

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.**

**Российская Академия Наук**

Факультет наук о материалах

**Синицкий Александр Сергеевич**

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОННЫХ  
КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Работа студента IV курса ФНМ МГУ и РАН  
Представлена на конкурс ВХО среди студенческих работ

Научный руководитель:

акад. РАН Третьяков Ю.Д.

Москва, 2003

## **Оглавление.**

<b>1. Введение</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Литературный обзор</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Экспериментальная часть</b> .....	<b>10</b>
<b>4. Обсуждение результатов</b> .....	<b>12</b>
<b>5. Выводы</b> .....	<b>21</b>
<b>6. Литература</b> .....	<b>22</b>

## 1. Введение.

Фотонные кристаллы (photonic crystals) – материалы с упорядоченной структурой, характеризующейся строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Это интенсивно развивающееся направление современного материаловедения связано с возможностью создания светодиодов с высоким КПД, новых типов лазеров с низким порогом генерации, световых волноводов, оптических переключателей, фильтров, а также устройств цифровой вычислительной техники на основе фотоники.

В общем случае, фотонный кристалл – это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления. Известно, что кристаллы всех типов могут рассеивать некоторое излучение при условии, что параметры решетки кристалла имеют тот же порядок, что и длина волны излучения. Аналогичным образом, будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла. Эти спектральные диапазоны получили название “фотонные запрещенные зоны” (photonic band gap, PBG) [1]. В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых PBG лежит в видимой ( $\lambda \approx 400 - 700$  нм) или в ближней ИК ( $\lambda = 1 - 1,5$  мкм) областях [2-4].

Существует несколько требований, предъявляемых к фотонным кристаллам: отношение коэффициентов преломления различных фазовых пространств фотонного кристалла должно быть достаточно большим ( $n_2/n_1 \geq 3$ ) [5], области как с высоким, так и с низким коэффициентами преломления должны быть топологически связаны; соотношения фазовых пространств должны соответствовать оптимальному [6]. В работе [7] предсказано появление полного PBG в фотонном кристалле с кубической гранецентрированной структурой и соотношением показателей преломления  $n_2/n_1 = 4$ . Для практического использования фотонных кристаллов требуется топологическая упорядоченность на достаточно протяженном линейном размере, сопоставимым с размерами фотонного оптического устройства, а также низкий уровень дефектности структуры материала [8]. Большинство полученных в настоящее время фотонных кристаллов имеют плотнейшую гексагональную или кубическую шаровую упаковку, однако значительно больший интерес представляют фотонные кристаллы со структурой алмаза [9], синтез которых по пространственным соображениям представляет собой более сложную задачу [10].

Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были синтетические опалы. Также как и аналогичные драгоценные камни

природного происхождения, эти искусственные материалы образованы монодисперсными сферическими частицами  $\text{SiO}_2$ , упакованными в плотнейшей шаровой упаковке [2, 8]. Сферические частицы диоксида кремния и пустоты между ними оптически прозрачны, но на границе сфер и пустот возникает разница в коэффициентах преломления, которая обуславливает строго периодические оптические неоднородности в теле опалов. Именно периодичность структуры опала в масштабе, сопоставимой с длиной волны видимого света и является причиной иризации – необычной игры света, связанной с дифракцией, благодаря которой этот драгоценный камень и получил такую популярность. С другой стороны, иризация опалов является видимым проявлением наличия в них фотонных запрещенных зон.

Несмотря на то, что проведенные в ранних работах оптические измерения действительно продемонстрировали фотонный характер спектров пропускания природных и синтетических опалов в видимом диапазоне, было показано, что они не обладают полным PBG, что связано с малым отношением коэффициентов преломления аморфного  $\text{SiO}_2$  и воздуха ( $\sim 1,45$ ) [5, 8]. Тем не менее, эти материалы до сих пор представляют интерес в качестве модельных объектов для исследования оптических свойств фотонных кристаллов. Кроме того, синтетические опалы могут использоваться в качестве темплатов для создания “обратных” структур на основе веществ с более высокими показателями преломления, чем у  $\text{SiO}_2$  [11].

В связи с этим, цель данной работы – поиск оптимальных методов синтеза фотонных кристаллов на основе диоксида кремния и оптическая характеристика полученных материалов.

Основные экспериментальные методы, использованные в работе – оптическая спектроскопия, электронно-микроскопический (РЭМ), дифференциально-термический (ДТА), термогравиметрический (ТГА) и рентгенофазовый (РФА) анализы.

Работа была выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии, зав. лабораторией и зав. кафедрой – академик РАН Ю.Д. Третьяков.

## 2. Литературный обзор.

Создание трехмерного фотонного кристалла с PBG в указанном выше интервале длин волн остается на протяжении последних десяти лет одной из главных задач материаловедения, для решения которой большинство исследователей сосредоточились на двух принципиально разных подходах: использование темплатных методов, создающих предпосылки для самоорганизации синтезируемых наносистем, и нанолитографии.

Среди первой группы методов наибольшее распространение получили такие, которые в качестве темплатов для создания твердых тел с периодической системой пор используют монодисперсные коллоидные сферы [12]. Эти методы позволяют получить фотонные кристаллы на основе металлов [13-17], неметаллов [11, 18], оксидов [15, 16, 19-26], полупроводников [27, 28], полимеров [16, 29, 30], и т.д. Все указанные методы включают несколько общих этапов [8] (рис. 1).

На первом этапе, близкие по размерам коллоидные сферы равномерно “упаковывают” в виде трехмерных (иногда двухмерных) каркасов, которые в дальнейшем выступают в качестве темплатов (рис. 1а). Для упорядочения сфер помимо естественного (спонтанного) осаждения используются центрифугирование, фильтрование с использованием мембран и электрофорез. При этом, в случае использования кварцевых сфер получающийся материал является синтетическим аналогом природного опала [31-34].

