каждое пространственное измерение.

Стоит отметить, что, несмотря на универсальность предложенного подхода к анализу эффектов переключения стоп-зон в МФК различных размерностей, между рассмотренными одномерной, двумерной и трехмерной задачами есть существенные различия. К примеру, в 1D-структуре, в отличие от 2D и 3D, случай $r_c = 0.5a$ соответствует полному отсутствию третьей компоненты – заполнителя, что приводит, в частности, к заметному расхождению теории и расчета в случае $r_c \rightarrow 0.5a$ при сколь угодно малом диэлектрическом контрасте. Поэтому на рис. 5.3б приведен график, вычисленный для $0 < r_n < r_c \leq 0.40$. Другой важный вопрос касается поляризации излучения. Она не играет роли как в рассмотренной одномерной задаче, где луч падает перпендикулярно плоскости слоев структуры, так и в рассмотренной трехмерной задаче, в которой собственные состояния в зоне (111) вырождены по поляризации. В 2D случае условия исчезновения зоны (10) оказываются различными для ТЕ- и ТМ- поляризаций. Величина относительной ошибки для двумерной структуры, изображенная на рис. 5.4b, представляет собой максимум из величин ошибки для каждой из поляризаций.

Исходя из рис. 5.4b можно сделать вывод о границах применимости рассматриваемой аналитической модели в шкале контраста диэлектрической проницаемости $\eta_i = \max(\varepsilon(r))/\min(\varepsilon(r))$. Для 3D ТФК погрешность теории составляет не более 5% при контрасте не более $\eta_{3D} = 1.70$, для двумерных ТФК эта величина составляет $\eta_{2D} = 1.46$, для одномерных структур $\eta_{1D} = 1.22$ при условии $r_c \leq 0.40$.

Таким образом, предложенный в данной работе аналитический подход применим не только для качественного анализа эффекта переключения стоп-зон, но и для нахождения количественных параметров выключения стоп-зон в структурах с достаточно широким диапазоном контраста диэлектрической проницаемости.

5.2. Расчет дисперсии брэгговских длин волн при дифракции света на системах плоскостей двойникованной ГЦК-решетки низкоконтрастного опала

Далее в данной главе будет проведен сравнительный анализ интенсивности брэгговских рефлексов, отраженных от различных систем плоскостей (hkl) . Для интерпретации экспериментальных данных был проведен расчет зависимости брэгговской длины волны рассеянного пучка от угла падения θ белого света на образец. Угол θ отсчитывается от нормали к плоскости (111) . Длина волны дифрагированного света определяется законом Брэгга (1.15) и для случая ГЦК-решетки рассчитывается по формуле:

$$\lambda_{hkl}(\theta) = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_{av}} \left(\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2} |\cos(\theta - \theta_{hkl})|, \quad (5.14)$$

где d_{111} – расстояние между соседними плоскостями (111) , $d_{111} = \sqrt{2/3}D = 270$ нм (при $D = 330$ нм), θ_{hkl} – угол между направлениями $[111]$ и $[hkl]$, $\varepsilon_{av} = 0.74\varepsilon_{SiO_2} + 0.26\varepsilon_f$ – средняя диэлектрическая постоянная ГЦК-структуры опал-заполнитель в приближении непересекающихся сфер, $\varepsilon_{SiO_2} = 1.92$ [32, 178]. Расчет проводился для систем плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. У более высокоиндексных $\{hkl\}$ плоскостей образца с диаметром сфер $D = 330$ нм брэгговские длины волн попадают в ультрафиолетовый диапазон спектра $\lambda_{(hkl)}(\theta) < 400$ нм. Дифракция света на таких $\{hkl\}$ плоскостях в данной работе экспериментально не исследовалась. Отметим, что брэгговское приближение применимо для случая ФК с низким контрастом диэлектрической проницаемости образующих компонент, который реализуется для опала с жидкими заполнителями.

Известно, что образцы синтетических опалов обладают двойникованной структурой, обусловленной двумя возможными последовательностями упаковки ростовых слоев (111) в ГЦК-структуру: ABC и ACB [179]. Далее структуры, соответствующие этим двойникам, будут обозначены как ГЦК-I и ГЦК-II. Отметим, что ось роста определяется одинаковыми индексами $[111]$ как в ГЦК-I, так и в ГЦК-II. Учитывая это обстоятельство, в зоне Бриллюэна (ЗБ)

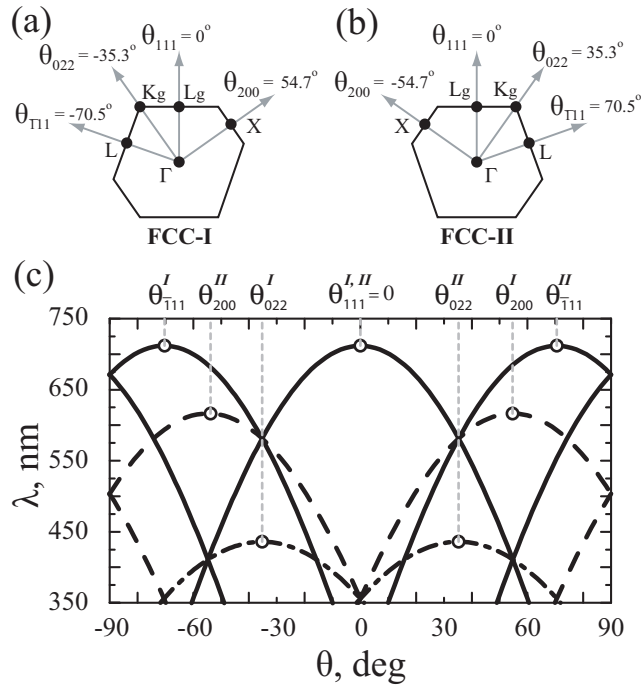


Рис. 5.5. Сечение ЗБ решеток ГЦК-I (a) и ГЦК-II (b), соответствующее сканированию волнового вектора $\mathbf{k}_i$, реализованному в дифракционном эксперименте. Векторами обозначены направления, характеризующие угловое положение высокосимметричных точек ЗБ относительно направления $\Gamma \rightarrow L_g$, а также ориентацию плоскостей (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (200) и (022) в прямом пространстве. (c) Дисперсия брэгговских длин волн $\lambda_{(hkl)}(\theta)$ для семейств плоскостей $\{111\}$ (сплошные линии), $\{200\}$ (пунктирные) и $\{220\}$ (штрихпунктирные) двойникованной ГЦК-решетки опала ($D = 330$ nm), погруженного в дистиллированную воду ($\varepsilon_f = 1.78$), рассчитанная по формуле (5.14). На оси абсцисс отмечены значения угла падения света на образец θ , соответствующие сканированиям, представленным на (a, b).

ГЦК-решетки направления, соответствующие оси роста образца опала [111], будут обозначаться $\Gamma \rightarrow L_g$ в отличие от трех других эквивалентных между собой неростовых направлений $\Gamma \rightarrow L$ ГЦК-решеток каждого из двойников. Особые высокосимметричные точки на поверхности ЗБ, принадлежащие той же шестиугольной грани, что и точка L_g , также будут выделяться индексом «g».

Решетка ГЦК-II может быть получена поворотом решетки ГЦК-I на 60° вокруг направления $\Gamma \rightarrow L_g$, либо зеркальным отражением решетки ГЦК-I относительно ростовой плоскости (111). Соответственно, ЗБ решетки ГЦК-II можно получить из ЗБ решетки ГЦК-I поворотом на 60° или отражением относительно плоскости, которая содержит точку Γ и перпендикулярна направлению $\Gamma \rightarrow L_g$. Направления $\Gamma \rightarrow L_g$ в ЗБ обеих решеток совпадают.

Расчет, результаты которого представлены на рис. 5.5с, выполнен для реализованного в дифракционном эксперименте сканирования волнового вектора $\mathbf{k}_i$ в плоскости $X \rightarrow L_g \rightarrow K_g \rightarrow L$ для ЗБ ГЦК-I (рис. 5.5а), совпадающего с плоскостью $L \rightarrow K_g \rightarrow L_g \rightarrow X$ в ЗБ ГЦК-II (рис. 5.5b) двойникованной ГЦК-решетки опала, заполненного водой $\varepsilon_{H_2O} = 1.78$.

5.3. Селективное переключение брэгговских рефлексов в экспериментах по оптической дифракции

В предыдущем разделе был представлен анализ условий переключения стоп-зон в МФК. Результаты расчетов показывают селективный характер выключения различных $\{hkl\}$ стоп-зон в МФК при изменении диэлектрической проницаемости одной из компонент. Ранее было показано, что фотонные кристаллы на основе опалов относятся к классу МФК. Многокомпонентная природа опалов является следствием того, что составляющие их квазисферические частицы $\alpha\text{-SiO}_2$ обладают неоднородной внутренней структурой – относительно рыхлым ядром, составленным из более мелких частиц аморфного диоксида кремния, и плотной внешней оболочкой [25]. Исследования спектров пропускания опалов выявили тот факт, что параметры фотонных стоп-зон различных семейств $\{hkl\}$ (соответствующие разным семействам кристаллографических плоскостей $\{hkl\}$ ГЦК-решетки опалов) имеют разные зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f . Обнаружить этот эффект удалось благодаря использованию метода иммерсионной спектроскопии, суть которого состоит в измерении последовательности оптических спектров при изменении диэлектрической проницаемости одной из компонент МФК (например, жидкого заполнителя опалов ε_f). В результате было установлено, что полосы (hkl) в спектрах пропускания опалов демонстрируют различное поведение при изменении ε_f (см. рис. 1.10 в Главе 1). Так, полоса (200) практически не меняла своей интенсивности в исследованном диапазоне $1.78 \leq \varepsilon_f \leq 2.05$, в то время как другие полосы существенно менялись, причем интенсивность полос «непропускания» семейства $\{111\}$ стремилась к нулю при приближении к значению $\varepsilon_f \rightarrow \varepsilon_f^0(111) = 1.82$, а интенсивность полос «непропускания» семейства $\{220\}$ стремилась к нулю при

$\varepsilon_f \rightarrow \varepsilon_f^0(220) = 1.92$. Таким образом, исследование спектров пропускания опалов продемонстрировало возможность селективного управления стоп-зонами при изменении ε_f .

Как известно, полосы «непропускания» $\{hkl\}$ в спектрах низкоконтрастных ФК непосредственно связаны с брэгговской дифракцией света на соответствующих системах плоскостей $\{hkl\}$. Таким образом, в МФК можно ожидать нетривиальное поведение дифракционных брэгговских $\{hkl\}$ рефлексов в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости, т.е. при варьировании одной из компонент. Отметим, что уменьшение интенсивности брэгговского рефлекса наблюдалось ранее в дифракции рентгеновских лучей при выравнивании плотности между кристаллическими и сорбированными аморфными областями полимеров (капрона и полиэтилена) [180], однако нам не известны работы, в которых сообщалось бы о наблюдении селективного переключения дифракционных рефлексов в рентгеновском диапазоне.

Результаты экспериментального исследования дифракции белого света на объемном и пленочном образцах синтетических опалов в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f приведены на рис. 5.6 и 5.7.

Рис. 5.6(g-j) демонстрирует полную картину трансформации дифракционных рефлексов (в плоскости $(\bar{2}02)$) при изменении угла падения света θ на пленочный образец опала и при изменении диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f . Для анализа экспериментальных данных необходимо прежде всего соотнести дифракционные рефлексы, представленные на рис.5.6 в осях (θ, Θ) с определенными $\{hkl\}$ семействами кристаллографических плоскостей ГЦК решетки опала.

Простые кристаллографические соображения позволяют найти значения угла Θ , соответствующие дифракции на кристаллографических плоскостях типа $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. В частности, для плоскости (111) , общей для двойников ГЦК-I и ГЦК-II, имеем $\theta_{111} = 0$, т.е. $\Theta = 2\theta$. Для других (hkl) плоскостей двойника ГЦК-I:

$$(\bar{1}11): \Theta = 2(\theta - 70.5^\circ), \quad (5.15a)$$

$$(200): \Theta = 2(\theta + 54.7^\circ), \quad (5.15b)$$

$$(022): \Theta = 2(\theta - 35.3^\circ), \quad (5.15c)$$

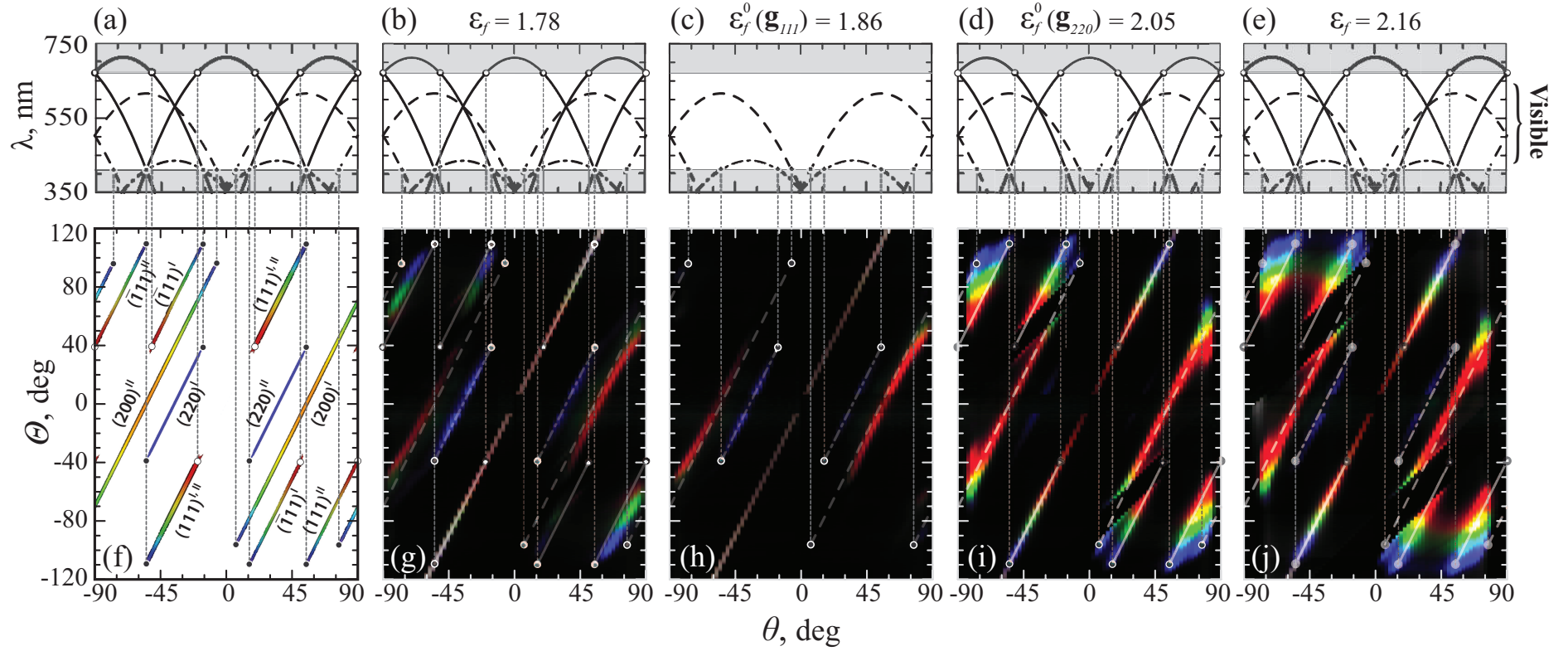


Рис. 5.6. (a-d) Дисперсия брэгговских длин волн $\lambda_{(hkl)}(\theta)$ для двойникованной ГЦК-решетки опала, рассчитанная по формуле (5.14) с учетом плоскостей семейств $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. Горизонтальными линиями выделена видимая область в шкале электромагнитных волн. Инфракрасный и ультрафиолетовый диапазоны заштрихованы. (f) Расчет картины дифракции и соотнесение дифракционных рефлексов и семейств кристаллографических плоскостей. (g-j) Картины дифракции света на образце синтетического опала (число слоев 34, размер сферических частиц 330 нм) в плоскости $(\bar{2}02)$ при изменении угла падения θ светового пучка на образец. Образец погружен в жидкий заполнитель с величиной диэлектрической проницаемости $\epsilon_f = 1.78$ (g), 1.86 (h), 2.05 (i), 2.16 (j).

для двойника ГЦК-II:

$$(\bar{1}11): \Theta = 2(\theta + 70.5^\circ), \quad (5.16a)$$

$$(200): \Theta = 2(\theta - 54.7^\circ), \quad (5.16b)$$

$$(022): \Theta = 2(\theta + 35.3^\circ). \quad (5.16c)$$

Сопоставляя верхние панели (а-е), на которых приведена дисперсия брэгговских длин волн $\lambda_{(hkl)}(\theta)$ для семейств $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$ и выделена видимая область в шкале электромагнитных волн, с нижними панелями (f-j), можно интерпретировать наблюдаемые дифракционные рефлексy. Кроме того, из рис. 5.6(g-j) видно, что на прямые полосы, связанные с 3D дифракцией, накладываются обрывки колец. Сравнивая рис. 5.6 и рис. 3.3, можно заключить, что природа этих дополнительных дифракционных особенностей обусловлена двумерной дифракцией света.

Наиболее важным результатом представляется демонстрация селективного ослабления рефлексов семейств $\{111\}$ и $\{220\}$. В пленочном образце опала при $\varepsilon_f = 1.86$ рефлексy $\{111\}$ значительно ослабляются, в то время как остальные отчетливо видны на картине дифракции (рис. 5.6h). Аналогично можно видеть, что интенсивность рефлексов семейства $\{220\}$ существенно уменьшается при $\varepsilon_f = 2.05$ (рис. 5.6i). Таким образом, можно сделать вывод о селективном характере переключения дифракционных рефлексов в МФК.

Насколько нам известно, экспериментальные картины, представленные на рис. 5.6, получены впервые. Основной вывод, который следует из представленных экспериментальных данных, состоит в возможности селективного управления брэгговскими рефлексyми, отвечающими различным $\{hkl\}$ фотонным стоп-зонам. Как известно, такой эффект невозможен в случае рентгеновской дифракции на обычных кристаллах, однако, как продемонстрировано в данной работе, это явление наблюдается в случае дифракции света на МФК.

5.4. Иммерсионная зависимость интенсивности брэгговских (hkl) рефлексов от диэлектрической проницаемости заполнителя

На рис. 5.7 представлена иммерсионная зависимость интенсивности брэгговского рефлекса ростовой плоскости (111), который наблюдался в экспериментах по дифракции белого света на объемном образце синтетического опала. На панели (b) показаны диагональные фрагменты с картин дифракции, аналогичных рис. 5.6(g-j), содержащие только дифракционный рефлекс (111). При углах $-20^\circ < \theta < 20^\circ$ дифракция не регистрируется использованным фотоаппаратом Olympus C-2040 zoom, т.к. лежит в инфракрасной области, а при углах $\theta < -55^\circ$ и $\theta > 55^\circ$ дифракция не регистрируется, т.к. попадает в ультрафиолетовую область спектра. В диапазонах $-55^\circ < \theta < -20^\circ$ и $20^\circ < \theta < 55^\circ$ наблюдается рефлекс, который меняет свой цвет в полном соответствии с зависимостью, представленной на панели (a) и его интенсивность существенно уменьшается при $\varepsilon_f^0(111) = 1.82$.

