

УДК 535.44:538.975

A. A. МИГУНОВА, A. A. АРХИПОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВ

Синтезированы образцы массивных блочных и пленочных монокристаллических опалов. Структура полученных фотонных кристаллов исследована методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Показано существование фотонной запрещенной зоны у пленочных опалов.

Введение

Фотоника является одним из перспективных и бурно развивающихся направлений на базе сразу нескольких областей научно-практических знаний – коллоидной химии, электрохимии, оптики и кристаллографии. Объектом исследований фотоники стали наноматериалы с регулярной структурой, рассматриваемой как дифракционная решетка для световых волн оптического и ближнего ИК-диапазона. Такие материалы получили специальное название – фотонные кристаллы (ФК). Вследствие брэгговской дифракции фотонные кристаллы не пропускают свет с длинами волн, сравнимыми с периодом их структур, при этом оставаясь прозрачными во всем остальном электромагнитном спектре. Для объяснения этого явления в 1987 г. Эли Яблонович ввел понятие фотонных запрещенных зон [1]. Отсюда по аналогии с электронными материалами, можно говорить об организации управления световыми потоками фотонными проводниками, диэлектриками и полупроводниками, влияя на положение и ширину запрещенной зоны (зонная инженерия). Прикладной интерес к ФК обусловлен возможностью изготовления на их основе новых типов волноводов, оптических транзисторов, переключателей, фильтров, мультиплексоров, построения лазеров нового типа, высокоэффективных светодиодов, оптических компьютеров, хранения и передачи информации на основе фотоники.

В природе фотонные кристаллы встречаются редко. В качестве самого распространенного примера в этом случае всегда называют благородный опал. Радужная игра света в нем получила особое название – иризация. Наблюдается она благодаря структуре опала, представляющей собой оптическую дифракционную решетку. Эта решетка формируется из сфер SiO_4 диаметром от 100 до 900 нм. Кремнезем внутри наносфер аморфный, но сами сферы образуют в пространстве

плотнейшие кубическую гранецентрированную или гексагональную упаковки. Распространение излучений в таких решетках определяется условием максимума интерференции и зависит от угла между направлением волнового вектора и осями дифракционной решетки [2]. Другой оптический эффект в опалах, название которого происходит от названия самих материалов, – опалесценция. Этот особый тип рассеяния света присущ опалам вследствие того, что они представляют собой коллоидные кристаллы.

Благородный опал был синтезирован задолго до того, как появилась концепция фотонных кристаллов [3,4] и использовался в ювелирных изделиях. При получении массивных образцов искусственного опала возникает мозаичность материала. Образец состоит из отдельных блоков правильных структур (дифракционных решеток). Они расположены относительно друг друга под разными углами. Однако при формировании опаловых пленок на различных подложках (пластины кремния, стекла и др.) возможно получение монокристаллических структур [2].

1 Формирование объемных поликристаллических образцов опала

Для синтеза опала использовался метод Штебера [3,4] на основе химической поликонденсации наносфер SiO_4 с последующей естественной седimentацией золей и самоорганизацией коллоидного кристалла.

На первом этапе получены золи кремнезема, состоящие из сферических частиц SiO_4 одинакового размера путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (или эфира ортокремниевой кислоты) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в водно-спиртовых растворах. В реакционной системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ этиловый спирт²⁵ играет роль дисперсионной³⁴ среды-растворителя. Раствор аммиака выступал в качестве стабилизатора и регулиро-

вал pH смеси. Опаловые золи относятся к грубодисперсным коллоидам с дисперсностью $D = 3/\gamma$, $\gamma = 10^7 \text{ м}^{-1}$ (γ – радиус наносфер) и удельной поверхностью $S = D/\gamma = 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Примерно через полчаса завершается созревание частиц и они достигают своих окончательных размеров. В наших экспериментах были получены опаловые структуры из SiO_2 -наносфер диаметром $d \approx 230 - 400 \text{ нм}$.