На втором этапе, пустоты в темплатной структуре пропитывают жидкостью, которая впоследствии при различных физико-химических воздействиях превращается в твердый каркас. Другими методами заполнения веществом пустот темплата являются либо электрохимические методы, либо метод CVD (рис. 1б).

На последнем этапе, темплат (коллоидные сферы) удаляют, используя в зависимости от его природы процессы растворения или термического разложения (рис. 1в). Получающиеся структуры часто называют обратными репликами исходных коллоидных кристаллов или “обратными опалами”.

Очевидно, что сферы, используемые в качестве темплатов для формирования пористых твердых тел, должны смачиваться наносимыми прекурсорами, а также должны быть легко удаляемы в условиях, при которых создаваемая каркасная структура не

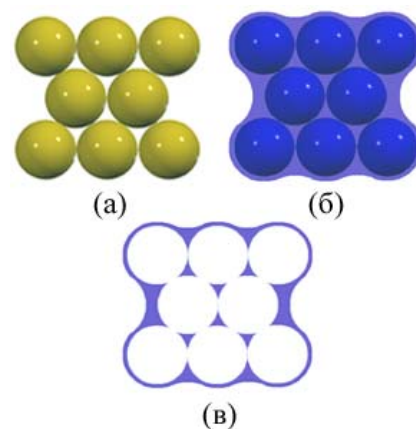


Рис.1 Схема темплатного синтеза фотонных кристаллов (пояснения см. в тексте).

разрушается [8]. Кроме того, чтобы конечный пористый материал обладал фотонными свойствами, сферы должны иметь узкое распределение по размерам: их диаметры не должны отличаться от среднего размера более чем на 5-8%.

Темплатный каркас, состоящий из упорядоченных монодисперсных коллоидных частиц, в литературе принято называть “коллоидным кристаллом” (colloidal crystal) (см. рис 1а). Как правило, для их формирования используются кварцевые или полимерные латексные сферы, хотя в литературе описаны случаи применения эмульсионных капель [25, 26], золота [35, 36] и монодисперсных полупроводниковых нанокристаллов [37].

Как отмечается в работе [38] для практического использования бездефектные области в фотонном кристалле должны превышать  $1000 \text{ мкм}^2$ . Поэтому проблема упорядочения кварцевых и полимерных сферических частиц является одной из важнейших при создании фотонных кристаллов.

Осаждение коллоидных частиц только под действием сил гравитации моделирует естественный механизм образования природного опала. Поэтому этот метод был подробно изучен уже достаточно давно [31, 38-42]. В процессе длительного отстаивания происходит разделение частиц по размерам, что позволяет получать хорошо упорядоченные образцы синтетических опалов, даже если используемые кварцевые сферы имеют значительный разброс по размерам. Однако, естественное осаждение – очень медленный процесс, как правило, требующий нескольких недель или даже месяцев, особенно в том случае, когда диаметр сфер не превышает 300 нм. Центрифугирование позволяет значительно ускорить процесс формирования коллоидных кристаллов. Однако, полученные в таких условиях материалы упорядочены хуже, так как при высокой скорости осаждения разделение частиц по размерам не успевает произойти [31]. При этом, как было показано в работе [43], на качество получающегося опала сильное влияние оказывает скорость центрифугирования. Так, при

осаждении сферических кварцевых частиц диаметром 375-480 нм наиболее хорошо упорядоченные коллоидные кристаллы были получены при центрифугировании со скоростью 4000 об./мин, при скоростях 3000 и 5000 об./мин образцы были упорядочены значительно хуже.

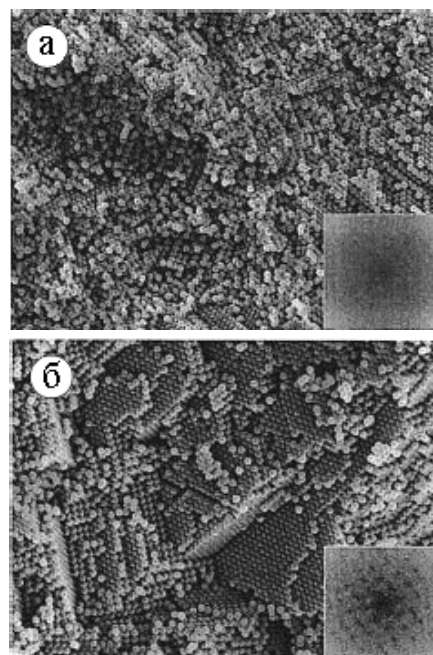


Рис. 2. Влияние электрофореза на осаждение крупных кварцевых сферических частиц диаметром 870 нм: а) – электрофорез не применяется; б) – электрофорез применяется [44].

Как отмечают авторы [44] метод естественного осаждения связан с рядом сложностей. Если размеры кварцевых сфер достаточно малы ( $< 300$  нм), они могут не образовать осадка, поскольку энергия теплового движения становится сопоставимой с энергией гравитационного поля. С другой стороны, при осаждении крупных сфер (диаметром  $> 550$  нм) скорость их осаждения настолько велика, что получить упорядоченные массивы становится затруднительно, а при последующем увеличении размеров сфер – практически невозможно.