С целью более детального анализа характера поведения интенсивности брэгговских рефлексов от различных семейств кристаллографических плоскостей в зависимости от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f были построены картины дифракции в осях (θ, Θ) , аналогичные рис. 5.6g-j, для ряда значений ε_f в интервале 1,78 (вода) – 2,16 (глицерин). Для оценки интегральной интенсивности рефлексов от различных семейства плоскостей в целом на картинах дифракции выделялись референтные области, как показано на рис. 5.8, соответствующие семействам плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. За величину интенсивности дифракции от семейства $\{hkl\}$ принималась яркость изображения, усредненная по площади, на которой она превосходит заданный пороговый уровень, в пределах областей, соответствующих данному семейству.

Результирующие зависимости интенсивности дифракции от семейств плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$ от ε_f представлены на рис.5.9.

Из приведенных на рис. 5.9 зависимостей видно, что интенсивности дифракции от систем плоскостей $\{111\}$ и $\{220\}$ I_{111} и I_{220} имеют выраженные минимумы при $\varepsilon_f = 1.82$ и $\varepsilon_f = 1.91$, в то время как I_{200} демонстрирует

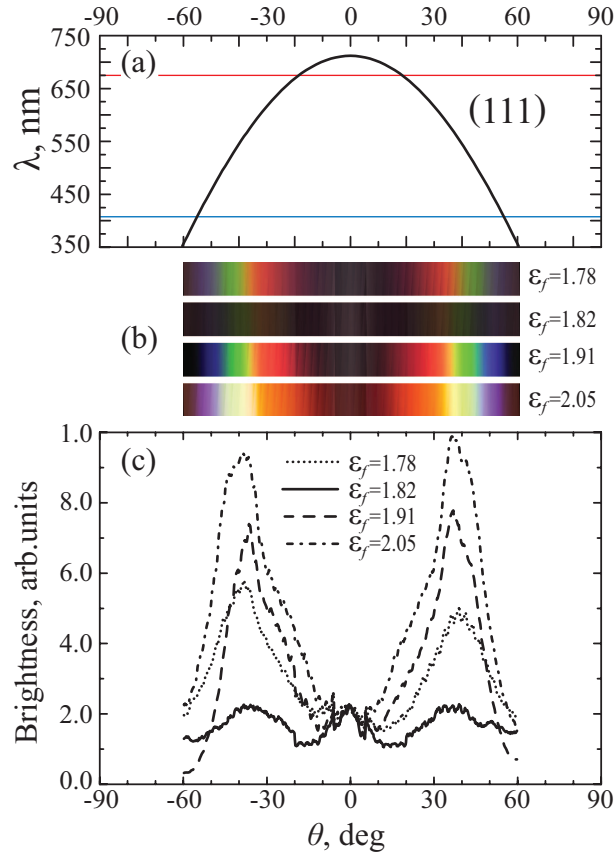


Рис. 5.7. (а) Дисперсия $\lambda_{111}(\theta)$, рассчитанная по формуле (5.14). На оси абсцисс отмечены значения угла падения света на образец θ . Горизонтальными линиями ограничена видимая область в шкале электромагнитных волн. (б) Дифракционный рефлекс, соответствующий плоскости (111) в зависимости от угла θ для объемного образца опала (размер сферических частиц 317 нм), погруженного в заполнители с величиной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_f = 1.78, 1.82, 1.91, 2.05$. (с) Угловое распределение яркости дифракционного рефлекса (111), представленного на панели (б).

монотонное поведение. Эти результаты, полученные на образце объемного синтетического опала, практически совпадают с результатами, полученными на таком же образце в экспериментах по спектроскопии пропускания, в которых значения ε_f для селективного «выключения» стоп-зон были определены как $\varepsilon_f^0 = 1.82$ для $\{111\}$ и $\varepsilon_f^0 = 1.93$ для $\{220\}$ [26].

Заметим, что в дифракционных экспериментах не наблюдалось полное пропадание рефлексов $\{111\}$ (рис. 5.9), которое предсказывает теория, развитая для упорядоченного МФК и представленная в разд. 5.1.2. Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, это неидеальность техники эксперимента: расхожимость светового пучка, которая вызывала уширение дифракционных рефлексов и наложение их друг на друга, фоновая засветка

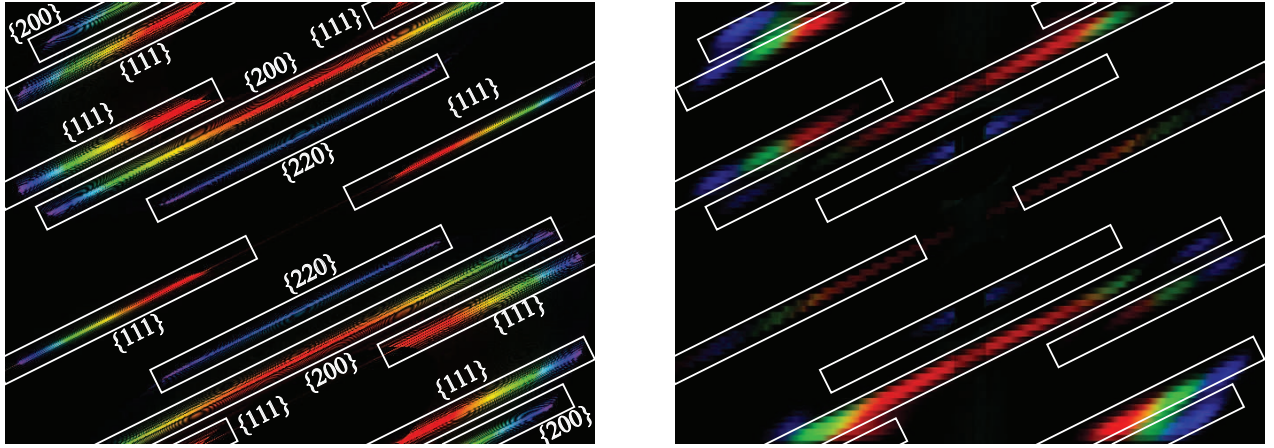


Рис. 5.8. (а) Выделенные области для оценки интегральной интенсивности рефлексов от семейств кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$ на численно рассчитанной картине дифракции от образца опала в осях (θ, Θ) . (b) Те же выделенные области на примере экспериментальной картины дифракции от пленочного образца опала (размер сфер 330 нм, $\varepsilon_f = 1.78$) в осях (θ, Θ) .

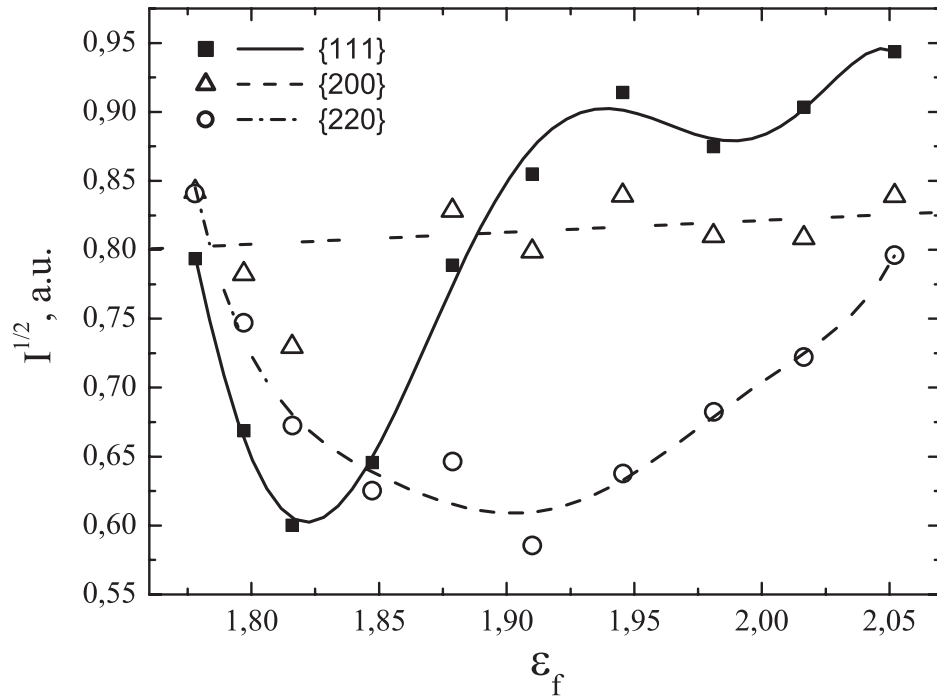


Рис. 5.9. Зависимости интенсивности дифракции от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f для семейств кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$ ГЦК структуры опала. Данные приведены для объемного образца опала с диаметром частиц α -SiO₂ 317 нм.

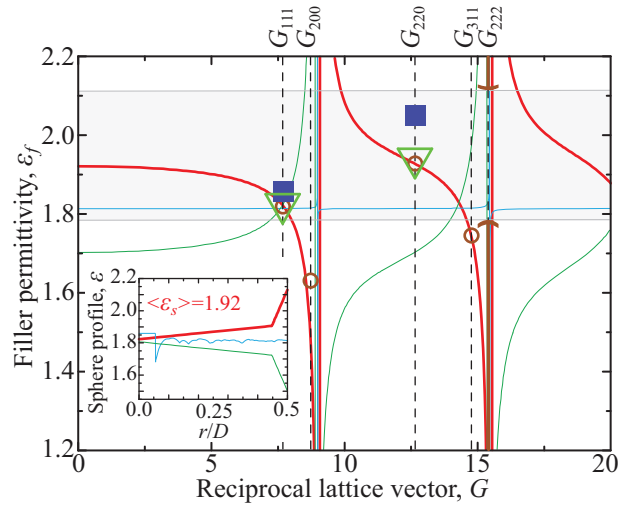


Рис. 5.10. Условия выключения стоп-зон в МФК опал-заполнитель: расчет по формуле (1.6) для трех моделей радиального профиля диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$ опаловых сфер $a\text{-SiO}_2$ (на вставке) – непрерывные кривые, эксперимент – символы. Круги значения $-\varepsilon_f^0$ для стоп-зон $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ и $\{311\}$, определенные из экспериментов по пропусканию [26]. Треугольники – значения ε_f^0 для стоп-зон $\{111\}$ и $\{220\}$, определенные в данной работе из дифракционных экспериментов на объемном образце. Квадраты – значения ε_f^0 для стоп-зон $\{111\}$ и $\{220\}$, определенные в данной работе из дифракционных экспериментов на пленочном образце. Вертикальными прямыми отмечены значения параметра $g = g_{hkl}$ для соответствующих $\{hkl\}$ систем плоскостей.

из-за рассеяния на колбе и т.п. Вторая причина связана со свойствами объекта исследования, такими как разброс в структурных и диэлектрических параметрах частиц $a\text{-SiO}_2$, образующих опалы [134] и дефекты упаковки. Это обстоятельство приводит к тому, что реальные образцы синтетических опалов не вполне соответствуют модели идеального МФК, состоящего из одинаковых частиц. Такая структура приводит к дополнительному фоновому рассеянию на квазисферических частицах $a\text{-SiO}_2$ (рассеяние Ми [138]) и к интерференции этого рассеяния с рассеянием Брэгга. В результате брэгговская полоса (111) не пропадает в спектрах пропускания опалов ни при каких значениях ε_f , демонстрируя сложное поведение, которое описывается в рамках резонанса Фано [28].

Следует отметить, что найденные из результатов дифракционных экспериментов на пленочном образце опала значения $\varepsilon_f^0(111) = 1.86$ и $\varepsilon_f^0(222) = 2,05$ достаточно хорошо согласуются со значениями, полученными для объемных образцов.

На рис. 5.10 представлены зависимости ε_f^0 от модуля вектора обратной решетки, рассчитанные по формуле (1.6) для трех моделей радиального профиля диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(r)$ опаловых сфер α -SiO₂ [25]: кусочно-линейная модель, предполагающая наличие плотного ядра и менее плотной оболочки (зеленые кривые), модель сферы, составленной из более мелких однородных сфер (синие кривые) и, наконец, кусочно-линейная модель с плотной оболочкой и более рыхлым ядром (красные кривые). Экспериментальные значения ε_f^0 для стоп-зон {111} и {220}, полученные из дифракционных экспериментов с объемным и пленочным образцами опала, отмечены соответственно треугольниками и квадратами. Найденные ранее в работе [26] из экспериментов по спектроскопии пропускания на объемных образцах значения ε_f^0 показаны кружками. Из сопоставления полученных в настоящей работе условий выключения стоп-зон с результатами расчета можно сделать вывод о том, что исследованным образцам синтетического опала, как объемному, так и пленочному, наилучшим образом отвечает модель составляющих сфер α -SiO₂ с менее плотным ядром, окруженным более плотной оболочкой. Этот вывод совпадает с выводом, сделанным в работах [25, 26] в отношении объемных образцов и результатами электронно-микроскопических исследований [25, 26].

Резюмируя результаты исследования селективного переключения дифракционных рефлексов в МФК, можно предложить следующее схематическое сопоставление двухкомпонентных и многокомпонентных ФК (рис. 5.11). В двухкомпонентных ФК наличие диэлектрического контраста, т.е. несовпадение диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f и составляющих элементов ФК ε_n (рис. 5.11a), приводит к формированию соответствующих стоп-зон вследствие брэгговской дифракции на семействах кристаллографических плоскостей (рис. 5.11f). Если ε_f совпадает с ε_n , ФК становится оптически однородной средой и, следовательно, все стоп-зоны пропадают одновременно (рис. 5.11g). В МФК (на рис. 5.11c,d,e в качестве примера схематично показан трехкомпонентный ФК) всегда имеется диэлектрический контраст и существуют стоп-зоны (рис. 5.11c,h). Тем не менее, подобрав соответствующее значение ε_f можно выключить некоторую, наперед заданную, стоп-зону подавив дифракцию от соответствующих плоскостей (рис. 5.11d,i). В то же

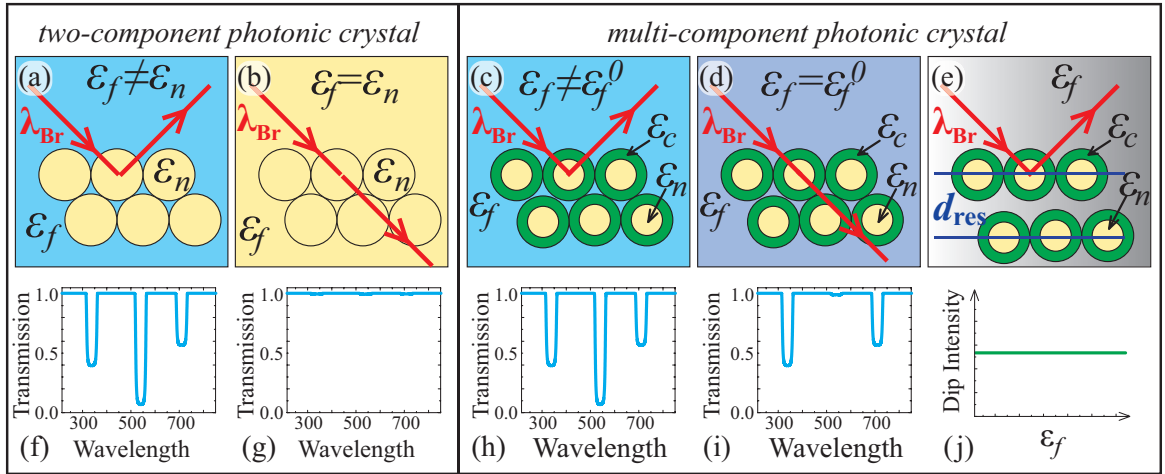


Рис. 5.11. Схематическое сопоставление двухкомпонентных и многокомпонентных (на примере трехкомпонентных) ФК. Двухкомпонентный ФК с диэлектрическим контрастом $\varepsilon_f \neq \varepsilon_n$ (a) и его спектр пропускания (f), все стоп-зоны включены. Двухкомпонентный ФК в отсутствие диэлектрического контраста $\varepsilon_f = \varepsilon_n$ (b), все стоп-зоны выключены одновременно (g). Трехкомпонентный ФК, условие выключения стоп-зоны не выполнено $\varepsilon_f \neq \varepsilon_f^0$ (c), все стоп-зоны включены (h). Трехкомпонентный ФК, условие выключения стоп-зоны выполнено $\varepsilon_f = \varepsilon_f^0$ (d), выключена одна стоп-зона (i). Трехкомпонентный ФК с резонансной стоп-зоной (e), интенсивность стоп-зоны не изменяется при изменении диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f (j).

время, при определенных геометрических параметрах ФК, могут существовать резонансные стоп-зоны, т.е. стоп-зоны, которые не могут быть выключены ни при каких значениях диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f (рис. 5.11e,j).

Основные результаты и выводы

1. Теоретически показано, что низкоконтрастные 1D и 2D МФК (как и 3D МФК) обладают квазипериодической резонансной зависимостью условий выключения фотонных (hkl) стоп-зон (дифракционных рефлексов) от длины вектора обратной решетки. Квазипериодическая зависимость определяется характером тригонометрических функций (в случае 1D структуры), функций Бесселя (2D), функции Релея-Ганса (3D).
2. Проведено сравнение результатов, полученных при помощи аналитической модели с результатами численных расчетов условий выключения

стоп-зон в трехкомпонентных фотонных кристаллов различной размерности, которое показало их хорошее взаимное соответствие в условиях малого диэлектрического контраста.

3. В дифракционных картинах, полученных на синтетических опалах, впервые однозначно интерпретированы рефлексy, отвечающие системам плоскостей $\{200\}$ и $\{220\}$.
4. Впервые экспериментально продемонстрировано селективное выключение (hkl) дифракционных рефлексов путем изменения диэлектрической проницаемости заполнителя опалов. Иммерсионные зависимости интенсивности (hkl) рефлексов описываются в рамках аналитической теории, основанной на анализе формфактора рассеяния с учетом неоднородности сферических частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, образующих опалы.

Основные результаты данной главы излагаются в работах [27, 173, 181].

Глава 6

Малоугловая рентгеновская дифракция на синтетических опалах

В данной главе представлены результаты исследования картин малоугловой рентгеновской дифракции на синтетических опалах. Эксперименты проводились в Европейском центре синхротронного излучения, Гренобль, Франция. Схема экспериментальной установки описана в разд. 2.5. Образец облучался монохроматическим пучком синхротронного рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.093$ нм. Аналогично экспериментам по оптической дифракции, образец вращался вокруг вертикальной оси, совмещенной с кристаллографическим направлением $[\bar{2}02]$, в диапазоне углов $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ с шагом $\Delta\theta = 1^\circ$. Картины малоуглового рассеяния фиксировала CCD-камера, установленная на расстоянии 731 см от образца.