На втором этапе отстаиванием супензий кремнезема получены осадки монодисперсных частиц. Супензия расслаивается с довольно четкой границей на осветленную зону вверху и белую супензию аморфного диоксида кремния внизу, представляющую собой зону свободного осаждения, переходящую в зону стесненного осаждения. Из последней на дно сосуда происходит укладка созревших наносфер SiO_2 . Ярко иризирующий подвижный осадок представляет собой коллоидный фотонный кристалл. Осаджение кремнезоля возможно в емкостях любой формы и происходит от 10 до 45 суток в зависимости от желаемой толщины материала. Седиментацией концентрированных золей 25–30 об. % в течение месяца можно вырастить коллоидный кристалл толщиной 1 см. При этом объемные образцы опалового материала являются поликристаллическими и имеют доменную структуру с раз-

личной ориентацией блоков, построенных из SiO_2 -наносфер.

Мы провели количественную оценку сил, действующих на каждую наносферу диаметром d (нм) в супензии. Частица испытывает действие трех сил, направленных по вертикали (рис. 1):

$$\text{Сила тяжести } F_g = \frac{1}{6} \pi \rho_{\text{SiO}_2} g d^3,$$

$$\text{Сила Архимеда } F_A = \frac{1}{6} \pi \rho_c g d^3,$$

Сила сопротивления среды $F_C = 3\mu Vd$, где V – скорость равномерного оседания наносфер:

$$V = \frac{(\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_c)gd^2}{18\mu},$$

μ – динамическая вязкость супензии, ρ – плотность супензии, ρ_{SiO_2} – плотность наносфер. Расчетные значения для $\mu = 1.1 \times 10^{-3}$ (Па · с), $\rho = 892 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2200 \text{ кг}/\text{м}^3$, остальные данные приведены в таблице 1.

При самоукладке в коллоидный кристалл на дне супензии между наносферами начинает проявляться сила молекулярного притяжения масс

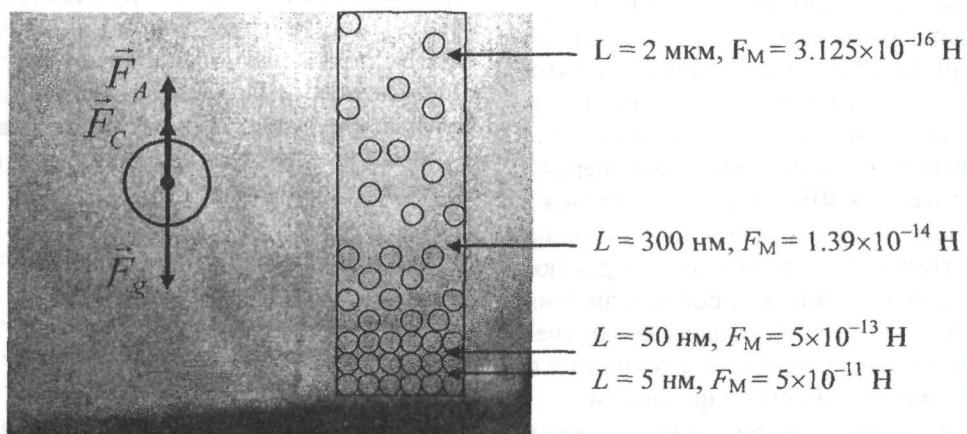
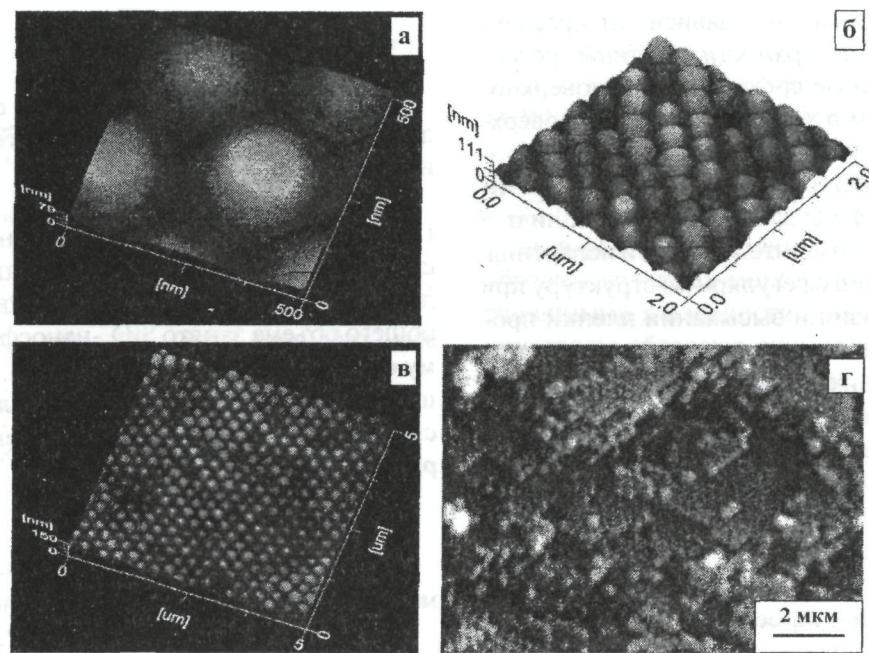