В связи с этим, в работах [35, 36, 44-46] для увеличения скорости седиментации малых сфер и уменьшения – больших использовали электрофорез. В этих экспериментах вертикальное электрическое поле (в зависимости от его направления) в одних случаях “увеличивало”, а в других – “понижало” силу тяжести, действующую на частицы. Как и ожидалось, чем медленнее проводили процесс осаждения, тем более упорядоченными получались образцы. Например, в работе [44] было показано, что при естественном осаждении кварцевых частиц диаметром 870 нм формируется коллоидный кристалл с полностью неупорядоченной структурой (рис. 2а). Использование же электрофореза позволяет получать достаточно хорошо упорядоченный материал (рис. 2б). При осаждении кварцевых частиц диаметром 205 нм использование электрофореза значительно увеличивало скорость седиментации (от 0,09 в случае естественного осаждения до 0,35 мм/ч). В результате коллоидный кристалл образовывался не за 2 месяца, а менее чем за две недели, причем ухудшения оптических свойств не происходило.

Другим способом упорядочения коллоидных сфер является метод осаждения на мембранах. Так, в работах [14, 23, 24] полимерные коллоидные кристаллы были получены фильтрованием суспензии, содержащей, в основном, латексные сферы диаметром 300-1000 нм, через ровную поликарбонатную мембрану с порами размером  $\sim 100$  нм, которые задерживали крупные, пропуская растворитель и более мелкие сферы.

В последнее время большое распространение получили метод упорядочения коллоидных сфер, связанный с использованием капиллярных сил [47-49]. Было показано, что кристаллизация субмикронных частиц на границе мениска между вертикальной подложкой и коллоидной суспензией по мере испарения последней приводит к образованию тонкой, плоской, хорошо упорядоченной структуры. В то же время, считалось, что использование этого метода для получения коллоидных кристаллов на основе частиц диаметром  $> 400$  нм невозможно, поскольку осаждение крупных частиц под действием силы тяжести, как правило, происходит быстрее, чем движение мениска вдоль подложки вследствие испарения растворителя. Это создает определенные проблемы для коммерческих приложений метода:

фотонные кристаллы с PBG в важнейшем для современных средств связи диапазоне длин волн 1,3-1,5 мкм формируются на основе сфер с диаметрами в интервале 700-900 нм.

Авторы работ [47-49] решили эту проблему, применяя градиент температур, инициирующий конвекцию: конвекционные потоки замедляют седиментацию, ускоряют испарение и приводят к непрерывному току сферических частиц к мениску (рис. 3). Так, используя этот метод, удалось добиться упорядочения кварцевых сфер диаметром 0,86 мкм на силиконовой подложке. Необходимо подчеркнуть, что материал получаемой структуры характеризовался значительно меньшей концентрацией точечных дефектов, а сами кварцевые коллоидные кристаллы были значительно крупнее, чем удавалось получать ранее.

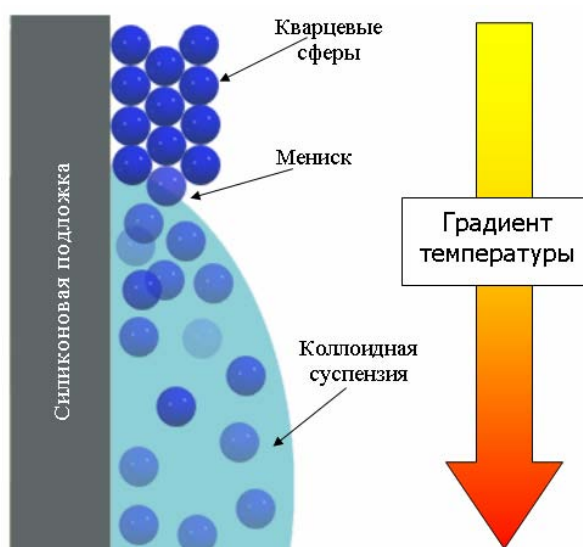


Рис. 3. Метод упорядочения крупных кварцевых сфер на поверхности вертикальной подложки, использующий действие капиллярных сил и градиента температур [47-49].

В недавно опубликованной работе [50] был предложен быстрый и простой метод получения коллоидных кристаллов, не требующий экстремальных условий проведения эксперимента: упорядочение полистирольных сферических частиц происходило на поверхности воды только за счет подъема температуры суспензии до 90°C. В ходе эксперимента, латексные сферы диаметром 240 нм оставались в растворе во взвешенном состоянии при постоянной температуре более 2 месяцев. Из-за непрерывно протекающего испарения раствора, концентрация коллоидных частиц на его поверхности, по-видимому, значительно возрастает, что приводит к их самоорганизации (под действием капиллярных сил) в упорядоченные области. Приведенные в работе [50] несложные расчеты показывают, что плотность “организованных” сфер становится меньше плотности воды, поэтому они не тонут. В процессе дальнейшего испарения воды к первичному кластеру пристраивается следующий упорядоченный слой и т.д. По мнению авторов [50], именно малая разность между плотностью воды (1 г/см<sup>3</sup>) и полистирола (1,04 г/см<sup>3</sup>) позволяет получать коллоидные кристаллы на поверхности раствора. Действительно, в ходе дальнейших экспериментов, в которых вместо воды использовался метанол (имеющий значительно меньшую плотность  $\rho = 0,79$  г/см<sup>3</sup>), образование упорядоченных структур не происходило.

В работе [51] суспензию коллоидных кварцевых частиц помещали в стеклянные капилляры толщиной 400 мкм и шириной 4 мм. Коллоидные кристаллы получали методом



осаждения кварцевых сфер под действием силы тяжести и последующим медленным испарением растворителя (в течение нескольких недель).