В ходе эксперимента было получено большое количество картин рентгеновской дифракции для различных углов поворота ориентированного образца синтетического опала. При помощи разработанного программного обеспечения была произведена обработка дифракционных картин. Данные о взаимном расположении (hkl) дифракционных рефлексов позволили определить диаметр сфер α -SiO₂, образующих опал. Кроме того, была произведена реконструкция обратной решетки образца [58]. Было установлено, что все наблюдавшиеся узлы обратной решетки соответствуют двойникованной ГЦК структуре опала. При этом оказалось, что обратная решетка исследуемых опаловых пленок содержит цепочки частично перекрывающихся узлов, ориентированные вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$ (кристаллографическое направление $[111]$). Из литературы известно, что наличие таких цепочек может быть связано с двойникованием решетки как в обычных кристаллах [182], так и в ФК на основе синтетических опалов [183]. В результате численного моделирования рассеивающей способности (относительной интенсивности рассеяния) конечной двойникованной ГЦК структуры вдоль цепочек различных порядков удалось определить такие параметры образца, как число слоев в пленке, коэффициент корреляции упаковки P и средний размер доменов в латераль-

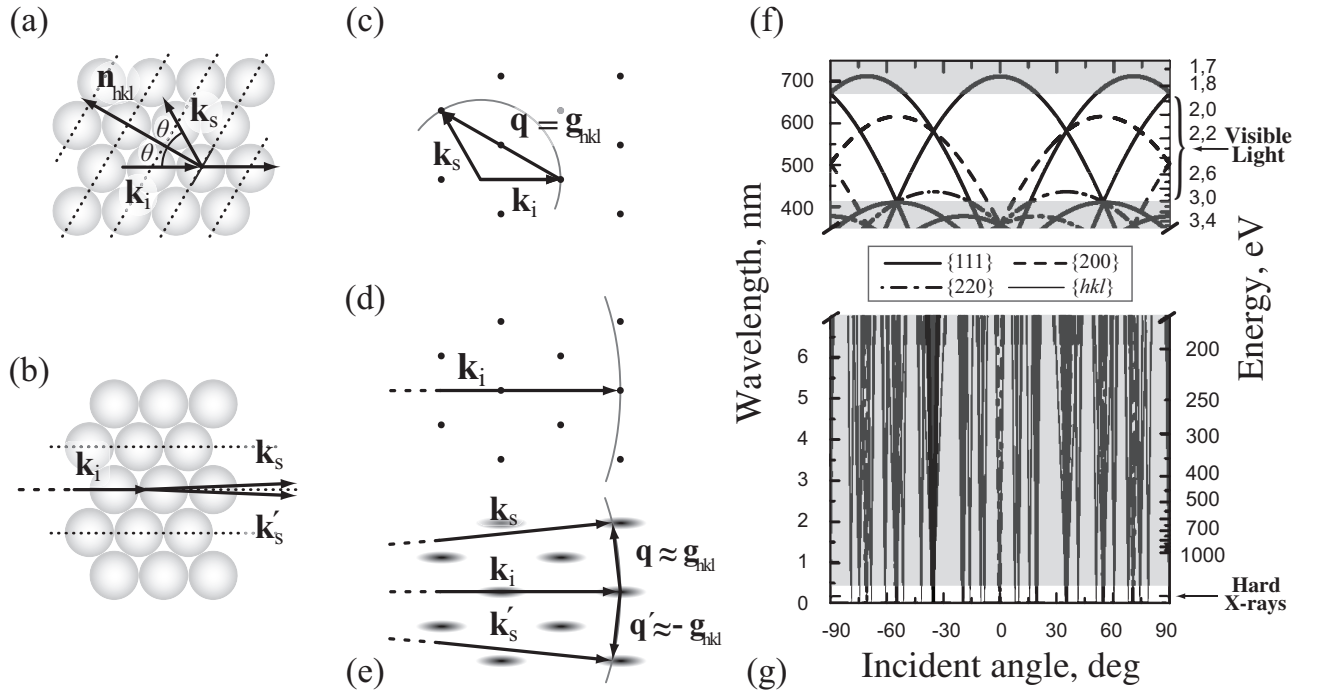


Рис. 6.1. (a) Схема, иллюстрирующая брэгговскую дифракцию света на системе (hkl) плоскостей в опалах, прямое пространство. (b) Малоугловая рентгеновская дифракция на системе (hkl) плоскостей, прямое пространство. (c) Сфера Эвальда в обратном пространстве для случая брэгговской дифракции света. (d) Условие малоугловой дифракции (построение Эвальда) для идеального бесконечного кристалла. (e) Условие малоугловой дифракции для реального кристалла с уширенными узлами обратной решетки. (f) Фотонная зонная структура опалов (диаметр сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ $D = 300$ нм) в видимом диапазоне. (g) Экстраполяция фотонной структуры опалов в рентгеновский диапазон.

ной плоскости.

Проанализируем сходства и различия дифракции видимого (рис. 6.1a,c,f) и рентгеновского (рис. 6.1b,d,e,g) излучения на опалоподобных фотонных структурах. В случае оптической дифракции на опалоподобном ФК для диаметра частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ и длины волны электромагнитного излучения в видимом диапазоне выполняется соотношение $D \sim \lambda$, поэтому длины волновых векторов падающей и рассеянных волн оказываются порядка вектора обратной решетки ФК ($|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| \sim |\mathbf{q}|$). При этом условие брэгговской дифракции света (случай упругого рассеяния) сводится к зеркальному отражению от систем кристаллографических плоскостей (рис. 6.1a,c).

В отличие от видимого излучения, для жесткого рентгена (длина волны λ составляет единицы ангстрем) выполняется соотношение $\lambda \ll D$ и, как следствие, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| \gg |\mathbf{q}|$. Таким образом, дифракция рентгеновского излу-

чения должна наблюдаться под малыми углами, в нашем случае $2\theta \sim 10^{-4}$ рад. При этом в режиме дифракции и падающий и дифрагированный лучи скользят под малыми углами вдоль системы кристаллографических плоскостей, как показано на рис. 6.1(b). В ходе эксперимента оказалось, что дифракция наблюдается даже в случае, когда луч падает строго параллельно системе плоскостей, что невозможно в случае идеальной бесконечной решетки, рис. 6.1(d). Более того, при этом наблюдаются рефлексy, соответствующие симметричным парам узлов обратной решетки, отвечающим векторам $j \cdot \mathbf{g}_{hkl}$ и $-j \cdot \mathbf{g}_{hkl}$, где j - целое число. Такой эффект не наблюдался в экспериментах по оптической дифракции. Строго говоря, это противоречит представлению о том, что брэгговская дифракция соответствует зеркальному отражению излучения от системы кристаллографических плоскостей. В разд. 6.1 показано, что наблюдаемое явление может быть объяснено уширением узлов обратной решетки, связанным с конечным размером ФК, рис. 6.1(e).

На рис. 6.1f,g приведена фотонная зонная структура для низкоконтрастного опала в видимом и рентгеновском диапазонах. Из этой схемы видно, что для образца с диаметром частиц α -SiO₂ $D = 300$ нм в видимом диапазоне электромагнитного излучения возможно наблюдение лишь дифракции света на низкоиндексных системах кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. Для того, чтобы изучать дифракцию на более высокоиндексных системах кристаллографических плоскостей, необходимо использование более коротковолнового излучения. Как видно из рис. 6.1g, дисперсионные кривые, отвечающие различным (hkl) стоп-зонам, при условии $\lambda \rightarrow 0$ сходятся в дискретном наборе углов. Отсюда можно сделать вывод, что дифракция рентгеновского излучения на ГЦК-решетке опала может наблюдаться лишь вблизи определенных углов ориентации образца θ одновременно для целых наборов $\{hkl\}$ систем плоскостей, вдоль которых распространяется зондирующий пучок. При этом все эти плоскости должны пересекаться по одной общей прямой, соответствующей направлению распространения рентгеновского пучка.

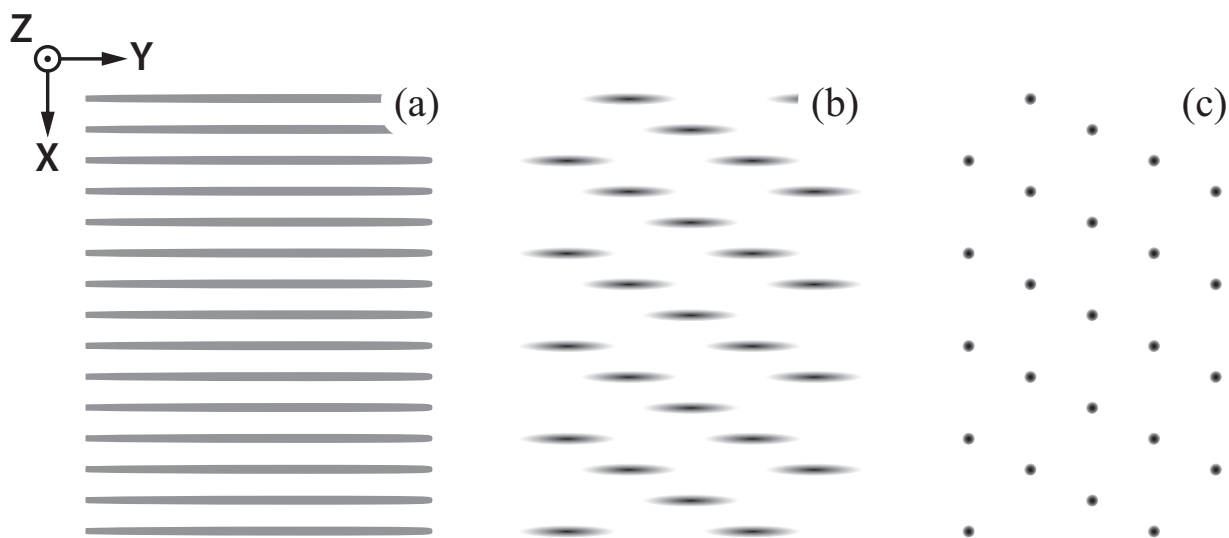


Рис. 6.2. Схематическое изображение обратной решетки монослоя сфер $a\text{-SiO}_2$ (а), пленки толщиной в несколько слоев (б), бесконечного кристалла (с). Пленка опала расположена в плоскости XZ, число слоев растет в направлении оси Y.

6.1. Условия наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах

Рентгеновская дифракция подчиняется тем же законам, что и оптическая. Однако, разница на 4 порядка в длинах волн излучения приводит к ряду существенных различий в этих явлениях. Для демонстрации этих различий рассмотрим проявление эффектов в дифракции рентгеновского излучения, определяемых толщиной пленки. Панели а-с на рис. 6.2 иллюстрируют модификацию обратной решетки опалоподобной структуры в зависимости от числа слоев опаловой пленки. В случае, когда на подложку, ориентированную в плоскости XZ, нанесен один монослой сфер $a\text{-SiO}_2$, обратная решетка состоит из «стержней», перпендикулярных плоскости XZ (панель а). В этом случае структурный фактор рассеяния $S(\mathbf{q})$ остается постоянным вдоль оси Y, и уменьшение интенсивности рассеяния с ростом q полностью определяется формфактором рассеяния $F(q)$. При увеличении толщины пленки интерференция между вкладами в рассеяние разных слоев приводит к появлению дополнительной структуры в $S(\mathbf{q})$ вдоль «стержней», которые в результате разделяются на отдельные узлы, уширенные вдоль нормали к поверхности пленки (рис. 6.2б). При дальнейшем увеличении числа слоев структуры эти

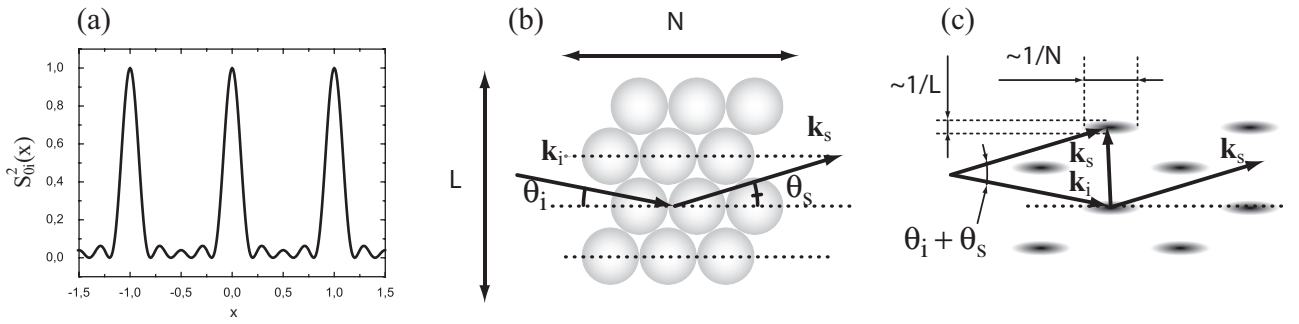


Рис. 6.3. Условия наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах. (а) Функция $S_0(x)$, определяющая структурный фактор идеального конечного кристалла. (б) Схема рассеяния рентгеновского излучения в прямом пространстве. Обозначены линейные размеры образца. (с) Величины уширения узлов обратной решетки, связанные с конечным размером образца.

узлы сужаются и в пределе для бесконечного идеального кристалла превращаются в дельта-образные пики, отвечающие узлам трехмерной ОЦК решетки, являющейся обратной по отношению к ГЦК решетке.

Оценим угловые характеристики рассеяния рентгеновского излучения ($\lambda \sim 0.1$ нм) на структуре опала с диаметром сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ $D \sim 300$ нм. Нас будут интересовать угловая полуширина рефлексов и уширение по углу падения, то есть диапазон углов падения, при которых будет наблюдаться брэгговская дифракция вблизи истинно брэгговской геометрии. Для этого заметим, что квадрат структурного фактора рассеяния на конечной идеальной трехмерно-периодической структуре (3.1) представляет собой произведение трех сомножителей вида:

$$S_{0i}^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_i} \cdot \frac{\sin^2(N_i \mathbf{q} \mathbf{a}_i / 2)}{\sin^2(\mathbf{q} \mathbf{a}_i / 2)}, \quad (6.1)$$

где $\mathbf{a}_i$ – примитивные вектора трансляции прямой решетки, N_i – число рассеивателей в направлении этих векторов.

График функции $S_{0i}^2(x)$ представлен на рис. 6.3а. Условия максимумов этой функции определяются из уравнений Лауэ (1.16), а полуширина пиков определяет уширение узлов обратной решетки, в частности:

$$\delta(\mathbf{q} \mathbf{a}_i) = \frac{2\pi}{N_i}, \quad (6.2)$$

где N_i – целое число. Рассмотрим пленочный образец опала толщиной $N_1 \equiv N \sim 20$ слоев с поперечным размером домена: $N_2 \equiv L \sim 2 \cdot 10^2$. Исходя из

рис. 6.3с, можно оценить уширение дифракционных рефлексов и уширение по углу падения:

$$\delta(\theta_i + \theta_s) \sim \frac{\lambda}{LD} \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ рад}, \quad (6.3a)$$

$$\delta\theta_i \sim \frac{1}{hN} \sim 10^{-6} \text{ рад}, \quad (6.3b)$$

где h - порядок дифракции. При этом угол Брэгга для данного соотношения длины волны и диаметра сфер $a\text{-SiO}_2$ составляет $\theta_B \sim 10^{-4}$ рад. Таким образом, в рассматриваемом случае имеет место соотношение

$$\delta(\theta_i + \theta_s) \ll \theta_B \ll \delta\theta_i. \quad (6.4)$$

Поскольку уширение по углу падения оказывается много больше брэгговского угла, то можно ожидать наблюдения дифракции даже в геометрии скользящего падения излучения на системы плоскостей $\{hkl\}$. При этом из первого соотношения (6.4) следует, что угловой размер рефлексов на картине дифракции много меньше угла Брэгга, а, следовательно, дифракционные рефлексы, отвечающие различным системам плоскостей, будут четко различимы и не будут перекрываться на картинах дифракции. Таким образом, приведенные выше рассуждения обосновывают целесообразность исследования опалоподобных структур методом малоугловой рентгеновской дифракции.

Интенсивность рассеянного излучения на периодической ГЦК структуре опалов определяется произведением квадратов структурного фактора $S(\mathbf{q})$, обусловленного периодичностью решетки и формфактора рассеяния $F(q)$, учитывающего вклад элементарной ячейки. Формфактор рассеяния в первом приближении можно описать функцией Релея-Ганса (5.1). Поскольку эта функция является быстро затухающей, в эксперименте должно наблюдаться ограниченное число дифракционных рефлексов, отвечающих относительно низким порядкам дифракции. Углы падения θ , при которых должны наблюдаться различные (hkl) дифракционные рефлексы, приведены в табл. 6.4 для подрешетки ГЦК-I. Для подрешетки ГЦК-II такая таблица будет отличаться лишь знаком угла падения θ .