Рис. 1. Схематическое изображение сил, действующих на наносферы кремнезема

Таблица 1. Величины вертикальных сил, действующих на монодисперсные наносферы и скорость их оседания в супензии

d наносфер, нм	F_g , Н	F_A , Н	F_C , Н	V , мм/сутки
150	3.81385×10^{-17}	1.54634×10^{-17}	2.26749×10^{-17}	1.4
300	3.05108×10^{-16}	1.23707×10^{-16}	1.81399×10^{-16}	5.0
600	24.4086×10^{-16}	9.8966×10^{-16}	14.5119×10^{-16}	20.2



а-в – АСМ различного масштаба, г – СЭМ фотография

Рис. 2. Структура скола массивного образца опала, плоскость (111)

или сила сцепления частиц, определяющая прочность коагуляционного контакта:

$$F_m = \frac{Ad}{24L^2},$$

где A – постоянная Гамакера $= 1.0 \times 10^{-19}$ Дж, L – расстояние между частицами. На рис. 1 приведены рассчитанные значения модуля этой силы, действующей между наносферами диаметром 300 нм. При этом если все наносферы монодисперсны, то происходит их самоукладка по типу кубической гранецентрированной упаковки [2,5].

Диаметр наносфер контролировался после их осаждения и высушивания опаловых образцов с помощью сканирующей электронной (СЭМ, микроскоп Jeol Superprobe 733) и атомно-силовой микроскопии (АСМ, установка JSPM-5200). На рисунке 2 приведены изображения поверхности массивного опалового образца. Ступени на сколе лежат в кристаллографической плоскости (111).

2 Монокристаллические пленки опала

Было получено 15 пленок опала на стекле. Для приготовления использовались суспензии частиц с диаметром $d = 240\text{--}280$ нм весовой концентрации 0.8–1 %. Толщины образцов контролировались изменением скорости испарения суспензии. Выращивание одной пленки происходи-

ло за 4–5 дней. В отличие от объемных опалов, которым присущее мозаичное строение вследствие взаимной угловой разориентации упаковок (поликристаллическость), для пленочного материала возможен рост монокристаллических образцов.

Использовался метод плавного перемещения мениска по площади подложки, вертикально или наклонно погруженной в сосуд с большим объемом суспензии, при её испарении, когда самосборка наносфер в стесненных условиях осуществляется за счет сил поверхностного натяжения и капиллярного сжатия [2]. Для равномерного роста пленки необходимо либо понижение уровня суспензии, либо медленное извлечение подложки из раствора.

Рост пленки начинается при концентрировании суспензии и предварительном упорядочении наносфер SiO_2 в верхней части угла мениска суспензии, смачивающей подложку. Здесь наносферы соприкасаются друг с другом ионными атмосферами, окружающими каждую из них и по нашим оценкам имеющие толщину 30 нм. Выше этой зоны сухая пленка представлена конденсированными частицами.