В заключении отметим еще несколько работ, посвященных разработке методов упорядочения коллоидных кристаллов. В работе [52] несколько капель суспензии полистирольных сферических частиц помещали в центр подложки, вращающуюся с большой скоростью в горизонтальной плоскости (spin-coating method). Под действием центробежных сил суспензия равномерно растекалась по поверхности подложки. Процесс продолжали до тех пор, пока суспензия не достигала требуемой толщины. Варьируя концентрацию и количество циклов в работе [52] были получены двух- и трехмерные полимерные коллоидные кристаллы.

Ряд работ [53-55] был посвящен методу формирования коллоидных кристаллов, основанного на электростатическом взаимодействии заряженных коллоидных частиц в растворах, не содержащих электролитов. Несмотря на то, что метод позволяет получать коллоидные кристаллы, упорядоченные в масштабе до  $1000 \text{ мкм}^2$ , он имеет ряд недостатков. Во-первых, подобно естественному осаждению данный процесс достаточно медленный. Во-вторых, метод требует строгого соблюдения условий эксперимента, таких как размеры коллоидных частиц, концентрация, плотность зарядов на их поверхности, ионная сила раствора, температура и т.п. [53].

Рассмотренные методы далеко не исчерпывают всего множества известных на сегодняшний день способов получения коллоидных кристаллов. В литературе также описаны методы текстурирования [56], упорядочения кварцевых и полимерных частиц между двумя параллельными подложками [30, 37], внутри капли, помещенной в инертный неполярный растворитель высокой плотности [57], и ряд других [58-62].

В заключении отметим, что более детальное рассмотрение различных аспектов получения фотонных кристаллов может быть найдено в работе [63].

### 3. Экспериментальная часть.

Сферические частицы диоксида кремния были синтезированы по методу, впервые предложенному Штёбером (Stöber) и др. [64] и впоследствии развитому в многочисленных работах [32, 51-57]. По данному методу, сферические частицы получают реакцией гидролиза эфира ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилан – ТЭОС) в этиловом спирте. В качестве катализатора используется аммиак. ТЭОС добавляют в смесь этилового спирта с аммиаком и водой в необходимых соотношениях, после чего реакционная смесь интенсивно перемешивается. Уже через 5 минут раствор начинает опалесцировать, что свидетельствует о зарождении и росте частиц  $\text{SiO}_2$ , а через 30 минут они достигают своих окончательных размеров. Метод позволяет получать сферические частицы на основе диоксида кремния диаметром от 50 нм до 2 мкм, при этом их морфология, размер и однородность контролируется концентраций всех реагирующих компонентов (ТЭОС, вода, аммиак) в системе [64]. В работе были экспериментально определены условия получения сферических микрочастиц  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром от 270 до 400 нм (относительное среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  составляло  $\sim 5\%$ ). В частности, для получения микросфер со средним диаметром 270 нм, которые использовались в большинстве последующих экспериментов, указанные выше реагенты использовались в мольном соотношении  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 1 : 20 : 11 : 0,14$ . Для оценки статистических характеристик полученных частиц сопоставляли размеры изображений не менее 300 сфер на соответствующих микрофотографиях.

Для того, чтобы повысить монодисперсность полученных частиц использовали сепарирование под действием сил тяжести (критерии выбора условий этого эксперимента подробно описаны в разделе “Обсуждение результатов”). Для этого суспензию помещали в высокий цилиндр ( $h \sim 1\text{м}$ ), закрытый сверху для предохранения от механического засорения и быстрого испарения, и отстаивали в течение 2-3 месяцев.

Для получения опалового материала использовали различные методы: естественную седиментацию, центрифугирование и осаждение на вертикальную подложку под действием капиллярных сил.

После окончательного испарения жидкости полученные образцы высушивали при комнатной температуре в эксикаторе в течение нескольких дней, после чего исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА).

ТГА проводили с помощью термоанализатора TGD 7000 (производство ULVAK SINKU-RICO, Япония) на воздухе в интервале температур 20-1000°C в платиновых тиглях. Масса навески составляла 20-30 мг, чувствительность метода –  $\pm 0,04$  мг.

РФА образцов синтетических опалов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (Россия) в отфильтрованном  $\text{Co-K}\alpha$  излучении ( $\lambda = 1,79021\text{\AA}$ ).

Синтезированные сферические частицы  $\text{SiO}_2$ , а также полученные на их основе фотонные кристаллы исследовались с использованием электронно-микроскопического анализа (РЭМ). РЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FXII фирмы “JEOL” (Япония) с приставкой для работы в растровом режиме, используя ускоряющее напряжение 200 кВ.

Оптические свойства синтезированных фотонных кристаллов характеризовались с использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35 (США) с рабочим диапазоном длин волн 200-1100 нм.

### 3. Обсуждение результатов.

Качество фотонного кристалла напрямую связано с совершенством его структуры, поэтому работа по улучшению оптических свойств синтетических опалов и материалов, полученных на их основе, может должно вестись в двух направлениях:

1. улучшение характеристик микросфер, используемых для получения коллоидных кристаллов (в первую очередь, это синтез сферических частиц с максимально узким распределением по размерам, а также контроль их морфологии, оптической однородности и т.д.)
2. поиск новых и улучшение уже существующих методик “сборки” фотонных кристаллов.

Типичное распределение сферических частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам приведено на рис. 4 (как уже было отмечено в разделе “Экспериментальная часть”, для анализа использовались результаты измерений не менее 300 частиц).