Проанализируем геометрические условия наблюдения дифракции для различных систем кристаллографических плоскостей (hkl) в экспериментах по малоугловой рентгеновской дифракции. В интересующей нас геометрии

θ , deg	k_i	$g_{(hkl)}$		k_i	θ , deg
-90,00	(1,-2,1)	(-1,-1,-1) (2,0,-2) (-2,0,2) (1,-1,-3) (-3,-1,1) (-2,-2,-2) (0,-2,-4) (-4,-2,0) (-3,-3,-3) (4,0,-4) (-4,0,4) (-1,-3,-5) (3,-1,-5) (-5,-3,-1) (-5,-1,3)	(1,1,1) (2,0,-2) (-2,0,2) (3,1,-1) (-1,1,3) (2,2,2) (4,2,0) (0,2,4) (3,3,3) (4,0,-4) (-4,0,4) (5,1,-3) (5,3,1) (-3,1,5) (1,3,5) (-2,0,2) (2,0,-2) (1,1,1) (3,1,-1) (-1,1,3) (2,2,2) (4,2,0) (0,2,4) (3,3,3) (5,1,-3) (5,3,1) (-3,1,5) (1,3,5)	(-1,2,-1)	90,00
-81,95	(2,-3,2)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-2,-4,-4) (-4,-4,-2) (4,4,2) (2,4,4)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-2,-2,-4) (-4,-2,-2) (4,2,2) (2,2,4) (4,0,-4) (-4,0,4)	(-1,3,-1)	79,98
-78,58	(3,-4,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,-3,-3) (-3,-3,-1) (3,3,1) (1,3,3) (4,0,-4) (-4,0,4) (1,-3,-5) (5,3,-1) (-5,-3,1) (-1,3,5)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,-1,-3) (-3,-1,-1) (3,1,1) (1,1,3) (1,-1,-5) (5,1,-1) (-5,-1,1) (-1,1,5) (4,0,-4) (-4,0,4) (-4,-2,-4) (4,2,4)	(-1,4,-1)	74,21
-70,53	(1,-1,1)	(0,-2,-2) (-2,-2,0) (2,2,0) (0,2,2) (2,0,-2) (-2,0,2) (2,-2,-4) (-2,-4,-2) (4,2,-2) (-4,-2,2) (2,4,2) (-2,2,4) (0,-4,-4) (-4,-4,0) (4,4,0) (0,4,4) (4,0,-4) (-4,0,4)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-3,-1,-3) (3,1,3) (-1,-1,-5) (-5,-1,-1) (5,1,1) (1,1,5) (4,0,-4) (-4,0,4)	(-1,6,-1)	68,00
-64,76	5,-4,5)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-1,-5,-3) (-3,-5,-1) (3,5,1) (1,5,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-3,-1,-5) (-5,-1,-3) (5,1,3) (3,1,5)	(-1,8,-1)	64,76
-60,50	(3,-2,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,-3,-1) (1,3,1) (1,-3,-3) (3,3,-1) (-3,-3,1) (-1,3,3) (4,0,-4) (-4,0,4)			
-54,74	(2,-1,2)	(2,0,-2) (-2,0,2) (0,-4,-2) (-2,-4,0) (2,4,0) (0,4,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (2,-4,-4) (4,4,-2) (-4,-4,2) (-2,4,4)	(0,0,-2) (-2,0,0) (-2,0,0) (2,0,0) (0,0,2) (-2,0,-2) (2,0,2) (2,0,-2) (-2,0,2) (0,0,-4) (-4,0,0) (4,0,0) (0,0,4) (-2,0,-4) (2,0,-4) (-4,0,-2) (4,0,-2) (-4,0,2) (4,0,2) (-2,0,4) (2,0,4) (-4,0,-4) (4,0,4) (4,0,-4) (-4,0,4) (0,0,-6) (-6,0,0) (6,0,0) (0,0,6)	(0,1,0)	54,74
-51,06	(5,-2,5)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,-5,-1) (1,5,1) (4,0,-4) (-4,0,4) (1,-5,-3) (3,5,-1) (-3,-5,1) (-1,5,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-3,1,-5) (-5,1,-3) (5,-1,3) (3,-1,5)	1,8,1)	44,71
			(2,0,-2) (-2,0,2) (-3,1,-3) (3,-1,3) (-1,1,-5) (-5,1,-1) (5,-1,1) (1,-1,5) (4,0,-4) (-4,0,4)	(1,6,1)	41,47
-35,26	(1,0,1)	(1,-1,-1) (1,1,-1) (-1,-1,1) (-1,1,1) (0,-2,0) (0,2,0) (2,0,-2) (-2,0,2) (1,-3,-1) (1,3,-1) (-1,3,1) (-1,3,1) (2,-2,-2) (2,2,-2) (-2,-2,2) (-2,2,2) (0,-4,0) (0,4,0) (3,-1,-3) (3,1,-3) (-3,-1,3) (-3,1,3) (2,-4,-2) (2,4,-2) (-2,-4,2) (-2,4,2) (3,-3,-3) (3,3,-3) (1,-5,-1) (1,5,-1) (-1,-5,1) (-1,5,1) (-3,-3,3) (-3,3,3) (4,0,-4) (-4,0,4) (4,-2,-4) (4,2,-4) (0,-6,0) (0,6,0) (-4,-2,4) (-4,2,4)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,1,-3) (-3,1,-1) (3,-1,1) (1,-1,3) (1,1,-5) (5,-1,-1) (-5,1,1) (-1,-1,5) (4,0,-4) (-4,0,4) (-4,2,-4) (4,-2,4)	(1,4,1)	35,26
-19,47	(5,2,5)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,5,-1) (1,-5,1) (4,0,-4) (-4,0,4) (1,5,-3) (3,-5,-1) (-3,5,1) (-1,-5,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-2,2,-4) (-4,2,-2) (4,-2,2) (2,-2,4) (4,0,-4) (-4,0,4)	(1,3,1)	29,50
-15,79	(2,1,2)	(2,0,-2) (-2,0,2) (0,4,-2) (2,-4,0) (-2,4,0) (0,-4,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (2,4,-4) (4,-4,-2) (-4,4,2) (-2,-4,4)	(-1,1,-1) (1,-1,1) (2,0,-2) (-2,0,2) (1,1,-3) (3,-1,-1) (-3,1,1) (-1,-1,3) (-2,2,-2) (2,-2,2) (0,2,-4) (4,-2,0) (-4,2,0) (0,-2,4) (-3,3,-3) (3,-3,3) (4,0,-4) (-4,0,4) (3,1,-5) (-1,3,-5) (5,-1,-3) (-5,3,-1) (5,-3,1) (-5,1,3) (1,-3,5) (-3,-1,5)	(1,2,1)	19,47
-10,03	(3,2,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,3,-1) (1,-3,1) (1,3,-3) (3,-3,-1) (-3,3,1) (-1,-3,3) (4,0,-4) (-4,0,4)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-2,4,-4) (-4,4,-2) (4,-4,2) (2,-4,4)	(2,3,2)	11,42
-5,77	(5,4,5)	(2,0,-2) (-2,0,2) (4,0,-4) (-4,0,4) (-1,5,-3) (-3,5,-1) (3,-5,1) (1,-5,3)	(2,0,-2) (-2,0,2) (-1,3,-3) (-3,3,-1) (3,-3,1) (1,-3,3) (4,0,-4) (-4,0,4) (1,3,-5) (5,-3,-1) (-5,3,1) (-1,-3,5)	(3,4,3)	8,05
0,00	(1,1,1)	(0,2,-2) (2,-2,0) (-2,2,0) (0,-2,2) (2,0,-2) (-2,0,2) (2,2,-4) (4,-2,-2) (-2,4,-2) (2,-4,2) (-4,2,2) (-2,-2,4) (0,4,-4) (4,-4,0) (-4,4,0) (0,-4,4) (4,0,-4) (-4,0,4)		(1,1,1)	0,00

Рис. 6.4. Перечень дифракционных рефлексов $h^2 + k^2 + l^2 < 36$, отвечающих подрешетке ГКЦ-I, которые должны наблюдаться в экспериментах по малоугловой рентгеновской дифракции для характерных углов поворота образца θ относительно падающего луча.

(см. разд. 2.5) в базисе векторов обратной решетки волновой вектор падающей волны можно записать в виде $(x, \bar{y}, x)$, как ортогональный к оси вращения $[\bar{2}02]$. Поскольку для наблюдения дифракции рентгеновского излучения на системе плоскостей (hkl) необходимо выполнение условия скользящего падения, запишем условие ортогональности волнового вектора падающей волны и нормали к произвольной системе плоскостей:

$$(x, \bar{y}, x) \cdot (hkl) = (h + l)x - ky = 0 \quad (6.5)$$

Анализ выражения (6.5) позволяет сделать следующие выводы о некоторых (hkl) дифракционных рефлексах (рис. 6.4):

1. При любом угле падения θ будут наблюдаться плоскости с индексами $(\bar{h}0h)$, они выделены красным цветом в табл. 6.4.
2. При угле падения $\theta = 54.7^\circ$ (направление $[010]$) будут наблюдаться плоскости с индексами $(h0l)$.
3. Сумма индексов Миллера (hkl) дифракционных рефлексов, наблюдаемых при нормальном падении ($\theta = 0^\circ$, направление $[111]$), равна нулю.

6.2. Зависимость картин дифракции от угла поворота образца: высокоиндексные (hkl) стоп-зоны

Перейдем к изложению экспериментальных данных. Как уже отмечалось, дифракция рентгеновского излучения на ГЦК-решетке опала должна наблюдаться лишь при определенных углах ориентации образца θ одновременно для целых наборов $\{hkl\}$ систем плоскостей, вдоль которых распространяется зондирующий пучок. Полученные на пленке опала толщиной 44 слоя типичные картины малоугловой рентгеновской дифракции, соответствующие падению луча на образец вдоль нескольких высокосимметричных направлений, приведены на рис. 6.5а-с. Стоит еще раз подчеркнуть, что большое количество рефлексов, наблюдаемое экспериментально при фиксированном θ , обусловлено уширением узлов обратной решетки относительно тонкой опаловой пленки, как изображено на рис. 6.1е.

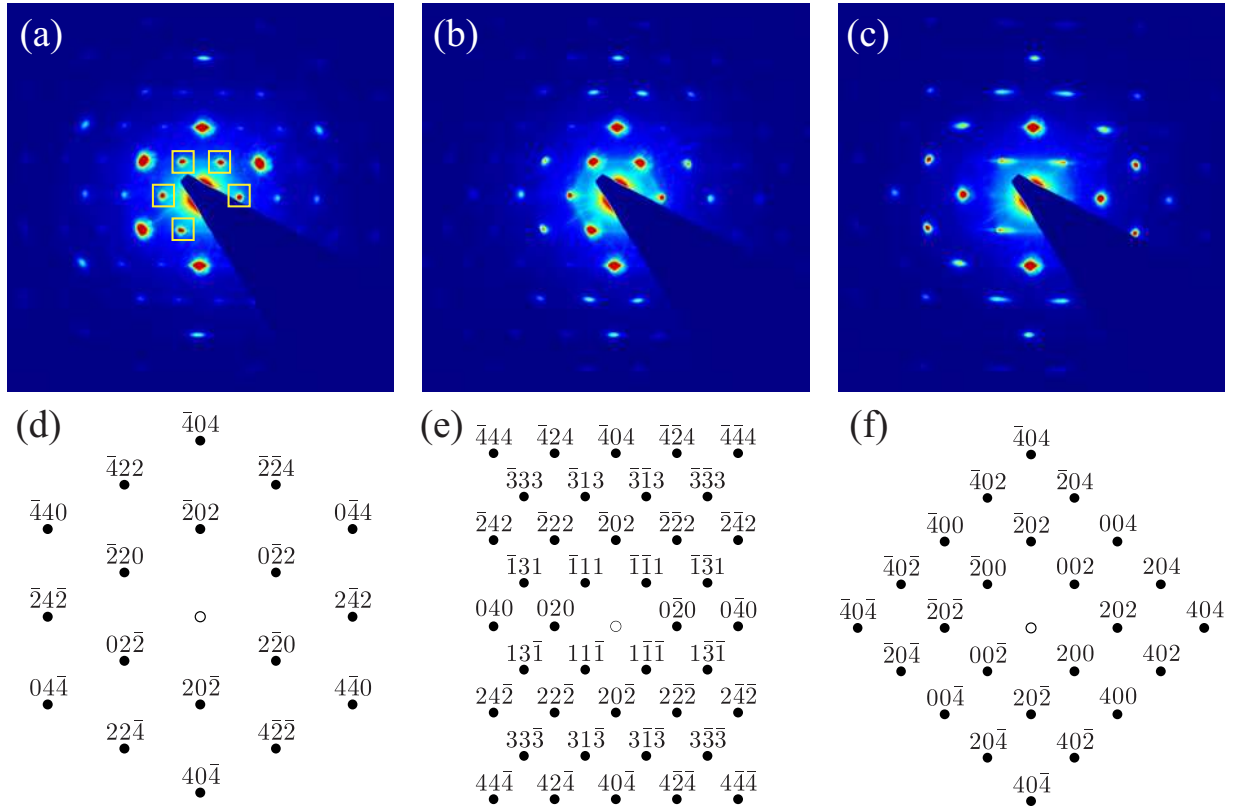


Рис. 6.5. Картины малоугловой рентгеновской дифракции на пленке опала толщиной 44 слоя при нормальном падении $\theta = 0^\circ$ (a) и при углах ориентации образца $\theta = -35.3^\circ$ (b) и $\theta = 54.7^\circ$ (c). (d-f) наборы брэгговских рефлексов ГЦК-структуры в геометриях эксперимента, соответствующих картинам (a-c). На панели (a) квадратами выделены рефлексы, дополнительные по отношению к рефлексам идеальной ГЦК-структуры.

В силу соотношения $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| \gg |\mathbf{q}|$, имеющего место в случае рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах (см. разд. 6.1), можно с хорошей точностью считать сферу Эвальда плоской. Это значит, что на каждой из экспериментальных дифракционных картин должно наблюдаться сечение обратной решетки структуры плоскостью, перпендикулярной волновому вектору падающей волны. Поэтому большинство рефлексов, наблюдаемых на картинах рентгеновской дифракции можно интерпретировать из простых кристаллографических соображений. На нижних панелях рис. 6.5d-f представлены сечения ОЦК-решетки (обратной к ГЦК-I), соответствующие картинам дифракции, представленным на верхних панелях.

Рассмотрим подробно каждую из этих дифракционных картин. Направление $\Gamma \rightarrow L$ ($[111]$, $\theta = 0$) соответствует оси симметрии C_3 в ГЦК решетке. Поскольку решетка реальных образцов обладает двойникованием, дифрак-

ционная картина обладает симметрией C_6 (рис. 6.5а), так как один ГЦК двойник переходит в другой при повороте образца вокруг оси $[111]$ на 60° . Отметим, что треугольная теневая область на дифракционной картине образована специальной пластиной (beam stop), предотвращающей попадание прямо прошедшего пучка большой интенсивности на матрицу детектора.

На рис. 6.5b представлена дифракционная картина, соответствующая рассеянию света вдоль направления $\Gamma \rightarrow K$ ($[101]$, $\theta = -35.3^\circ$) относительно подрешетки ГЦК-I. Для подрешетки ГЦК-II это направление соответствует $\Gamma \rightarrow U$ ($[141]$, $\theta = 35.3^\circ$). Симметрия направления $\Gamma \rightarrow U$ оказывается ниже, чем в случае подрешетки ГЦК-I (есть только зеркальное отражение в горизонтальной плоскости). Все дифракционные пятна удастся однозначно интерпретировать как рефлексы подрешеток ГЦК-I и ГЦК-II.

Дифракционные картины для направления $\Gamma \rightarrow X$ ($[010]$, $\theta = 54.7^\circ$) относительно ГЦК-I приведены на рис. 6.5с. Это направление характеризуется симметрией C_4 . Как и в предыдущем случае, для подрешетки ГЦК-II это направление обладает существенно более низкой симметрией, присущей всем дифракционным картинам в исследуемой геометрии (зеркальное отражение). Как было отмечено выше, для этой подрешетки должны наблюдаться рефлексы с индексами $(h0l)$.

6.3. Трехмерная реконструкция обратной решетки

При вращении образца нами были обнаружены два типа рефлексов. Рефлексы первого типа вспыхивали и погасали в узком диапазоне углов θ . Все эти рефлексы удалось интерпретировать, поставив им в соответствие (hkl) узлы обратной решетки двойникованной ГЦК-структуры (ГЦК-I + ГЦК-II), см. разд. 6.2. Рефлексы второго типа при повороте образца смещались, при этом их интенсивность существенно варьировалась, но, тем не менее, они не пропадали в относительно широком диапазоне углов θ . Такие рефлексы наблюдались, в частности, при нормальном ($\theta = 0^\circ$) падении пучка (рис. 6.5а).

С целью интерпретации всей совокупности экспериментальных данных была проведена процедура, которую принято называть реконструкцией обратной решетки [58, 59]. Напомним, что каждая из картин рентгеновской ди-

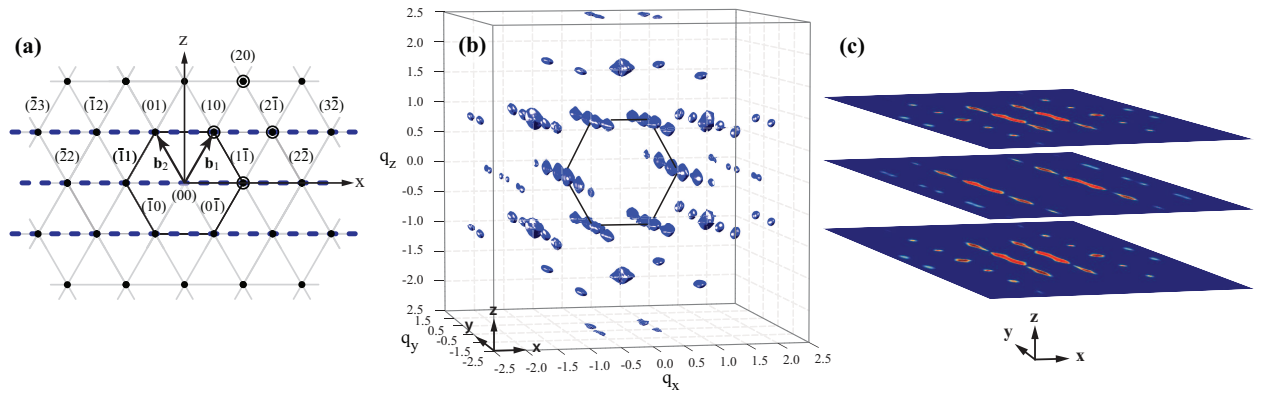


Рис. 6.6. (а) Двумерная гексагональная решетка, каждый (mn) узел которой соответствует цепочке узлов обратной решетки опала. (b) Реконструированная обратная решетка образца опала толщиной 44 слоя, состоящего из сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ с диаметром $D = 590$ нм. (с) Сечения обратной решетки опала плоскостями, обозначенными на рис (а) пунктирными линиями.

фракции представляет собой сечение обратного пространства образца плоскостью, перпендикулярной к направлению распространения зондирующего пучка (см. разд. 6.2). В результате объединения этих сечений (для всех углов поворота образца θ) была получена трехмерная функция интенсивности, представляющая собой реконструкцию обратной решетки пленочного образца опала (рис. 6.6b). Трехмерное изображение получено в результате построения поверхностей постоянной яркости (по уровню 0.1 от максимального значения).

Элементы, образующие обратную решетку, можно так же условно разделить на две группы. Во-первых, это уединенные в $\mathbf{k}$ -пространстве узлы, которые не перекрываются с соседними узлами и соответствуют «быстро погасающим» дифракционным рефлексам. Ко второй группе мы отнесли цепочки частично перекрывающихся узлов, ориентированные по направлению $\Gamma \rightarrow L$ (вдоль оси Y) и отвечающие рефлексам второго типа. Природа этих особенностей обсуждается в следующем разделе.

6.4. Определение структурных параметров пленки опала

В этом разделе нас будут интересовать описанные выше узловые цепочки, ориентированные вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$ (кристаллографическое направление $[111]$) обратной решетки опала. Для удобства идентификации различных цепочек заметим, что проекция ОЦК-решетки (обратной к ГЦК-решетке) на плоскость, перпендикулярную направлению $[111]$, представляет собой двумерную гексагональную (треугольную) решетку, рис. 6.6а. Узлы этой решетки, каждый из которых соответствует своей цепочке узлов ОЦК-решетки, удобно нумеровать парами индексов (mn) . Для любого наперед заданного узла (hkl) нетрудно вычислить индексы цепочки (mn) , которой он принадлежит [184]:

$$m = \frac{l - k}{2}, \quad n = \frac{k - h}{2}. \quad (6.6)$$

На рис. 6.6с показаны горизонтальные сечения реконструированной обратной решетки пленочного образца опала. Эти сечения содержат цепочки уширенных узлов обратной решетки. Дальнейшее изложение посвящено анализу положений и профилей интенсивности дифракционных рефлексов вдоль цепочек различных порядков, отвечающих узлам (10) , (20) , $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$ двумерной гексагональной решетки. Эти узлы выделены окружностями на рис. 6.6а. Рефлексы, отвечающие узлам, принадлежащим цепочкам более высоких порядков, имели существенно меньшую интенсивность, сравнимую с собственным шумом матрицы CCD-камеры и фоновым рассеянием прямо прошедшего пучка.