Упорядочение частиц при формировании пленки происходит под влиянием испарения жидкости, перепада давления под вогнутой поверхностью мениска по сравнению с плоской

поверхностью супензии и зависит от краевого угла смачивания θ поверхности пластины супензии. Дисперсионные среды с малым поверхностным натяжением σ хорошо смачивают поверхность (спирт в супензии). Можно использовать различные жидкости и их смеси (вода, этиловый спирт и др.) для желаемой коррекции σ , а следовательно угла θ и интенсивности испарения. Самоукладка частиц в регулярную структуру при испарении супензии и высыхании пленки происходит с участием капиллярных стягивающих сил F в образующихся жидкостных перемычках между наносферами. При этом F увеличивается от $\pi r_0 \sigma$ до $2\pi r \sigma$. Так, при $d = 270$ нм в водной ($\sigma = 22.1 \times 10^3$ Дж/м²) супензии $F = 0.019$ Н, а в спиртовой ($\sigma = 71.95 \times 10^3$ Дж/м²) $F = 0.061$ Н, т. е. стягивающие силы в последнем случае больше.

По результатам микроскопического исследования структуры опаловых пленок можно сделать заключение об отсутствии блочного строения экспериментальных образцов (рис. 3).

3 Исследование оптических спектров ФК-пленок на основе опалов

Монокристалличность опаловых пленок подтверждают оптические спектры пропускания, снятые на спектрофотометре СФ-2000, и отражения, выполненные с помощью СФ-26 с приставкой зеркального отражения.

Типичные спектры пропускания и отражения опаловой пленки совмещены на рис. 4, а. Анализ таких спектров позволяет получить различную информацию, в том числе о кристаллографической ориентации пленок. Для дифракции света в среде с периодически изменяющимся показателем преломления n положение стоп-зоны задается условием Брэгга:

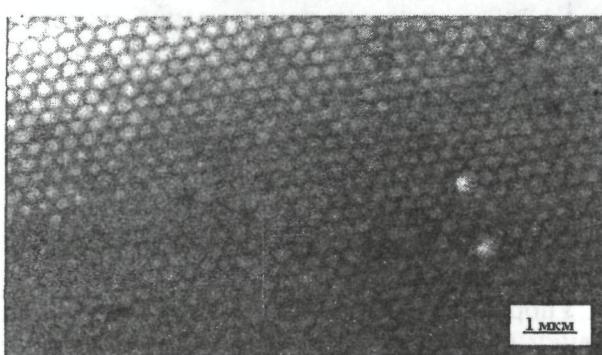


Рис. 3. АСМ-топография участка опаловой монокристаллической пленки

$$\lambda = 2d_{hkl} \sqrt{n_{eff}^2(\lambda) - \sin^2 \theta}.$$

Для оптически неоднородной среды необходимо брать эффективный показатель преломления:

$n_{eff}^2 = n_{SiO_2}^2(\lambda) \times f_{SiO_2} + n_{air}^2 \times (1 - f_{SiO_2})$, где $n_{SiO_2}(\lambda)$ — показатель преломления SiO_2 (зависящий от длины волны), коэффициент преломления воздуха $n_{air} \approx 1$. В ГЦК-упаковке 74 % от общего объема занято SiO_2 -наносферами, поэтому фактор заполнения $f_{SiO_2} = 0.74$. Параметр решетки коллоидного кристалла опала определяется согласно известному из рентгеновской дифрактометрии уравнению:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Для [111]-направления в ГЦК-решетке диаметр d сфер можно найти из соотношений:

$$d_{111} = d(2/3)^{1/2} \text{ или } d = a/3^{1/2}.$$

Относительная ширина стоп-зоны (рис. 4, а):

$$w = \Delta\lambda/\lambda,$$

где $\Delta\lambda$ — полная ширина рефлекса отражения (111) на его полувысоте, λ_{max} — положение центра стоп-зоны.

Расчет показывает, что единственный наблюдаемый в видимой области спектрального электромагнитного диапазона излучений рефлекс наибольшей интенсивности соответствует дифракции на семействе плоскостей {111}, принадлежащей первой стоп-зоне фотонного кристалла, и подтверждает, что пленки именно монокристаллические. При поликристаллическом строении, также как и в рентгеновской дифрактометрии, наблюдаются несколько пиков от других плоскостей. По положениям пиков оптических спектров рассчитаны параметр ГЦК-решетки опаловых пленок a , межплоскостное расстояние d_{111} , диаметр наносфер d . Так, при $n_{SiO_2} = 1.46$ и $n_{eff} = 1.355$ для $\lambda = 590$ нм (рефлексы 1 и 2, рис. 4, б) $d_{111} \approx 220$ нм, $d \approx 270$ нм, что хорошо согласуется с результатами АСМ- и СЭМ-измерений, $a \approx 380$ нм. Рефлекс 3 соответствует пленке, построенной из наносфер другого диаметра: $\lambda = 535$ нм, $d_{111} \approx 197$ нм, $d \approx 242$ нм, $a \approx 342$ нм. Рисунок 4 (б) также показывает, что в наших экспериментах был достигнут наименьший коэффициент пропускания ($T = 8\%$). Ширина стоп-зоны пленок ≈ 45 нм или 7.5 %.