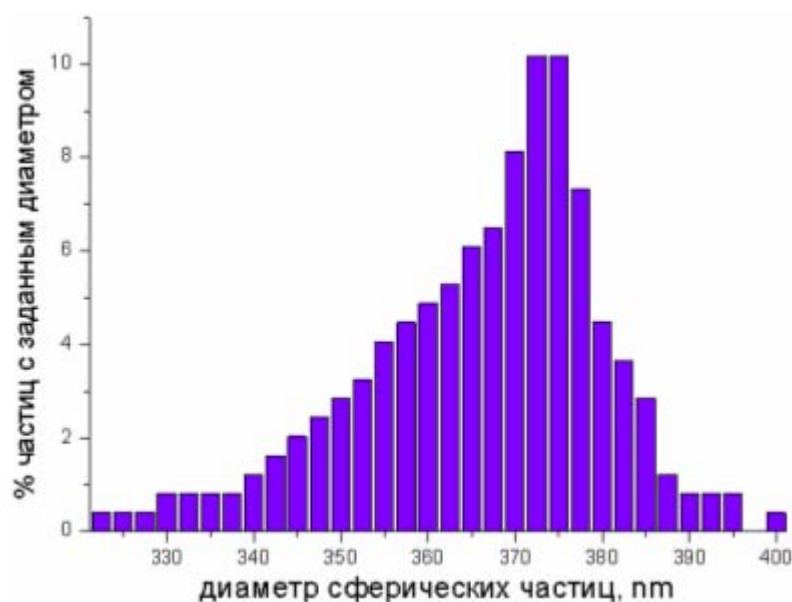


Рис. 4. Типичное распределение частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам.

На основании полученного распределения была построена плотность распределения микросфер по размерам, которая была аппроксимирована кусочно-гладкой функцией  $p\xi(x)$ , где  $x$  – диаметр частиц. При этом, проверялось выполнение необходимого условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p\xi(x)dx = 1 \quad (1).$$

Указанный прием позволяет оценить математическое ожидание  $E\xi$  и дисперсию  $D\xi$  по формулам:

$$E\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot p\xi(x) dx \quad (2),$$

$$D\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot p\xi(x) dx - (E\xi)^2 \quad (3).$$

В результате вычислений было получено, что синтезированные сферические частицы имели диаметр  $368 \pm 21$  нм.

Следует отметить, что в работе также предложен способ для улучшения распределения полученных микрочастиц. Из общих соображений очевидно, что при длительном отстаивании суспензии распределение микросфер в верхних слоях будет все более отличаться от распределения в нижних. С одной стороны, в нижних слоях оно все время будет оставаться примерно одним и тем же, т.к. на место “ушедших” из рассматриваемого слоя частиц заданного размера будут “приходить” такие же частицы и в таком же количестве из верхних слоев. С другой – в верхних слоях суспензии количество осевших частиц заданного размера не восполняется, поэтому, для улучшения распределения частиц по размерам можно использовать различную скорость осаждения крупных и мелких частиц.

При отстаивании суспензии уже через несколько дней она расслаивается на осветленную зону (1), области свободного (2), стесненного осаждения (3) и осадок (4) (см. рис. 5). Впрочем, указанная схема является упрощенной, поскольку не учитывает существование промежуточных зон.

При осаждении сферической частицы аморфного  $\text{SiO}_2$  в жидкости (водно-спиртовой раствор) на нее действуют силы

тяжести ( $F_T = \frac{1}{6} \pi \rho_{\text{SiO}_2} g a^3$ ), Архимеда ( $F_A = \frac{1}{6} \pi \rho_{\text{ж}} g a^3$ ) и сопротивления среды ( $F_c = 3\pi\mu Va$ ),

где  $\rho_{\text{SiO}_2}$  и  $\rho_{\text{ж}}$  – плотности аморфного  $\text{SiO}_2$  и жидкости соответственно,  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$  – ускорение свободного падения,  $\mu$  – вязкость водно-спиртового раствора,  $a$  – диаметр частицы, а  $V$  – скорость ее осаждения. Когда все эти силы находятся в равновесии, движение в жидкости происходит с постоянной скоростью и из соотношения  $F_T = F_A + F_c$  можно записать выражение для скорости свободного осаждения сферической частицы (закон Стокса):

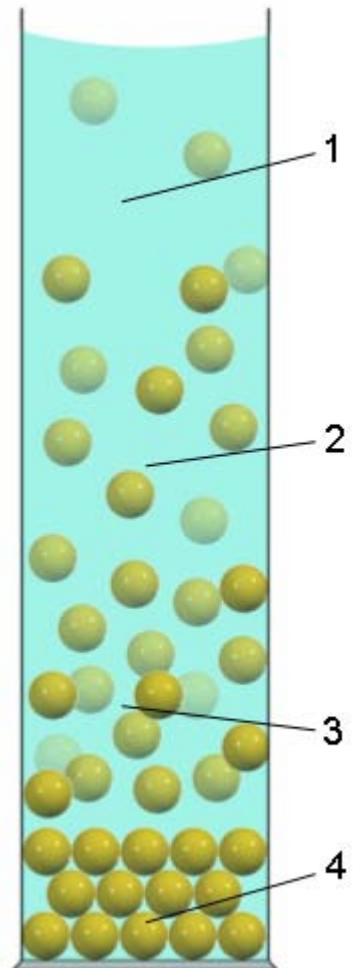


Рис. 5. Схема осаждения микрочастиц  $\text{SiO}_2$  (пояснения см. в тексте).

$$V = \frac{(\rho_{SiO_2} - \rho_{жс})ga^2}{18\mu} \quad (4).$$

Отметим, что указанную модель нельзя считать адекватной для описания движения частиц в зоне стесненного осаждения (3), в которой нельзя не учитывать взаимное соударение частиц и увеличение вязкости среды. В то же время, результаты, полученные для зон (1) и (2) хорошо согласуются экспериментальными данными, поэтому все расчеты проводились именно для этих зон.