6.4.1. Определение диаметра сфер α -SiO₂ по положению (hkl) рефлексов на картинах дифракции

Проанализируем расположение узлов обратной решетки опала и определим диаметр сфер α -SiO₂, образующих опал. Для этого нам будет удобно отнести каждый (hkl) -узел обратного пространства опала к своей (mn) -цепочке узлов. Условие того, что определенный (hkl) дифракционный рефлекс принадлежит цепочке (mn) , сводится к соотношениям (6.6), при этом проекция $\mathbf{q}_{\parallel}$ вектора рассеяния $\mathbf{q}$ на плоскость (111) в базисе векторов $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$, изобра-

женных на рис. 6.6а можно записать в виде

$$\mathbf{q}_{||} = (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i)_{||} = m \cdot \mathbf{b}_1 + n \cdot \mathbf{b}_2. \quad (6.7)$$

Сами базисные вектора двумерной гексагональной решетки в плоскости XZ имеют следующие координаты:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}D}, \frac{2\pi}{D} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}D}, \frac{2\pi}{D} \right). \quad (6.8)$$

Тогда координаты произвольного узла mn в плоскости XZ выражаются как

$$m \cdot \mathbf{b}_1 + n \cdot \mathbf{b}_2 = \left((m - n) \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{3}D}, -(m + n) \cdot \frac{2\pi}{D} \right) \equiv (\eta, \xi) \quad (6.9)$$

Рассмотрим сначала случай нормального падения луча на образец ($\theta = 0$), рис. 6.5а,d. В этом случае $(\mathbf{k}_i)_{||} = 0$. Поскольку $k_s = 2\pi/\lambda$, для положения произвольного рефлекса на экране можно записать следующую пропорцию:

$$\frac{d_{||}^{mn}}{\Delta Y} = \frac{\sqrt{\eta^2 + \xi^2}}{\sqrt{2\pi/\lambda - \eta^2 - \xi^2}}, \quad (6.10)$$

где $d_{||}^{mn}$ – расстояние на матрице CCD камеры от прямо прошедшего пучка до дифракционного рефлекса, принадлежащего (mn) цепочке узлов в случае нормального падения пучка на образец. ΔY – расстояние от образца до CCD камеры, которое составило 731 см в наших экспериментах.

Для вычисления диаметра D сфер α -SiO₂ исходя из произвольного (hkl) дифракционного рефлекса, наблюдаемого при определенном угле поворота образца θ , необходимо выполнить следующие операции:

1. Определить из соотношений (6.6) индексы (mn) цепочки узлов, к которой относится исследуемый (hkl) узел обратной решетки.
2. Измерить положение d^{mn} рефлекса на картине дифракции в пикселах.
3. Перевести полученную величину в сантиметры с учетом размеров одного пиксела, см. разд. 2.5
4. С учетом угла поворота образца θ вычислить проекцию $d_{||}^{mn} = d^{mn} \cos \theta$ на плоскость, перпендикулярную падающему лучу.

5. Из выражений (6.9, 6.10) вычислить диаметр сфер D α -SiO₂.

В результате анализа положений большого числа (hkl) дифракционных рефлексов для различных геометрий эксперимента была получена величина диаметра D сфер α -SiO₂, образующих исследованный образец опала. Расчетное значение $D = 590 \pm 7$ нм на 10 нм меньше исходного диаметра шаров, из которых синтезировался образец. Эта разница может быть связан с эффектом спекания сфер в процессе синтеза пленочного образца опала [185].

6.4.2. Оценка степени упорядоченности образца по профилям распределения интенсивности вдоль цепочек узлов

Перейдем к анализу рассеивающей способности опаловой пленки вдоль (mn)-цепочек узлов. Как обсуждалось в разд. 6.1, обратная решетка одночного слоя состоит из бесконечных «стержней» (rods) (рис. 6.2a), ориентированных перпендикулярно плоскости слоя [175]. С увеличением числа слоев стержни рвутся на части, уменьшаются по длине (рис. 6.2b) и, в конце концов, превращаются в узлы обратной решетки (рис. 6.2c). Наличие протяженных остаточных стержней может быть связано как с конечным размером, так и с неупорядоченностью структуры (например, с двойникованием ГЦК-решетки).

Процедура получения экспериментальных профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов состоит в следующем. Во-первых, для всех углов ориентации образца вычислялись положения рефлексов, отвечающих цепочкам узлов. При этом учитывалось определенное ранее значение постоянной решетки образца опала (см. разд. 6.4.1). Далее, интенсивность рефлекса определялась как численный интеграл яркости дифракционной картины по квадратной области, содержащей данный рефлекс. Экспериментальные профили интенсивности вдоль узловых цепочек (10) , (20) , $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$ изображены точками на рис. 6.7e-h. Вместо угла поворота образца θ по оси абсцисс отложена координата вдоль цепочек (направление $\Gamma \rightarrow L$), пересчитанная в единицы вектора обратной решетки $g_{(111)}$.

С целью интерпретации положения максимумов этих зависимостей на рис. 6.7a-d приведен расчет произведения структурного и формфакторов рассеяния $S(\mathbf{q}) \cdot F(q)$ для двух идеальных ГЦК-решеток, отвечающих ростовым

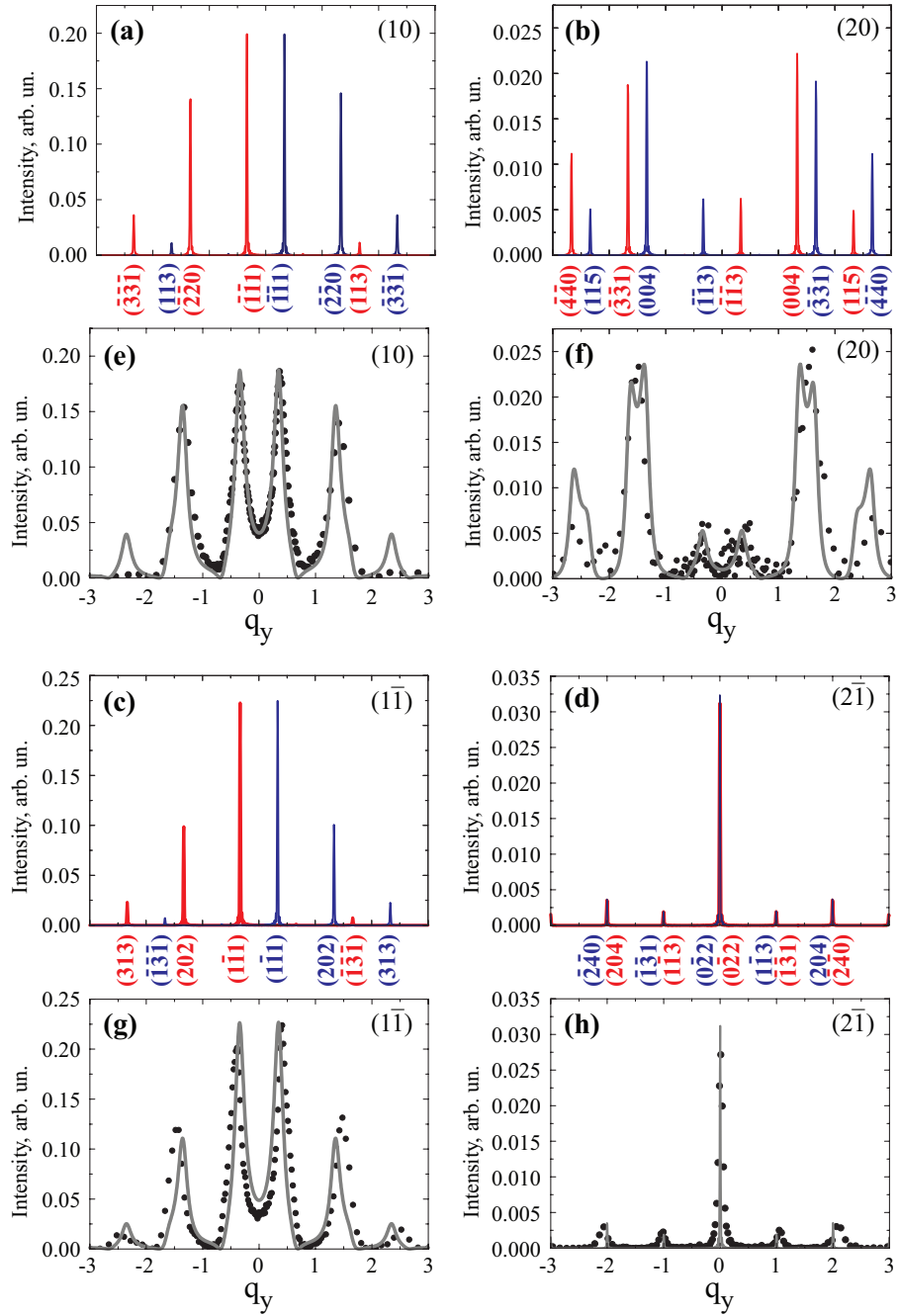


Рис. 6.7. (a-d) Расчет профилей распределения интенсивности (hkl) узлов обратной решетки вдоль цепочек (10), (20), $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$ для идеальной структуры ГЦК-I (синяя линия) и ее двойника ГЦК-II (красная линия). Цепочки обозначены в соответствии с нумерацией узлов двумерной решетки (hk) на рис. 6.6а. (e-h)) Профили распределения интенсивности вдоль цепочек узлов (10), (20), $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$: экспериментальные данные для исследованного образца опала (точки) и численный расчет (непрерывные кривые). По оси ординат отложена координата вдоль цепочек (направление $\Gamma \rightarrow L$), пересчитанная в единицы вектора обратной решетки $g_{(111)}$. Экспериментальные данные получены для образца синтетического опала с диаметром сфер $a\text{-SiO}_2$ $D = 590$ нм, состоящего из 44 слоев.

двойникам ГЦК-I и ГЦК-II. Для вычисления формфактора рассеяния использовалась модель двухкомпонентного фотонного кристалла, построенного из однородных сфер $\alpha\text{-SiO}_2$. Это обосновано тем, что контраст внутри каждой из сфер существенно меньше контраста сфера - воздух (в этих экспериментах образец не погружался в жидкость). Сравнивая верхние и нижние панели рис. 6.7 можно однозначно интерпретировать все пики, наблюдаемые в экспериментальных профилях интенсивности рассеяния образца опала вдоль цепочек узлов обратного пространства.

Перейдем к анализу уширения узлов обратной решетки, наблюдаемого в эксперименте. Следуя подходу, изложенному в [186], мы введем параметр корреляции упаковки P , который определяет вероятность того, что три идущие подряд слоя занимают различные положения А, В и С. При $P = 1$ сферические частицы упакованы в идеальную ГЦК-структуру, а при $P = 0$ имеет место ГПУ упаковка. В реальных образцах параметр корреляции упаковки ($0 \leq P \leq 1$) позволяет характеризовать степень двойникования структуры опала. Следует также иметь в виду, что сбои в трансляционной симметрии могут наблюдаться также в латеральной плоскости. В такой ситуации можно говорить о различных доменах, которые характеризуются средним числом рассеивателей L вдоль цепочек шаров $\alpha\text{-SiO}_2$, см. рис. 6.3с.

Для анализа полученных экспериментальных данных была разработана программа для расчета рассеивающей способности двойникованной ГЦК структуры конечного размера [182], см. прил. А. В процессе моделирования рассчитывались картины дифракции в геометрии эксперимента, затем процедура получения профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки в точности повторяла эту процедуру для измеренных дифракционных картин.

Параметрами расчета были толщина пленки N , средний размер домена L в латеральной плоскости, коэффициент корреляции упаковки P . Толщина пленок вычислялась в результате анализа спектров пропускания (см. разд. 2.2). В результате подбора оставшихся двух параметров структуры L и P были получены расчетные кривые распределения интенсивности профилей стержней, наиболее адекватно описывающие экспериментальные данные, см. рис. 6.7. Наилучшее соответствие было получено для числа сфер $\alpha\text{-SiO}_2$

в плоскости (111) равного 100, что соответствует среднему размеру домена в латеральной плоскости порядка 60 мкм. При этом коэффициент корреляции упаковки составил величину $P = 0.7$. Важно отметить, что для экспериментов по малоугловой рентгеновской дифракции, результаты которых приведены в данной главе, был использован образец сравнительно толстой опаловой пленки заведомо обладающий существенным двойникованием.

Основные результаты и выводы

1. Выполнено экспериментальное исследование малоугловой дифракции рентгеновского излучения на пленках синтетического опала.
2. Исследована эволюция картин малоугловой дифракции на опаловых пленках в зависимости от ориентации образца и проведена интерпретация всех наблюдаемых дифракционных рефлексов.
3. Разработано программное обеспечение для обработки полученных экспериментальных картин дифракции, для расчета теоретических картин дифракции, а так же расчета профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки.
4. Получено хорошее соответствие расчетов профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки с экспериментальными данными. Для исследованного образца определена величина параметра корреляции упаковки $P = 0.7$.
5. Проявление в реконструированной обратной решетке пленок опала цепочек перекрывающихся узлов, ориентированных вдоль направления $-L$, является следствием двух факторов: (i) Малой толщины образца (пленка 21 мкм, 44 слоя частиц $\alpha\text{-SiO}_2$), (ii) Двойникованной структуры опала.

Заключение

Сформулируем основные результаты и выводы работы.

1. Разработана новая методика проведения оптических дифракционных экспериментов, создан пакет программ для обработки экспериментальных данных. Предложен оригинальный способ представления дифракционных картин – в координатах «угол падения θ – угол наблюдения Θ ».
2. Исследованы картины дифракции белого и монохроматического света на опаловых пленках в зависимости от ориентации и толщины структур.
3. Выполнены расчеты картин дифракции света на опаловых структурах двумя методами: путем численного расчета структурного фактора и аналитическим методом на основании уравнений Лауэ. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных в осях (θ, Θ) однозначно свидетельствует о двумерном характере дифракции света на тонких (единицы слоев, образованных плотноупакованными частицами α -SiO₂) опаловых пленках.
4. Экспериментально и теоретически исследован переход от режима двумерной к режиму трехмерной дифракции при изменении толщины опаловой структуры от нескольких единиц до нескольких десятков слоев частиц α -SiO₂. В 2D случае дифракционные рефлексy в осях (θ, Θ) образуют овалы, а в 3D случае – набор параллельных прямых. В 3D случае такая картина определяется законом брэгговского зеркального отражения света от (hkl) систем плоскостей двойникованной ГЦК решетки опала.
5. В дифракционных картинах, полученных на синтетических опалах, впервые однозначно интерпретированы рефлексy, отвечающие системам плоскостей $\{200\}$ и $\{220\}$.
6. Теоретически показано, что низкоконтрастные 1D и 2D МФК (как и 3D МФК) обладают квазипериодической резонансной зависимостью усло-

вий исключения фотонных (hkl) стоп-зон (дифракционных рефлексов) от длины вектора обратной решетки. Квазипериодическая зависимость определяется характером тригонометрических функций (в случае 1D структуры), функций Бесселя (2D), функции Релея-Ганса (3D).

7. Впервые экспериментально продемонстрировано селективное исключение (hkl) дифракционных рефлексов путем изменения диэлектрической проницаемости заполнителя опалов. Иммерсионные зависимости интенсивности (hkl) рефлексов описываются в рамках аналитической теории, основанной на анализе формфактора рассеяния с учетом неоднородности сферических частиц α -SiO₂, образующих опалы.
8. Экспериментально исследовано малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на структуре опала. В картинах дифракции обнаружены и интерпретированы рефлексы, отвечающие высокoиндексным (hkl) стоп-зонам. Данные о взаимном расположении дифракционных рефлексов позволяют определить постоянную решетки кристалла.
9. В результате процедуры реконструкции обратного пространства установлено, что обратная решетка исследованной пленки опала содержит два набора уширенных (по отношению к идеальной ГЦК структуре) узлов, отвечающих решеткам ГЦК-I и ГЦК-II.

Благодарности

В заключение я хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю Михаилу Феликсовичу Лимонову за всестороннюю помощь и постоянную поддержку в течение всей диссертационной работы. Я глубоко благодарен А.А. Каплянскому за поддержку, ценные замечания и доброжелательное отношение.

Я признателен всем тем, кто составляет нашу научную группу, во-первых, своему отцу – К.Б. Самусеву, а также М.В. Рыбину, И.С. Синеву, А.В. Морозу за помощь и плодотворные дискуссии, которые во многом способствовали улучшению данной работы.

Я признателен В.Г. Голубеву, Д.А. Курдюкову, Е.Ю. Трофимовой за подготовленные специально для данной работы образцы синтетических опалов.

Я благодарен всему коллективу лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им. А.Ф. Иоффе за товарищеское отношение и всестороннюю помощь при выполнении настоящей работы.

Приложение А

Расчет структурного фактора двойникованной плотноупакованной решетки конечного размера

Опалоподобные фотонные кристаллы состоят из сфер α -SiO₂, образующих плотноупакованную структуру. Как известно, существует два типа упорядоченных кристаллических решеток, характеризующихся плотнейшей упаковкой: гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) [187]. Эти упаковки различаются взаимным расположением двумерных гексагональных слоев. Существует три различных положения этих слоев в плоскости, назовем их А, В и С. В случае ГПУ структуры слои накладываются друг на друга в последовательности ...АВАВАВА.... Для ГЦК структуры существуют две различные последовательности ...САВСАВС... (ГЦК-I) и ...СВАСВАС... (ГЦК-II), переходящие одна в другую в результате зеркального отражения кристаллической решетки относительно плоскости гексагонального слоя (например, С). В ГЦК-решетке слои А, В и С относятся к системе плоскостей (111).

В реальных (в том числе опалоподобных) структурах беспорядок приводит к возникновению ростовых двойников, т.е. к появлению последовательно чередующихся двух «зеркальных» упаковок ГЦК-I и ГЦК-II. Вероятность сбоя в последовательности слоев (смены одного двойника другим) удобно характеризовать коэффициентом корреляции упаковки P [182], равным вероятности того, что вслед за слоями АВ последует слой С, а не слой А. При $P = 0$ имеем идеальную ГПУ структуру; случай $P = 1$ соответствует идеальной ГЦК решетке, причем первая пара слоев задает тип решетки: ГЦК-I или ГЦК-II.

Для моделирования рассеяния электромагнитного излучения на реальных пленочных образцах синтетических опалов, необходимо принимать во внимание три существенных фактора:

1. наличие двойникования, характеризуемого коэффициентом корреляции упаковки P ;
2. конечную толщину пленки (от единиц до десятков слоев);

3. доменную структуру опалоподобных ФК, учитывая конечный размер доменов в латеральной плоскости (111).