На спектрах помимо основного пика видны дополнительные — осцилляции Фабри-Перо, обусловленные интерференцией в тонких пленках. По расстоянию между этими пиками λ , мож-

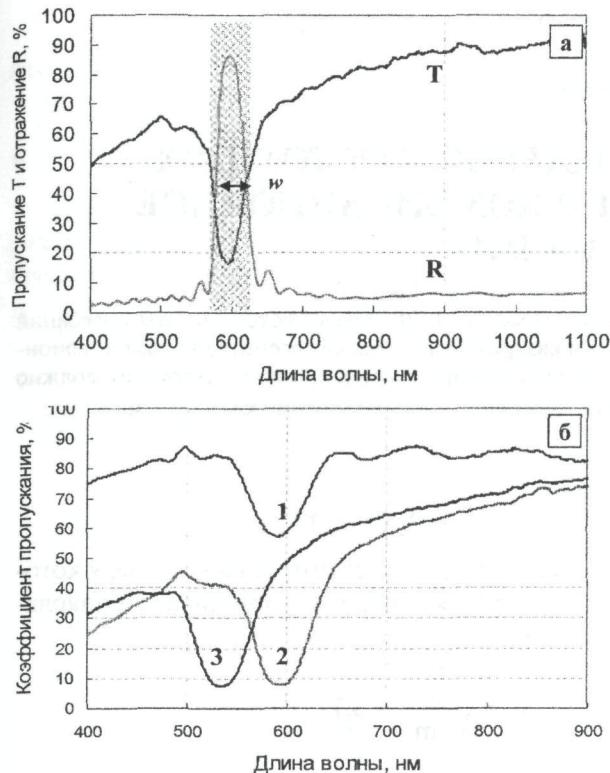


Рис. 4. Оптические спектры монокристаллических пленок опала

но определить количество монослоев наносфер по формуле [2]:

$$n_{\text{eff}}(N-1)d_{111} + 2n_oL_o = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)},$$

где $L_o = 125$ нм – толщина граничного слоя (половина диаметра наносфер), $n_o = 1.14$ – эффективный коэффициент преломления пограничного слоя, а следовательно, и толщину пленочных фотонных кристаллов. Полученные нами пленки имели от 9 до 29 монослоев соответственно толщиной от ≈ 2 до 8 мкм.

Заключение

Для создания опаловых ФК требуются только монодисперсные наносфераe, поскольку лишь в этом случае возможна их самоукладка в правильные структуры. Даже небольшие отклонения по диаметру глобул приводят к различного рода дефектам упаковки. Пленочные опаловые образцы являются монокристаллическими, выращенными в плоскости (111). Такие фотонные кристаллы обладают единственной стоп-зоной. Анализ оптических спектров позволяет оценить качество и структурные параметры пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059–2062.
- 2 Плеханов А. И., Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. // Российские нанотехнологии. 2006. № 1. С. 233–239.
- 3 Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid and Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62–69.
- 4 Денисикова Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск, 1987 г.
- 5 Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 732–762.

Резюме

Массив және монокристалдық қабыршақ опалдар синтез қалыптасқан. Супрамолекулалық құрылым опалдандар зерттеу өдістермен атом-күштік мен электрондық микроскопиясы. Жасалған фотондық тиім салынған зонаның қабыршақ опалдардың жеткізу.

Summary

The massive block and film monocrystalline opal samples are synthesized. The structure of this photon crystals is investigated by methods of atom-force and electron microscopy. Existence of photon band gap of the opal film is shown.

НИИ Экспериментальной и теоретической физики

Поступила 23.10.08