Уравнение (1) позволяет оценить скорость движения “фронта” частиц различного размера. Это, в свою очередь, позволяет подобрать условия эксперимента, при которых в заданном слое по истечении некоторого времени останутся только частицы с диаметром, не превышающим заданную величину  $z$ . Зависимость относительного среднеквадратичного отклонения  $\sigma_{rel}$  может быть получена с использованием следующих уравнений:

$$\delta(z) = \frac{1}{1 - \int_z^{+\infty} p\xi(x)dx} \quad (5),$$

$$E\xi(z) = \int_{-\infty}^z x \cdot p\xi(x)dx \quad (6),$$

$$D\xi(z) = \delta(z) \cdot \int_{-\infty}^z x^2 \cdot p\xi(x)dx - (\delta(z) \cdot E\xi(z))^2 \quad (7),$$

$$\sigma_{rel}(z) = \frac{\sqrt{D\xi(z)}}{E\xi(z) \cdot \delta(z)} \cdot 100\% \quad (8).$$

Зависимость  $\sigma_{rel}(z)$  представлена на рис. 6. Хорошо видно, что она имеет экстремальный характер с минимумом при  $z = 398$  нм. Таким образом, распределение частиц по размерам в заданном слое суспензии станет оптимальным, если из него будут удалены все частицы с диаметром больше этого значения.

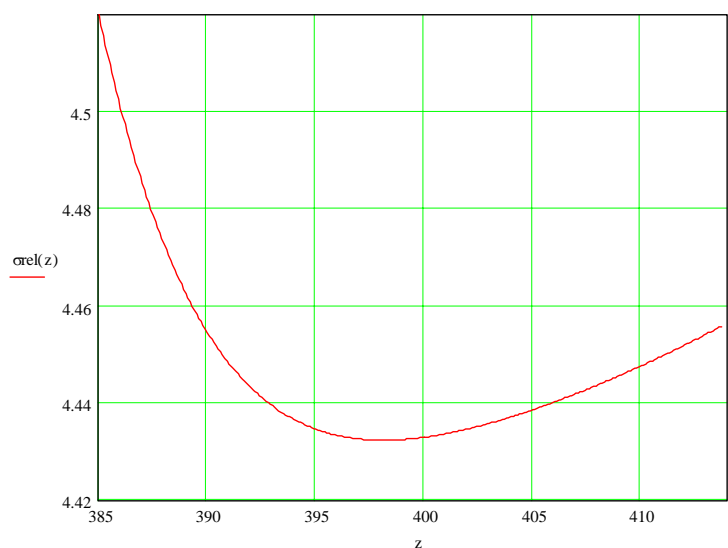


Рис. 6. Зависимость относительного среднеквадратичного отклонения микрочастиц  $SiO_2$  от максимального размера частиц в суспензии.

Несмотря на то, что зависимость, приведенная на рис. 6, не показывает значительного улучшения среднеквадратичного отклонения частиц при сепарировании, рассмотренная процедура позволяет принципиально улучшить качество производимых опалов за счет удаления крупных агломератов  $\text{SiO}_2$  (см. рис. 7).

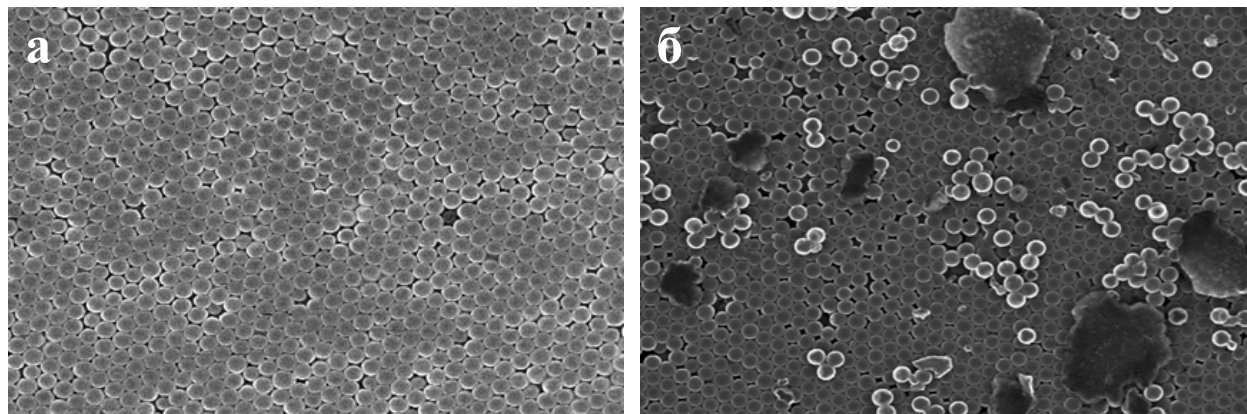


Рис. 7. Микрофотографии опалов, полученных на основе микросфер  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром 270 нм с использованием (а) и без предварительной сепарации (б). Наличие крупных агломератов в случае (б) значительно ухудшает качество упаковки микросфер.

Для упорядочения синтезированных микрочастиц использовались различные методы, такие как естественная седиментация, центрифугирование и осаждение на вертикальную подложку под действием капиллярных сил. Достоинства и недостатки каждого из методов подробно рассмотрены в разделе “Литературный обзор”. Отметим, что наиболее “качественные” структуры были получены при упорядочении сферических частиц из суспензии в искусственно созданных на вертикальной серебряной подложке “канавках” (под действием капиллярных сил суспензия быстро поднимается по “канавкам” вверх по подложке, после чего растворитель испаряется). Рис. 8 иллюстрирует схему процесса и качество упорядочения кварцевых микросфер.