В борновском приближении обе компоненты поля электромагнитной волны, рассеянной периодической структурой, можно представить в виде произведения двух комплексных величин:

$$E(\mathbf{q}) \sim H(\mathbf{q}) \sim S(\mathbf{q}) \cdot F(\mathbf{q}), \quad (\text{A.1})$$

где $S(\mathbf{q})$ – структурный фактор рассеяния, определяемый геометрическими параметрами решетки, а $F(\mathbf{q})$ – формфактор, определяющий вклад одиночной сферы в картину рассеяния. Аналитическая модель для определения формфактора рассеяния в борновском приближении подробно описана в главе 5. Точное решение задачи о рассеянии электромагнитной волны на одиночной сфере обсуждается в прил. Б.

В нашей работе при расчете структурного фактора использовалась вероятностная модель, предложенная в работе [188]. Развитие этой модели, изложенное в данном приложении, позволило получить аналитическое выражение для величины структурного фактора рассеяния конечной структуры, не содержащее знаков суммирования. Этот оригинальный подход позволил значительно ускорить компьютерные вычисления, выполнявшиеся для моделирования картин оптической и малоугловой рентгеновской дифракции.

Согласно работе [188] квадрат модуля структурного фактора рассеяния конечной двойникованной структуры имеет следующий вид:

$$|S(\mathbf{q})|^2 = |S_{||}(\mathbf{q})|^2 \sum_{l=-N+1}^{N-1} \left(1 - \frac{|l|}{N}\right) \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{R}^l} \rangle, \quad (\text{A.2})$$

Здесь величина $|S_{||}(\mathbf{q})|^2$ соответствует квадрату модуля структурного фактора двумерного гексагонального слоя, N – число таких слоев в структуре (толщина пленки), а $\Delta \mathbf{R}^l = \mathbf{R}^m - \mathbf{R}^n$, где $\mathbf{R}^m$ и $\mathbf{R}^n$ – вектора, характеризующие положения слоев с номерами m и n .

Величина $S_{||}(\mathbf{q})^2$ для одиночного слоя, содержащего $L \times L$ рассеивателей, дается выражением

$$S_{||}^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{L} \frac{\sin^2(L\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)} \cdot \frac{1}{L} \frac{\sin^2(L\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)}, \quad (\text{A.3})$$

где $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ – примитивные вектора трансляции в слое.

Рассматриваемая модель предполагает, что сдвиг l -го слоя относительно $(l-1)$ -го (операция упаковки) равен вектору трансляции $\Delta\mathbf{R}^l - \Delta\mathbf{R}^{l-1}$ и может принимать два значения: $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. В полном соответствии с данным выше определением, обозначим за P вероятность того, что операция упаковки l -го слоя – $\mathbf{r}_1$ при условии, что операция упаковки предыдущего слоя была также $\mathbf{r}_1$. Обозначим эту вероятность как $\wp(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_1)$; аналогично обозначим все возможные последовательности операций упаковки:

$$a := \wp(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_1) = P, \quad (\text{A.4a})$$

$$b := \wp(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = 1 - P, \quad (\text{A.4b})$$

$$c := \wp(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1) = 1 - P, \quad (\text{A.4c})$$

$$d := \wp(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_2) = P \quad (\text{A.4d})$$

Введя вероятностную матрицу $\mathbf{A}$, определяемую выражением

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}_1} & b \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}_2} \\ c \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}_1} & d \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}_2} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

получаем возможность переписать множитель $\langle e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}^l} \rangle$ в следующем виде:

$$\langle e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}^l} \rangle = (1 \quad 1) \mathbf{A}^l \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^T \quad (\text{A.6})$$

для положительных l и в виде

$$\langle e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{R}^l} \rangle = (1 \quad 1) \mathbf{A}^{*|l|} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^T \quad (\text{A.7})$$

для отрицательных. В выражениях (A.6), (A.7) компоненты вектора-столбца $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^T$ имеют смысл вкладов в рассеяние двух двойников ГЦК-I и ГЦК-II. Сумма элементов этого вектора должна быть равна 1.

В результате формула (A.2) для структурного фактора рассеяния преобразуется в следующую:

$$S(\mathbf{q}) = |S_{||}(\mathbf{q})|^2 (1 \quad 1) \left[\mathbf{I} + \sum_{l=1}^{N-1} \left(1 - \frac{|l|}{N} \right) [\mathbf{A}^l + \mathbf{A}^{*l}] \right] \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^T \quad (\text{A.8})$$

Нетрудно показать, что по аналогии с выражением для суммы геометрической прогрессии вычисление рядов вида $\sum_{l=1}^{M-1} \mathbf{A}^l$ и $\sum_{l=1}^{M-1} l\mathbf{A}^l$ можно проводить по формулам

$$\sum_{l=1}^{M-1} \mathbf{A}^l = (\mathbf{I} - \mathbf{A}^M) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_{l=1}^{M-1} l \cdot \mathbf{A}^l = ((M-1)\mathbf{A}^{M-1} + \mathbf{A} - M\mathbf{A}^M) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}, \quad (\text{A.10})$$

где $\mathbf{I}$ – единичная матрица. Эти выражения верны в случае существования обратной матрицы $(\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}$.

Используя выражения (A.9) и (A.10) удастся избежать суммирования по l в формуле A.8. Алгоритм, производящий вычисления по формуле (A.8) напрямую, имеет асимптотическое время работы $O(N)$. Однако, благодаря подходу, изложенному в данном приложении, удастся сократить время вычисления структурного фактора рассеяния (для каждого набора параметров задачи – $\mathbf{q}$, N , L , P) до $O(\log N)$, если для вычисления $\mathbf{A}^{M-1}$ воспользоваться дихотомическим алгоритмом возведения в степень [189]. Предложенная оптимизация сыграла существенную роль в скорости работы программ, моделирующих экспериментальные результаты данной диссертации.

Приложение Б

Рассеяние электромагнитного излучения на одионочной сфере

В данном приложении приведено решение задачи о рассеянии плоской электромагнитной волны на однородной сфере. Полученные выражения использовались при численном моделировании картин дифракции видимого света на образцах синтетических опалов в главе 4.

Б.1. Задача о рассеянии на сфере

В этом разделе приведены формулы для вычисления интенсивности рассеянной волны на сферической частице. В связи с симметрией рассеивателя, поле рассматривается в сферических координатах.

Задача о рассеянии электромагнитных волн на сфере сводится к волновому уравнению, записанному в сферических координатах [138]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + q^2 \Psi = 0, \quad (\text{Б.1})$$

решения которого ищутся в виде

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi), \quad (\text{Б.2})$$

откуда получаем независимые уравнения для R , Θ и Φ :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0, \quad (\text{Б.3a})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (\text{Б.3b})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [q^2 r^2 - n(n+1)] R = 0. \quad (\text{Б.3c})$$

Общим решением первого уравнения является линейная комбинация тригонометрических функций $\sin m\phi$, $\cos m\phi$, второго – присоединенных функций Лежандра $P_n^m(\cos \theta)$, третьего – сферических функций Бесселя $j_n(\rho) =$

$\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}J_{n+1/2}(\rho)$ и $y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}Y_{n+1/2}(\rho)$, откуда получаем общее решение волнового уравнения в сферических координатах

$$\Psi_{emn} = \cos(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(qr), \quad (\text{Б.4a})$$

$$\Psi_{omn} = \sin(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(qr), \quad (\text{Б.4b})$$

индексы e и o означают четные и нечетные решения соответственно.

Далее, перейдем к рассмотрению векторных сферических гармоник, задаваемых выражениями

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\Psi), \quad (\text{Б.5a})$$

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{\mathbf{q}}; \quad (\text{Б.5b})$$

анализ выражений для $\mathbf{M}$ и $\mathbf{N}$ показывает, что они обладают всеми свойствами компонент электромагнитного поля.

Следующим шагом будет разложение падающей плоской электромагнитной волны по сферическим гармоникам. В полярных координатах волна, поляризованная вдоль оси x выглядит как

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} \cos\theta} \hat{\mathbf{e}}_x, \quad (\text{Б.6})$$

где

$$\hat{\mathbf{e}}_x = \sin\theta \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_\phi. \quad (\text{Б.7})$$

Запишем разложение плоской падающей волны по сферическим гармоникам $\mathbf{M}_{enm}$, $\mathbf{N}_{enm}$, $\mathbf{N}_{onm}$ и $\mathbf{M}_{onm}$ [138]:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (\text{Б.8a})$$

$$\mathbf{H}_i = -\frac{\mathbf{q}}{\omega\mu} \mathbf{E}_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i\mathbf{N}_{o1n}^{(1)}). \quad (\text{Б.8b})$$

Второе выражение получается применением операции ротора к первому. Индекс ⁽¹⁾ подчеркивает тот факт, что взяты только функции с радиальной зависимостью $j_n(qr)$.

Запишем теперь граничные условия, которые понадобятся в дальнейшем для решения задачи. Если обозначить поле внутри сферы $\mathbf{H}_1$, $\mathbf{E}_1$, а $\mathbf{H}_s$, $\mathbf{E}_s$ –

поле рассеянной волны граничные условия выглядят так:

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = \mathbf{0}. \quad (\text{Б.9})$$

Мы будем рассматривать поле вне сферы, то есть рассеянное электромагнитное поле.

Вне сферы и функции Бесселя, и функции Неймана ограничены, поэтому в разложении $\Psi(r, \theta, \phi)$ в качестве линейно независимых функций возьмем сферические функции Ханкеля $h_n^{(1)}$ и $h_n^{(2)}$. Так как поле мы наблюдаем на больших расстояниях, то можно воспользоваться асимптотическими формулами для функций Ханкеля, и тогда сферические функции $h_n^{(1)}$ и $h_n^{(2)}$ могут быть описаны формулами

$$h_n^{(1)}(qr) \sim \frac{(-i)^n e^{iqr}}{iqr}, \quad (\text{Б.10a})$$

$$h_n^{(2)}(qr) \sim -\frac{i^n e^{iqr}}{iqr}. \quad (\text{Б.10b})$$

Вторая функция отвечает волне, приходящей из бесконечности, поэтому ее нужно исключить из рассмотрения и оставить только первую функцию – $h_n^{(1)}$. Для ее производной также существует асимптотическое выражение, определяемое из рекуррентных соотношений для сферических функций Бесселя. В результате получаем выражение для электромагнитного поля рассеянной волны:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_0 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_n (i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (\text{Б.11a})$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{\mathbf{q}}{\omega \mu} \mathbf{E}_0 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_n (i b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}); \quad (\text{Б.11b})$$

коэффициенты a_n, b_n определены ниже, индекс ⁽³⁾ указывает на тот факт, что в рядах использована функция Ханкеля $h_n^{(1)}$.

Для упрощения записи ряда для электромагнитного поля, введем угловые функции

$$\pi_n = \frac{P_n^l}{\sin \theta}, \quad (\text{Б.12a})$$

$$\tau_n = \frac{dP_n^l}{d\theta}. \quad (\text{Б.12b})$$

Эти функции удобны для численных расчетов, так как не расходятся и определяются из простых рекуррентных формул

$$\pi_n = \frac{2n-1}{n-1}\pi_{n-1}\cos\theta - \frac{n}{n-1}\pi_{n-2}, \quad (\text{Б.13a})$$

$$\tau_n = n\pi_n\cos\theta - (n+1)\pi_{n-1}, \quad (\text{Б.13b})$$

причем $\pi_0 = 0$, $\pi_1 = 1$ и выполняются соотношения

$$\pi_n(-\cos\theta) = (-1)^{n-1}\pi_n(\cos\theta), \quad (\text{Б.14a})$$

$$\tau_n(-\cos\theta) = (-1)^n\tau_n(\cos\theta). \quad (\text{Б.14b})$$

С помощью этих функций можно покомпонентно записать векторные гармоники для последующего решения задачи с граничными условиями. Эти выражения довольно громоздки, поэтому здесь мы их приводить не будем.

Упомянутые ранее коэффициенты a_n , b_n определяются из граничных условий на поверхности сферы ($r = a$). Записанные покомпонентно, они выглядят так:

$$E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{l\theta}, \quad (\text{Б.15a})$$

$$E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{l\phi}, \quad (\text{Б.15b})$$

$$H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{l\theta}, \quad (\text{Б.15c})$$

$$H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{l\phi}. \quad (\text{Б.15d})$$

В результате получаем четыре уравнения, которые определяют четыре неизвестных коэффициента (a_n , b_n и аналогичные коэффициенты для поля внутри сферы). В результате для коэффициентов a_n , b_n получаются следующие выражения:

$$a_n = \frac{[m^{-1}D_n(mx) + n/x]\psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[m^{-1}D_n(mx) + n/x]\xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)}, \quad (\text{Б.16})$$

$$b_n = \frac{[mD_n(mx) + n/x]\psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[mD_n(mx) + n/x]\xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)}. \quad (\text{Б.17})$$

Здесь $D_n(\rho) = \frac{d}{d\rho} \ln \psi_n(\rho)$ - логарифмическая производная функции Риккати-Бесселя ($\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$, $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$). Для D_n выполняются рекуррентные соотношения

$$D_{n-1}(\rho) = \frac{n}{\rho} - \frac{1}{D_n(\rho) + n/\rho}. \quad (\text{Б.18})$$

Для вычисления D_n нисходящую последовательность (Б.18) использовать удобно, поскольку на каждом шаге вычисления ряда уменьшается численная ошибка. Предполагая к примеру $D_{n+15} = 0$, с помощью нисходящей последовательности (Б.18) можно найти D_n с высокой точностью. В приведенных выше формулах присутствует также безразмерный параметр $x = \pi \frac{D\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$ (ε – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей сферу диаметра D , λ – длина волны в вакууме) и отношение показателей преломления $m = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}}$ (ε_s – диэлектрическая проницаемость сферы, ε_f – диэлектрическая проницаемость окружающей ее среды).

Функции Рикатти-Бесселя ψ_n и $\xi_n = \psi_n - i\chi_n$ (здесь $\chi_n = \rho y_n$) вычисляются с помощью рекуррентных соотношений

$$\psi_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho}\psi_n(\rho) - \psi_{n-1}(\rho), \quad (\text{Б.19a})$$

$$\chi_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho}\chi_n(\rho) - \chi_{n-1}(\rho). \quad (\text{Б.19b})$$

При этом используется восходящая последовательность с начальными значениями:

$$\psi_{-1}(\rho) = \cos \rho, \quad (\text{Б.20a})$$

$$\psi_0(\rho) = \sin \rho \quad (\text{Б.20b})$$

$$\chi_{-1}(\rho) = -\sin \rho, \quad (\text{Б.20c})$$

$$\chi_0(\rho) = \cos \rho. \quad (\text{Б.20d})$$

Найдем теперь наблюдаемую в эксперименте величину – относительную интенсивность электромагнитного излучения, рассеянного в заданном направлении. Для этого вспомним, что для $\rho = qr \gg n^2$ можно использовать асимптотические разложения, и в результате две перпендикулярные компоненты электрического поля запишутся в виде

$$E_{s\theta} \sim E_0 \frac{e^{iqr}}{-iqr} \cos \phi S_2(\cos \theta), \quad (\text{Б.21a})$$

$$E_{s\phi} \sim -E_0 \frac{e^{iqr}}{-iqr} \sin \phi S_1(\cos \theta), \quad (\text{Б.21b})$$

где ряды $S_1(\cos \theta)$ и $S_2(\cos \theta)$ записываются через уже найденные нами угло-

вые функции и коэффициенты

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \quad (\text{Б.22a})$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n), \quad (\text{Б.22b})$$

Эти две волны поляризованы взаимно перпендикулярно, поэтому их суперпозиция представляет собой неполяризованный свет. Тогда величину относительной интенсивности рассеянного излучения в данном направлении можно записать в виде

$$F(q) = \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{2|S_1|^2}. \quad (\text{Б.23})$$

Также можно вычислить сечение рассеяния: поток рассеянной энергии через воображаемую сферу радиуса r , который равен

$$W_s = \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (\text{Б.24})$$

Поскольку поток не зависит от поляризации волны, мы можем использовать результаты для x -поляризованной волны и получить окончательный ответ для сечения рассеяния:

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi\epsilon} \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (\text{Б.25})$$

Б.2. Индикатриса рассеяния

На рис. Б.1 приведены диаграммы направленности рассеяния в зависимости от азимутального угла Θ для различных отношений диаметра сферы к длине волны D/λ . Заметим, что эти диаграммы не зависят от другого полярного угла ϕ , так как в случае неполяризованного света индикатриса рассеяния обладает цилиндрической симметрией.

Заметим, что при больших отношениях D/λ рассеяние происходит преимущественно вперед. Кроме того, при $D \gg \lambda$ проявляются особенности – добавочные максимумы интенсивности при рассеянии назад, называемые «точками радуги» (см. рис. Б.1b). Для образцов опалов ($D = 300 \div 700$ нм),

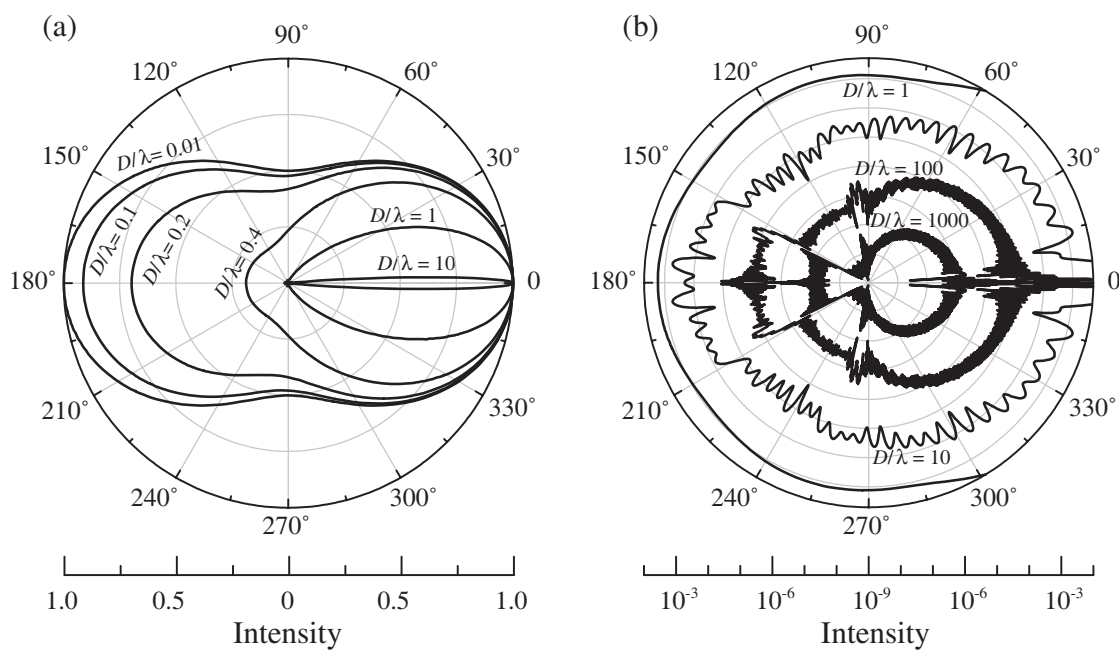


Рис. Б.1. Диаграммы рассеяния M_i для различных соотношений между диаметром сферы D и длиной волны излучения λ .

исследованных в рамках данной диссертации, соотношение $D \gg \lambda$ выполнялось лишь в экспериментах по рентгеновской дифракции. Однако поскольку в этом случае регистрировалось лишь рассеяние под малыми углами вперед, эффекты, связанные с «точками радуги» в эксперименте не проявлялись.

Литература

- [1] *Eli Yablonovitch*. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 58. — Pp. 2059–2062.
- [2] *Sajeev John*. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 58. — Pp. 2486–2489.
- [3] *Lord Rayleigh*. On the Maintenance of Vibrations by Forces of Double Frequency, and on the Propagation of Waves through a Medium endowed with a Periodic Structure // *Phil. Mag. S. 5.* — 1887. — August. — Vol. 24. — P. 145–159.
- [4] *В. П. Быков*. Спонтанное излучение в периодической структуре // *ЖЭТФ*. — 1972. — Т. 62. — С. 505–513.
- [5] *J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade*. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. — 2nd edition. — Princeton Univ. Press, 2008. — P. 304.
- [6] Photonic Crystals: Physics, Fabrication and Applications, Ed. by K. Inoue, K. Ohtaka. — Springer, 2004. — P. 348.
- [7] *K. Sakoda*. Optical Properties of Photonic Crystals. — 2nd edition. — Springer, 2004. — P. 272.
- [8] *K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, H. Föll*. Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization. — Wiley-VCH, 2004.
- [9] *C. Sibiha, T. M. Benson, M. Marciniak, T. Szoplik*. Photonic Crystals: Physics and Technology. — Springer, 2008.
- [10] *J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, A. Tchernokov*. Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices. — Springer, 2005.
- [11] *P. Markos, C. M. Soukoulis*. Wave Propagation: From Electrons to Photonic Crystals and Left-Handed Materials. — Princeton Univ. Press, 2008.
- [12] *Maksim Skorobogatiy, Jianke Yang*. Fundamentals of Photonic Crystal Guiding. — Cambridge University Press New York, NY, USA, 2009.

- [13] Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder, Ed. by M. Limonov, R. D. L. Rue. — CRC Press, Taylor and Francis, 2012.
- [14] *Eli Yablonovich*. Photonic band-gap crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 1993. — Vol. 5. — P. 2443.
- [15] *Andrey E. Miroshnichenko, Sergej Flach, Yuri S. Kivshar*. Fano resonances in nanoscale structures // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Vol. 82, no. 3. — Pp. 2257–2298.
- [16] *Cefe López*. Materials Aspects of Photonic Crystals // *Adv. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — P. 1679 – 1704.
- [17] *V. Mizeikis, S. Juodkasis, A. Marcinkevicius, S. Matsuo, H. Misawa*. Tailoring and characterization of photonic crystals // *J. Photochem. Photobiol. C*. — 2001. — Vol. 2, no. 1. — Pp. 35 – 69.
- [18] *C. López*. Three-dimensional photonic bandgap materials: semiconductors for light // *J. Opt. A*. — 2006. — Vol. 8, no. 5. — Pp. R1–R14.
- [19] *J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan*. Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature*. — 1997. — Vol. 386. — P. 143.
- [20] *M. Bertolotti*. Wave interactions in photonic band structures: an overview // *J. Opt. A*. — 2006. — Vol. 8, no. 4. — Pp. S9–S32.
- [21] *Boris Luk'yanchuk, Nikolay I. Zheludev, Stefan A. Maier, Naomi J. Halas, Peter Nordlander, Harald Giessen, Chong Tow Chong*. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials // *Nat Mater*. — 2010. — sep. — Vol. 9, no. 9. — Pp. 707–715.
- [22] *V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L. A. Samoilovich, S. M. Samoilovich, Yu. A. Vlasov*. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores - quantum confinement and photonic band gap effects // *Nuovo Cimento D*. — 1995. — Vol. 17. — Pp. 1349–1354.
- [23] *Pedro David García, Riccardo Sapienza, Cefe López*. Photonic Glasses: A Step Beyond White Paint // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 1. — Pp. 12–19.

- [24] *Pierre Barthelemy, Jacopo Bertolotti, Diederik S. Wiersma.* A Levy flight for light // *Nature*. — 2008. — Vol. 453. — Pp. 495–498.
- [25] *A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, M. Inoue, P. B. Lim, A. V. Sel'kin, G. Yushin, M. F. Limonov.* Resonant Behavior and Selective Switching of Stop Bands in Three-Dimensional Photonic Crystals with Inhomogeneous Components // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 063906.
- [26] *M. V. Rybin, A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, M. Inoue, K. B. Samusev, A. V. Sel'kin, G. Yushin, M. F. Limonov.* Selective manipulation of stop-bands in multi-component photonic crystals: opals as an example // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 205106.
- [27] *M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue, A. K. Samusev, M. J. Steel, G. Yushin, M. F. Limonov.* Bragg scattering induces Fano resonance in photonic crystals // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2010. — Vol. 8, no. 2. — Pp. 86 – 93. — Special Issue PECS 8.
- [28] *M. V. Rybin, A. B. Khanikaev, M. Inoue, K. B. Samusev, M.J. Steel, G. Yushin, M. F. Limonov.* Fano resonance between Mie and Bragg scattering in photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 023901.
- [29] *А. В. Барышев, А. В. Анкудинов, А. А. Каплянский, В. А. Кособукин, М. Ф. Лимонов, К. Б. Самусев, Д. Е. Усвят.* Оптическая характеристика синтетических опалов // *ФТТ*. — 2002. — Т. 44. — С. 1573–1581.
- [30] *А. В. Барышев, А. А. Каплянский, В. А. Кособукин, М. Ф. Лимонов, К. Б. Самусев, Д. Е. Усвят.* Дифракция света в искусственных опалах // *ФТТ*. — 2003. — Т. 45. — С. 434–445.
- [31] *A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev, D. E. Usvyat, M. F. Limonov.* Photonic band-gap structure: From spectroscopy towards visualization // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 113104.
- [32] *A. V. Baryshev, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev, D. E. Usvyat, M. F. Limonov.* Light diffraction from opal-based photonic crystals with growth-induced disorder: Experiment and theory // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 205118.

- [33] K. B. Samusev, G. Yushin, M. V. Rybin, M. F. Limonov. Structural parameters of synthetic opals: Statistical analysis of electron microscopy images // *Physics of the Solid State*. — 2008. — Vol. 50. — Pp. 1280–1286. — 10.1134/S1063783408070147.
- [34] J. F. Galisteo-López, F. García-Santamaría, D. Golmayo, B. H. Juárez, C. López, E. Palacios-Lidón. Design of photonic bands for opal-based photonic crystals // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2004. — Vol. 2. — Pp. 117–125.
- [35] Г. М. Гаджиев, В. Г. Голубев, М. В. Заморянская, Д. А. Курдюков, А. В. Медведев, J. Merz., A. Mintairov, А. Б. Певцов, А. В. Селькин, В. В. Травников, Н. В. Шаренкова. Фотонные кристаллы на основе композитов опал-GaP и опал-GaPN: получение и оптические свойства // *ФТП*. — 2003. — Т. 37, № 12. — С. 1449–1455.
- [36] D. A. Mazurenko, R. Kerst, J. I. Dijkhuis, A. V. Akimov, V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin. Ultrafast optical switching in three-dimensional photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — P. 213903.
- [37] Г. М. Гаджиев, В. Г. Голубев, Д. А. Курдюков, А. Б. Певцов, А. В. Селькин, В. В. Травников. Характеризация фотонных кристаллов на основе композитов опал-полупроводник по спектрам брэгговского отражения света // *ФТП*. — 2005. — Т. 39. — С. 1423–1429.
- [38] P. D. García, J. F. Galisteo-López, C. López. Tuning and optical study of the Γ -X and Γ -L photonic pseudogaps in opals // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 201109.
- [39] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — Pp. 3152–3155.
- [40] K. Busch, S. John. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // *Phys. Rev. E*. — 1998. — Vol. 58. — Pp. 3896–3908.
- [41] 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.* Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals // *Phys. Rev. E.* — 1997. — Vol. 55. — Pp. 7619–7625.
- [42] *H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornés, A. Mifsud.* Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 71. — Pp. 1148–1150.
- [43] *M. S. Thijssen, R. Sprik, J. E. G. J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, Ad Lagendijk, W. L. Vos.* Inhibited Light Propagation and Broadband Reflection in Photonic Air-Sphere Crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — Pp. 2730–2733.
- [44] *H. M. van Driel, W. L. Vos.* Multiple Bragg wave coupling in photonic band-gap crystals // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — Pp. 9872–9875.
- [45] *Yu. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov.* Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Vol. 61. — Pp. 5784–5793.
- [46] *S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, C. Jouanin.* Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Vol. 63. — P. 056603.
- [47] *J. F. Galisteo-López, F. López-Tejeira, S. Rubio, C. López, J. Sánchez-Dehesa.* Experimental evidence of polarization dependence in the optical response of opal-based photonic crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 82. — Pp. 4068–4070.
- [48] *J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López.* Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — P. 115109.
- [49] *K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee, K. Clays, A. Persoons, G. Shaetzen, L. Hellemans.* Optical properties and orientation of arrays of polystyrene spheres deposited using convective self-assembly // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol.

- [50] *A. В. Барышев, А. А. Каплянский, В. А. Кособукин, М. Ф. Лимонов, А. П. Скворцов.* Спектроскопия запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах // *ФТТ*. — 2004. — Т. 46. — С. 1291–1299.
- [51] *G. M. Gajiev, V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov, A. V. Medvedev, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin, V. V. Travnikov.* Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 205115.
- [52] *E. Pavarini, L. C. Andreani, C. Soci, M. Galli, F. Marabelli, D. Comoretto.* Band structure and optical properties of opal photonic crystals // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 045102.
- [53] *A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, H. Uchida, M. Inoue, M. F. Limonov.* Interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 033103.
- [54] *А. Г. Баженова, А. В. Селькин, А. Ю. Меньшикова, Н. Н. Шевченко.* Поляризационное подавление брэгговских рефлексов при отражении света от фотонных кристаллов // *ФТТ*. — 2007. — Т. 49. — С. 2010–2021.
- [55] *О. А. Кавтрева, А. В. Анкудинов, А. Г. Баженова, Ю. А. Кумзеров, М. Ф. Лимонов, К. Б. Самусев, А. В. Селькин.* Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // *ФТТ*. — 2007. — Т. 49. — С. 674.
- [56] *В. Б. Татарский.* Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. — Недра. Москва., 1965.
- [57] *Yu. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. Z. Karimov, A. A. Kaplyanskii, V. N. Bogomolov, A. V. Prokofiev.* Existence of a photonic pseudogap for visible light in synthetic opals // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 55. — Pp. R13357–R13360.
- [58] *А. А. Елисеев, Д. Ф. Горожанкин, К. С. Напольский, А. В. Петухов, Н. А. Саполетова, А. В. Васильева, Н. А. Григорьева, А. А. Мистонов, Д. В. Белов, В. Г. Бауман, К. О. Квашнина, Д. Ю. Чернышов, А. А. Босак, С. В. Григорьев.* Определение реальной

структуры искусственных и природных опалов на основе трехмерных реконструкций обратного пространства // *Письма в ЖЭТФ*. — 2009. — Vol. 90. — P. 297.

- [59] *Jan Hilhorst, Vera V. Abramova, Alexander Sinitskii, Nina A. Sapoletova, Kirill S. Napolskii, Andrey A. Eliseev, Dmytro V. Byelov, Natali A. Grigoryeva, Alexandra V. Vasilieva, Wim G. Bouwman, Kristina Kvashnina, Anatoly Snigirev, Sergey V. Grigoriev, Andrei V. Petukhov.* Double Stacking Faults in Convectively Assembled Crystals of Colloidal Spheres // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, no. 17. — Pp. 10408–10412.
- [60] *M. M. Sigalas, C. M. Soukoulis, C.-T. Chan, D. Turner.* Localization of electromagnetic waves in two-dimensional disordered systems // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 53, no. 13. — Pp. 8340–8348.
- [61] *M. A. Kaliteevski, D. M. Beggs, S. Brand, R. A. Abram, J. R. Fletcher, G. P. Swift, J. M. Chamberlain.* Propagation of electromagnetic waves through a system of randomly placed cylinders: the partial scattering wave resonance // *J. Mod. Optics*. — 2006. — Vol. 53, no. 14. — Pp. 2089–2097.
- [62] *A. F. Koenderink, W. L. Vos.* Optical properties of real photonic crystals: anomalous diffuse transmission // *J. Opt. Soc. Am. B*. — 2005. — Vol. 22. — Pp. 1075–1084.
- [63] *R. Biswas, M. M. Sigalas, G. Subramania, C. M. Soukoulis, K.-M. Ho.* Photonic band gaps of porous solids // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61. — Pp. 4549–4553.
- [64] *Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang.* Fragility of photonic band gaps in inverse-opal photonic crystals // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 1516–1519.
- [65] *M. Allard, E. H. Sargent.* Impact of polydispersity on light propagation in colloidal photonic crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 85. — P. 5887.
- [66] *J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan.* Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 127, no. 6. — Pp. 1918–1939.
- [67] *T. V. Dolgova, A. I. Maidykovski, M. G. Martemyanov, A. A. Fedyanin,*

- O. A. Aktsipetrov, G. Marowsky, V. A. Yakovlev, G. Mattei, N. Ohta, S. Nakabayashi.* Giant optical second-harmonic generation in single and coupled microcavities formed from one-dimensional photonic crystals // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2002. — Vol. 19. — P. 2129–2140.
- [68] *A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, M. Inoue.* Nonlinear diffraction and second-harmonic generation enhancement in silicon-opal photonic crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87, no. 15. — P. 151111.
- [69] *Т. В. Долгова, А. И. Майдыковский, М. Г. Мартемьянов, А. А. Федянин, О. А. Акципетров.* Гигантская третья гармоника в фотонных кристаллах и микрорезонаторах на основе пористого кремния // *Письма в ЖЭТФ.* — 2002. — Т. 75. — С. 17–21.
- [70] *N. G. R. Broderick, R. T. Bratfalean, T. M. Monro, D. J. Richardson, C. M. de Sterke.* Temperature and wavelength tuning of second-, third-, and fourth-harmonic generation in a two-dimensional hexagonally poled nonlinear crystal // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2002. — Vol. 19. — P. 2263–2272.
- [71] *Yu. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris.* On-chip natural assembly of silicon photonic band gap crystals // *Nature.* — 2001. — Vol. 414. — P. 289.
- [72] *Y. Sugimoto, N. Ikeda, N. Carlsson, K. Asakawa, N. Kawai, K. Inoue.* Fabrication and characterization of different types of two-dimensional AlGaAs photonic crystal slabs // *Journal of Applied Physics.* — 2002. — Vol. 91, no. 3. — Pp. 922–929.
- [73] *S. McNab, N. Moll, Yu. Vlasov.* Ultra-low loss photonic integrated circuit with membrane-type photonic crystal waveguides // *Opt. Express.* — 2003. — Vol. 11. — Pp. 2927–2939.
- [74] *Thomas F. Krauss, Richard M. De La Rue, Stuart Brand.* Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths // *Nature.* — 1996. — Vol. 383, no. 6602. — Pp. 699–702.
- [75] *C. C. Cheng, A. Scherer.* Fabrication of photonic band-gap crystals // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1995. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 2696–2700.

- [76] C. C. Cheng, A. Scherer, V. Arbet-Engels, E. Yablonovitch. Lithographic band gap tuning in photonic band gap crystals // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1996. — Vol. 14. — Pp. 4110–4114.
- [77] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, Jim Bur. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths // *Nature.* — 1998. — Vol. 394, no. 6690. — Pp. 251–253.
- [78] S. Noda, N. Yamamoto, H. Kobayashi, M. Okano, K. Tomoda. Optical properties of three-dimensional photonic crystals based on III–V semiconductors at infrared to near-infrared wavelengths // *Applied Physics Letters.* — 1999. — Vol. 75, no. 7. — Pp. 905–907.
- [79] S. Noda, N. Yamamoto, A. Sasaki. New Realization Method for Three-Dimensional Photonic Crystal in Optical Wavelength Region // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1996. — Vol. 35, no. Part 2, No. 7B. — Pp. L909–L912.
- [80] N. Yamamoto, S. Noda, A. Chutinan. Development of One Period of a Three-Dimensional Photonic Crystal in the 5–10 μm Wavelength Region by Wafer Fusion and Laser Beam Diffraction Pattern Observation Techniques // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1998. — Vol. 37, no. Part 2, No. 9A/B. — Pp. L1052–L1054.
- [81] S. Kawakami, T. Kawashima, T. Sato. Mechanism of shape formation of three-dimensional periodic nanostructures by bias sputtering // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 74, no. 3. — Pp. 463–465.
- [82] T. Kawashima, K. Miura, T. Sato, S. Kawakami. Self-healing effects in the fabrication process of photonic crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, no. 16. — Pp. 2613–2615.
- [83] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography // *Nature.* — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — Pp. 53–56.
- [84] D. N. Sharp, A. J. Turberfield, R. G. Denning. Holographic photonic crystals with diamond symmetry // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, no. 20. —

- [85] *Kuon Inoue, Mitsuo Wada, Kazuaki Sakoda, Akio Yamanaka, Masaki Hayashi, Joseph W. Haus.* Fabrication of Two-Dimensional Photonic Band Structure with Near-Infrared Band Gap // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 33, no. Part 2, No. 10B. — Pp. L1463–L1465.
- [86] *E. Yablonovitch, T. J. Gmitter.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Vol. 63. — Pp. 1950 – 1953.
- [87] *E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67. — Pp. 2295 – 2298.
- [88] *E. Özbay, A. Abeyta, G. Tuttle, M. Tringides, R. Biswas, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, K. M. Ho.* Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Vol. 50, no. 3. — Pp. 1945–1948.
- [89] *R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos.* Existence of a photonic band gap in two dimensions // *Appl. Phys. Lett.* — 1992. — Vol. 61. — Pp. 495–497.
- [90] *W. M. Robertson, G. Arjavalingam, R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos.* Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Mar. — Vol. 68, no. 13. — Pp. 2023–2026.
- [91] *V. M. Shalaev, A. K. Sarychev.* Electrodynamics of Metamaterials. — World Scientific, 1997.
- [92] *D. R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire.* Metamaterials and Negative Refractive Index // *Science*. — 2004. — Vol. 305, no. 5685. — Pp. 788–792.
- [93] *Costas M. Soukoulis, Stefan Linden, Martin Wegener.* Negative Refractive Index at Optical Wavelengths // *Science*. — 2007. — Vol. 315, no. 5808. — Pp. 47–49.
- [94] *T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, D. G. Deppe.* Vacuum Rabi splitting with a

- single quantum dot in a photonic crystal nanocavity // *Nature*. — 2004. — Vol. 432, no. 7014. — Pp. 200–203.
- [95] *K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atature, S. Gulde, S. Falt, E. L. Hu, A. Imamoglu*. Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system // *Nature*. — 2007. — Vol. 445, no. 7130. — Pp. 896–899.
- [96] *W. Stöber, A. Fink, E. Bohn*. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci.* — 1968. — Vol. 26. — Pp. 62–69.
- [97] *E. Trofimova, A. Aleksenskii, S. Grudinkin, I. Korkin, D. Kurdyukov, V. Golubev*. Effect of tetraethoxysilane pretreatment on synthesis of colloidal particles of amorphous silicon dioxide // *Colloid Journal*. — 2011. — Vol. 73. — Pp. 546–550.
- [98] *V.M. Masalov, K.A. Aldushin, P.V. Dolganov, G.A. Emel'chenko*. SiO₂-microspheres ordering in 2D structures // *Phys. Low-Dim. Struct.* — 2001. — no. 5-6. — Pp. 45–54.
- [99] *Diego Santamaria Razo, Luca Pallavidino, Edoardo Garrone, Francesco Geobaldo, Emiliano Descrovi, Angelica Chiodoni, Fabrizio Giorgis*. A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2008. — Vol. 10. — Pp. 1225–1229. — 10.1007/s11051-008-9373-4.
- [100] *Florencio García Santamaría*. Photonic crystals based on silica microspheres: Ph.D. thesis / Departamento de Física de Materiales. — 2003.
- [101] *J.C. Hulteen, R.P. van Duyne*. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces // *J. Vac. Sci. Technol. A*. — 1995. — Vol. 13. — P. 153.
- [102] *P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin*. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness // *Chem. Mater.* — 1999. — Vol. 11. — Pp. 2132–2140.