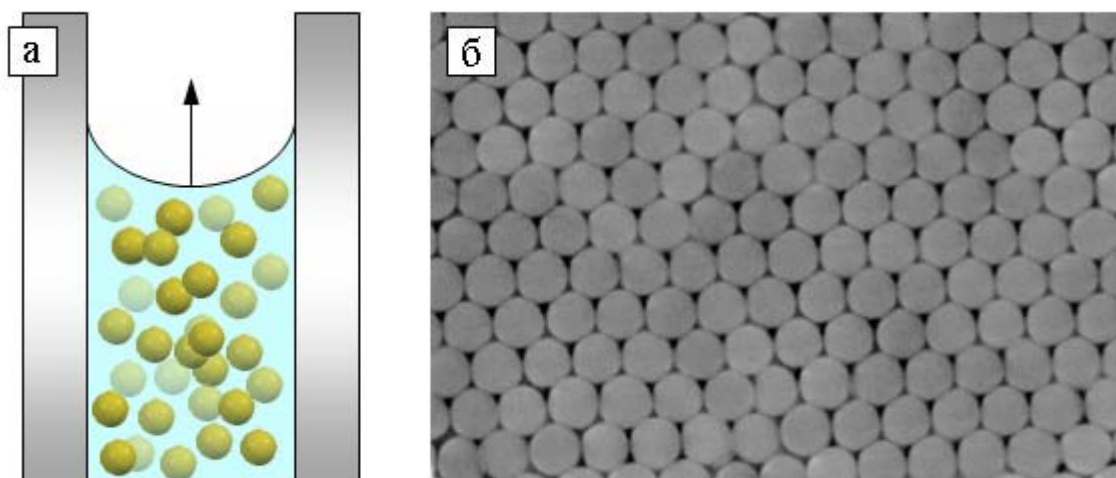


Рис. 8. Схема процесса упорядочения сферических частиц в “канавках” на вертикальной серебряной подложке под действием капиллярных сил (а) и микрофотография поверхности упакованных микрочастиц (б).

Тем не менее, описанный метод позволял получать образцы фотонных кристаллов, толщина которых не превышала 1мм, поэтому для оптических измерений, как правило, использовались объемные образцы, полученные методом естественной седиментации.

В качестве одного из путей улучшения свойств полученных материалов целесообразно использовать термообработку. Результаты политермического ТГА (нагрев осуществляли с постоянной скоростью  $\beta = 5^\circ/\text{мин}$  до завершения потери массы при температуре  $t \approx 950\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) показали, что синтезированные опалы содержали  $\sim 14\text{-}15\%$  воды и остаточной органики. Чтобы минимизировать разрушение образцов в процессе термообработки, отжиг проводили в два этапа: при  $t = 250^\circ\text{C}$  в течение 10 ч для удаления физически адсорбированной воды (вода в пористой структуре опалового материала, удерживаемая действием капиллярных сил) и при  $t = 700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч для удаления химически связанной воды и остаточной органики, находящихся внутри сферических частиц аморфного  $\text{SiO}_2$ . Результаты изотермического ТГА, выполненного в аналогичном режиме, показали, что после проведенной термообработки в образцах остается не более 1-2% воды и остаточной органики. Отметим, что термообработка приводит к упрочнению опалового материала за счет образования связей между сферическими частицами в процессе спекания, а также к улучшению его оптических свойств благодаря удалению воды и увеличению отношения показателей преломления компонентов материала до  $\approx 1,470\text{-}1,487$ . По этой причине отожженные образцы характеризовались значительно более интенсивной иризацией по сравнению с исходными (см. рис. 9).

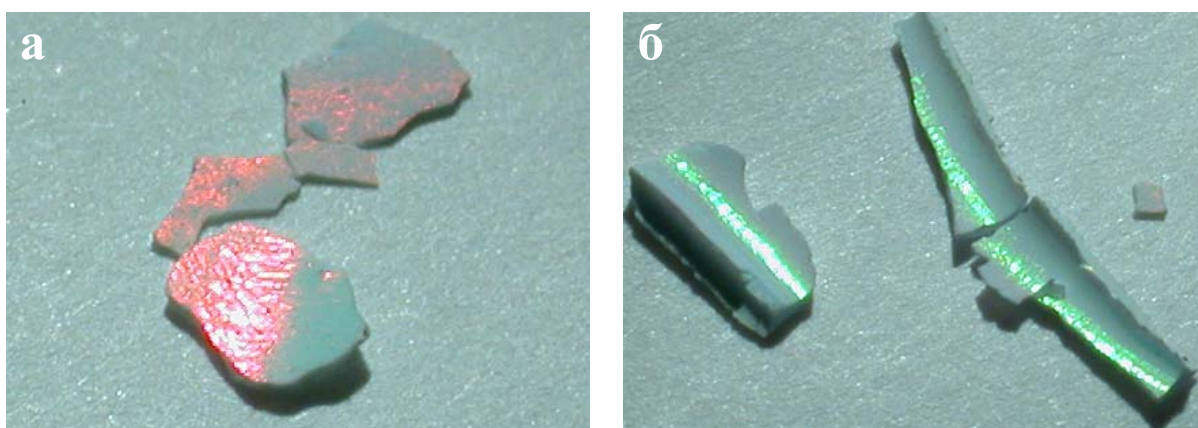


Рис. 9. Иризация синтетических опалов, образованных сферическими частицами  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром 270 нм.