- [103] *Н. Д. Денискина, Д. В. Калинин, Л. К. Казанцева.* Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. — Новосибирск, Наука, 1980. — С. 184.
- [104] *Allan W. Eckert.* The world of Opals. — John Willey and Sons, 1997.
- [105] *A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, G. A. Ragoisha.* Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals // *Chemistry of Materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 9. — Pp. 2721–2726.
- [106] *V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos.* Effect of Stacking Faults on the Optical Properties of Inverted Opals // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 86. — Pp. 4811–4814.
- [107] *H. Takeda, K. Yoshino.* Photonic band schemes of opals composed of periodic arrays of cored spheres depending on thickness of outer shells // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 80. — Pp. 4495–4497.
- [108] *A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov, K. B. Samusev, D. E. Usvyat.* Bragg diffraction of light in synthetic opals // *Phys. Solid State*. — 2003. — Vol. 45. — P. 459.
- [109] *A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov, K. B. Samusev, D. E. Usvyat.* Bragg diffraction of light in high-quality synthetic opals // *Physica E*. — 2003. — Vol. 17. — Pp. 426–428.
- [110] *J. F. Galisteo-López, C. López.* High-energy optical response of artificial opals // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 035108.
- [111] *A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanski, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov, A. P. Skvortsov.* Spectroscopy of the Photonic Stop Band in Synthetic Opals // *Phys. Solid State*. — 2004. — Vol. 46. — P. 1331.
- [112] *A. V. Baryshev, M. Inoue, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. K. Samusev, A. V. Sel'kin, H. Uchida.* Optical polarization-resolved studies of photonic bandgap structure in synthetic opals // Proc. 13th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology” (St. Petersburg, Russia, 2005). — 2005. — Pp. 123–124.

- [113] *E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López.* Optical and morphological study of disorder in opals // *J. Appl. Phys.* — 2005. — Vol. 97. — P. 63502.
- [114] *I. I. Bardyshev, A. D. Mokrushin, A. A. Pribylov, E. N. Samarov, V. M. Masalov, I. A. Karpov, G. A. Emel'chenko.* Porous structure of synthetic opals // *Colloid Journal.* — 2006. — Vol. 68. — Pp. 20–25.
- [115] *M. V. Rybin, K. B. Samusev, M. F. Limonov.* High Miller-index photonic bands in synthetic opals // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2007. — Vol. 5. — Pp. 119–124.
- [116] *O. A. Kavtreva, A. V. Ankudinov, A. G. Bazhenova, Yu. A. Kumze-rov, M. F. Limonov, K. B. Samusev, A. V. Sel'kin.* Optical characterization of natural and synthetic opals by Bragg reflection spectroscopy // *Physics of the Solid State.* — 2007. — Vol. 49. — Pp. 708–714. — 10.1134/S106378340704018X.
- [117] *İ. İnanç Tarhan, George H. Watson.* Photonic Band Structure of fcc Colloidal Crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 76, no. 2. — Pp. 315–318.
- [118] *G. Pan, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher.* Optically Nonlinear Bragg Diffracting Nanosecond Optical Switches // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78. — Pp. 3860–3863.
- [119] *Hans Joachim Schöpe.* Formation of dried colloidal monolayers and multilayers under the influence of electric fields // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2003. — Vol. 15, no. 33. — P. L533.
- [120] *I. P. Dolbnya, A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker.* Coexistence of rhcp and fcc phases in hard-sphere colloidal crystals // *EPL.* — 2005. — Vol. 72, no. 6. — Pp. 962–968.
- [121] *R. P. A. Dullens, A. V. Petukhov.* Second-type disorder in colloidal crystals // *EPL.* — 2007. — Vol. 77, no. 5. — P. 58003.
- [122] *A. V. Petukhov, J. H. J. Thijssen, D. C. 't Hart, A. Imhof, A. van Blaaderen, , I. P. Dolbnya, A. Snigirev, A. Moussaïd, I. Snigireva.* Micro-radian X-ray diffraction in colloidal photonic crystals // *J. Appl. Cryst.* —

2006. — Vol. 39, no. 2. — Pp. 137–144.

- [123] *Alex G. F. De Beer, Andrei V. Petukhov.* A simple model for dynamic small-angle X-ray diffraction in colloidal crystals // *J. Appl. Cryst.* — 2007. — Vol. 40, no. 1. — Pp. 144–150.
- [124] *Gabriel Lozano, Javier E. Mazzaferri, Luis A. Dorado, Silvia Ledesma, Ricardo A. Depine, Hernán Míguez.* Angular dependence of the intensity of light beams diffracted by colloidal crystals // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2010. — Vol. 27. — Pp. 1394–1399.
- [125] *M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay.* Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces // *Langmuir.* — 1997. — Vol. 13, no. 24. — Pp. 6375–6381.
- [126] *Alexander Tikhonov, Rob D. Coalson, Sanford A. Asher.* Light diffraction from colloidal crystals with low dielectric constant modulation: Simulations using single-scattering theory // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 23. — P. 235404.
- [127] *R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin.* Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals // *Phys. Rev. E.* — 2005. — Vol. 71. — P. 16615.
- [128] *S. A. Asher, J. M. Weissman, A. Tikhonov, R. D. Coalson, R. Kesavamoorthy.* Diffraction in crystalline colloidal-array photonic crystals // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 69. — P. 066619.
- [129] *R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Shepherd, S. C. Kitson.* Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Vol. 61, no. 3. — Pp. 2929–2935.
- [130] *W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, D. A. Saville.* Electrically Guided Assembly of Planar Superlattices in Binary Colloidal Suspensions // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90, no. 12. — P. 128303.
- [131] *P. N. Pusey, W. van Meegen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity, S. M. Underwood.* Structure of crystals of hard colloidal spheres // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Dec. — Vol. 63, no. 25. — Pp. 2753–2756.
- [132] *C. Kittel.* Introduction to Solid State Physics. — 6th edition. — John Wiley

- & Sons, Inc. New York, 1986.
- [133] *A. A. Chabanov, Y. Jun, D. J. Norris.* Avoiding cracks in self-assembled photonic band-gap crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84. — Pp. 3573–3575.
 - [134] *К. Б. Самусев, Г. Н. Юшин, М. В. Рыбин, М. Ф. Лимонов.* Структурные параметры синтетических опалов: статистический анализ данных электронной микроскопии // *ФТТ.* — 2008. — Т. 50. — С. 1230.
 - [135] *Rafael C. Gonzalez, Richard E. Woods.* Digital Image Processing. — Addison-Wesley Publishing Company, 1992.
 - [136] *М. Ф. Лимонов, А. В. Барышев, М. Иноуе, А. А. Каплянский, М. В. Рыбин, К. Б. Самусев, А. В. Селькин, А. Б. Ханикаев, Г. Н. Юшин.* Многокомпонентные фотонные кристаллы: селективное управление световыми потоками и резонансные стоп-зоны // *Российские Нанотехнологии.* — 2008. — Т. 3, № 1-2. — С. 142–145.
 - [137] *А. К. Самусев, М. В. Рыбин, М. Ф. Лимонов.* Селективное переключение стоп-зон в двумерных многокомпонентных фотонных кристаллах // *ФТТ.* — 2009. — Т. 51. — С. 487.
 - [138] *C. F. Bohren, D. R. Huffman.* Absorption and scattering of light by small particles. — Wiley-VCH, 1998. — P. 544.
 - [139] *M. Born, E. Wolf.* Principles of optics. — 7th edition. — Cambridge Univ. Press, 2006.
 - [140] *J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittelman, V. L. Colvin.* Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — P. 300.
 - [141] *Yu. A. Vlasov, M. I. Kaliteevski, V. V. Nikolaev.* Different regimes of light localization in a disordered photonic crystal // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60. — P. 1555.
 - [142] *В. Г. Голубев, Д. А. Курдюков, А. Б. Певцов, А. В. Селькин, Е. Б. Шадрин, А. В. Ильинский, Р. Боейник.* Гистерезис фотонной зоны в

фотонном кристалле VO_2 при фазовом переходе полупроводник – металл // *ФТП*. — 2002. — Т. 36, № 9. — С. 1122–1127.

- [143] *M. V. Rybin, A. V. Baryshev, M. Inoue, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov, A. K. Samusev, A. V. Sel'kin.* Complex interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals: Diffraction and transmission studies // *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* — 2006. — Vol. 4. — Pp. 146–154.
- [144] *J. V. Sanders.* Colour of Precious Opal // *Nature*. — 1964. — Vol. 204. — Pp. 1151–1153.
- [145] *Ugo Fano.* Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 124. — Pp. 1866–1878.
- [146] *J. J. Hopfield, P. J. Dean, D. G. Thomas.* Interference between Intermediate States in the Optical Properties of Nitrogen-Doped Gallium Phosphide // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 158. — Pp. 748 – 755.
- [147] *F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, M. Cardona.* Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes // *Phys. Rev. B*. — 1973. — Vol. 8. — Pp. 4734 – 4745.
- [148] *B. Friedl, C. Thomsen, M. Cardona.* Determination of the superconducting gap in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — Pp. 915 – 918.
- [149] *M. F. Limonov, A. I. Rykov, S. Tajima, A. Yamanaka.* Raman Scattering Study on Fully Oxygenated YBa_2CuO_7 Single Crystals: x-y Anisotropy in the Superconductivity-Induced Effects // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80. — P. 825.
- [150] *V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen.* Tunneling into a Single Magnetic Atom: Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance // *Science*. — 1998. — Vol. 280. — P. 567.
- [151] *J. V. Sanders.* Diffraction of Light by Opals // *Acta Cryst. Sec. A*. — 1968. — Vol. 24. — P. 427.
- [152] *J. B. Jones, J. V. Sanders, E. R. Segnit.* Structure of opal // *Nature*. —

1964. — Vol. 204. — Pp. 990–991.

- [153] *P. J. Darragh, A. J. Gaskin, B. C. Terrell, J. V. Sanders.* Origin of Precious Opal // *Nature*. — 1966. — Vol. 209. — P. 13.
- [154] *В. А. Кособукин.* К теории дифракции света в фотонных кристаллах с учетом межслоевой неупорядоченности // *ФТТ*. — 2005. — Т. 47. — С. 1954.
- [155] *L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Gornitz.* Optical properties of ordered arrays of large latex particles // *Physica E*. — 2003. — Vol. 17. — P. 433.
- [156] *F. García-Santamaría, J. F. Galisteo-López, P. V. Braun, C. López.* Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 71, no. 19. — P. 195112.
- [157] *D. Rittenhouse.* Explanation of an Optical Deception // *Transactions of the American Philosophical Society*. — 1786. — Vol. 2. — Pp. 37–42.
- [158] *J. Fraunhofer* // *Denkschr. Muenchener Akad. Wiss.* — 1821. — Vol. 8. — P. 1.
- [159] *W. L. Bragg.* The Specular Reflection of X-rays // *Nature*. — 1912. — Vol. 90. — P. 410.
- [160] *J. M. Cowley.* Diffraction physics / by John M. Cowley. — North-Holland Pub. Co. ; American Elsevier, Amsterdam : New York :, 1975. — Pp. xiii, 410 p. :.
- [161] *Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — Наука, 1986.
- [162] *A. Guinier.* Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys // *Nature*. — 1938. — Vol. 142. — Pp. 569–570.
- [163] *E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, Y. Fujii.* Complete phase diagram of a charged colloidal system: A synchrotron x-ray scattering study // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Mar. — Vol. 62. — Pp. 1524–1527.
- [164] *Willem L. Vos, Mischa Megens, Carlos M. van Kats, Peter Bösecke.* X-ray

- Diffraction of Photonic Colloidal Single Crystals // *Langmuir*. — 1997. — Vol. 13, no. 23. — Pp. 6004–6008.
- [165] *Janne-Mieke Meijer, Volkert W. A. de Villeneuve, Andrei V. Petukhov*. In-Plane Stacking Disorder in Polydisperse Hard Sphere Crystals // *Langmuir*. — 2007. — Vol. 23, no. 7. — Pp. 3554–3560.
- [166] *A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, I. P. Dolbnya, E. H. A. de Hoog, K. Kassapidou, G. J. Vroege, W. Bras, H. N. W. Lekkerkerker*. High-Resolution Small-Angle X-Ray Diffraction Study of Long-Range Order in Hard-Sphere Colloidal Crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88, no. 20. — P. 208301.
- [167] *A. V. Petukhov, I. P. Dolbnya, D. G. A. L. Aarts, G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker*. Bragg Rods and Multiple X-Ray Scattering in Random-Stacking Colloidal Crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90, no. 2. — P. 028304.
- [168] *Kirill S. Napolskii, Nina A. Sapoletova, Dmitriy F. Gorozhankin, Andrey A. Eliseev, Dmitry Yu. Chernyshov, Dmytro V. Byelov, Natalia A. Grigoryeva, Alexander A. Mistonov, Wim G. Bouwman, Kristina O. Kvashnina, Alexey V. Lukashin, Anatoly A. Snigirev, Alexandra V. Vassilieva, Sergey V. Grigoriev, Andrei V. Petukhov*. Fabrication of Artificial Opals by Electric-Field-Assisted Vertical Deposition // *Langmuir*. — 2010. — Vol. 26, no. 4. — Pp. 2346–2351.
- [169] *P. J. Darragh, J. L. Perdrix*. Notes on Synthetic Precious Opal // *Jour. Gemm.* — 1975. — Vol. 14. — P. 215.
- [170] *D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven*. Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work? // *Adv. Mater.* — 2004. — Vol. 16. — Pp. 1393–1399.
- [171] *А.К. Самусев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев*. Двумерная дифракция света на тонких опаловых пленках // *ФТТ*. — 2011. — Т. 53. — С. 993–998.
- [172] *A. K. Samusev, K. B. Samusev, M. V. Rybin, M. F. Limonov, E. Yu. Trofimova, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev*. Two-Dimensional Light Diffraction

- tion from Thin Opal Films // *Phys. Solid State*. — 2011. — Vol. 53. — Pp. 1056–1061.
- [173] *A. K. Самусев, К. Б. Самусев, И. С. Синева, М. В. Рыбин, М. Ф. Лимонов.* Селективное управление световыми пучками в дифракционных экспериментах на синтетических опалах // *ФТТ*. — 2011. — Т. 53. — С. 1343–1352.
- [174] *J. M. Ziman.* Models of disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems. — Cambridge Univ. Press, 1979. — P. 538.
- [175] *A. Guinier.* X-Ray Diffraction. In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. — W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1963. — P. 388.
- [176] *Д. Джадд, Г. Вышецки.* Цвет в науке и технике. — Москва, Мир, 1978. — P. 592.
- [177] *S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos.* Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis // *Opt. Express*. — 2001. — Vol. 8. — P. 173.
- [178] *М. В. Рыбин, К. Б. Самусев, М. Ф. Лимонов.* Экспериментальное исследование фотонной зонной структуры синтетических опалов в условиях низкого диэлектрического контраста // *ФТТ*. — 2007. — Т. 49. — С. 2174.
- [179] *В. Н. Богомолов, Л. М. Сорокин, Д. А. Курдюков, Т. М. Павлова, Дж. Хатчисон.* Сравнительное изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии трехмерной решетки из нанокластеров теллура, полученной различными способами в опаловой матрице // *ФТТ*. — 1997. — Т. 39. — С. 2090–2095.
- [180] *В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский.* Изменение интенсивности дифракции рентгеновских лучей под малыми углами при контрастировании полимеров // *ФТТ*. — 1965. — Vol. 7. — Pp. 441–445.
- [181] *A. K. Samusev, K. B. Samusev, M. V. Rybin, M. F. Limonov.* Peculiarities of the band structure of multi-component photonic crystals with different dimensions // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2010. — Vol. 22, no. 11. —

P. 115401.

- [182] *A. J. C. Wilson*. The probability distribution of X-ray intensities // *Acta Crystallographica*. — 1949. — Oct. — Vol. 2, no. 5. — Pp. 318–321.
- [183] *A. Eliseev, D. Gorozhankin, K. Napolskii, A. Petukhov, N. Sapoletova, A. Vasilieva, N. Grigoryeva, A. Mistonov, D. Byelov, W. Bouwman, K. Kvashnina, D. Chernyshov, A. Bosak, S. Grigoriev*. Determination of the real structure of artificial and natural opals on the basis of three-dimensional reconstructions of reciprocal space // *JETP Letters*. — 2009. — Vol. 90. — Pp. 272–277. — 10.1134/S0021364009160103.
- [184] International Tables for Crystallography. — 2006. — Vol. A, ch. 7.1 – Space group 229.
- [185] *Tao Wang, Joseph L. Keddie*. Design and fabrication of colloidal polymer nanocomposites // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2009. — Vol. 147-148. — Pp. 319–332.
- [186] *A. J. C. Wilson*. X-ray Optics. — Methuen & Co. Ltd., London, 1949.
- [187] *C. Kittel*. Introduction to solid state physics. 7th ed. — John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1996.
- [188] *Werner Loose, Bruce J. Ackerson*. Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101, no. 9. — P. 7211.
- [189] *Никлаус Бурт*. Алгоритмы и структуры данных. — Москва, Мир, 1989.