РЭМ-изображение внешней поверхности полученного опала (см., например, рис. 7а и 8б) может относиться либо к  $\langle 111 \rangle$  плоскости кубической гранцентрированной (ГЦК) решетки (АВСАВС...), либо к  $\langle 001 \rangle$  плоскости двухслойной плотнейшей шаровой упаковки,



ПШУ (АВВАВ...), либо к произвольному чередованию плотноупакованных слоев. Тем не менее, теоретические оценки свидетельствуют о том, что ГЦК решетка энергетически выгоднее двухслойной ПШУ [65], и большинство экспериментальных данных подтверждают этот вывод [22, 38-40]. В частности, на микрофотографии скола одного из синтезированных образцов (рис. 10) хорошо видны различные слои А и С, свидетельствующие об упаковке микросфер  $\text{SiO}_2$  в виде трехслойной ПШУ, и характерные для ГЦК решетки плоскости  $\langle 220 \rangle$ .

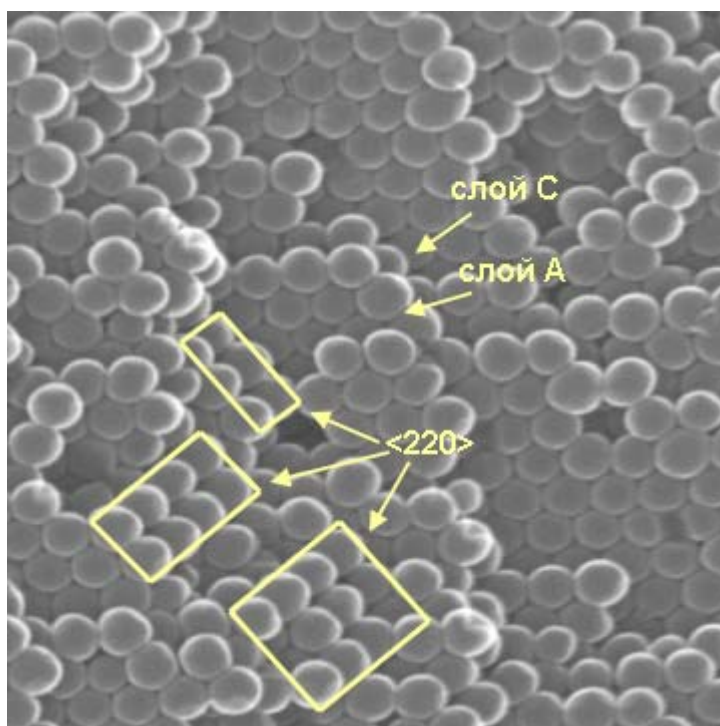


Рис.10. Микрофотография синтетического опала, образованного плотноупакованными сферическими частицами диаметром 270 нм (стрелками указаны характерные для ГЦК решетки чередование слоев (АВСАВС...) и кристаллографические плоскости  $\langle 220 \rangle$ ).

Таким образом, при анализе результатов оптических измерений мы полагали, что синтезированные фотонные кристаллы имели ГЦК структуру.

Типичный спектр пропускания синтезированного фотонного кристалла, образованного микросферами с  $d = 270$  нм, в направлении, перпендикулярном плоскостям  $\langle 111 \rangle$  приведен на рис. 11. Хорошо видно наличие на спектре трех минимумов, соответствующих длинам волн  $\sim 440$ , 590 и 905 нм. Отсутствие этих минимумов на спектре, соответствующем разупорядоченному образцу, свидетельствует о том, что они обусловлены именно упорядоченной структурой фотонного кристалла.

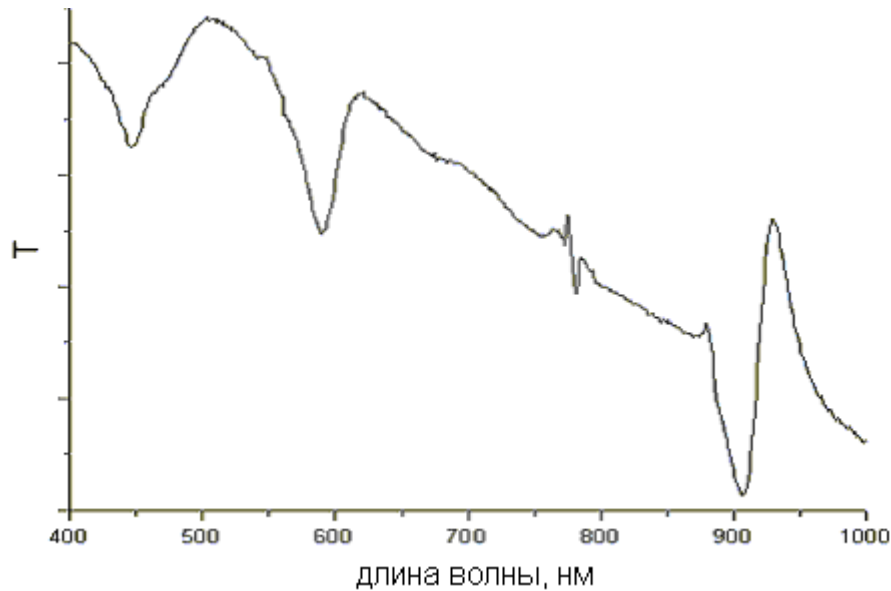


Рис. 11. Спектр пропускания образца фотонного кристалла, полученного на основе микросфер  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром 270 нм, снятый в направлении перпендикулярном плоскостям  $\langle 111 \rangle$  ГЦК решетки.

Комбинируя закон Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin \theta = k \lambda_{med} \quad (9),$$

где  $d$  – расстояние между слоями упорядоченных микросфер,  $\theta$  – угол между падающим лучом и дифрагирующими плоскостями,  $k$  – порядок дифракции ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ), а  $\lambda_{med} = \frac{\lambda}{n(\lambda)}$

– длина волны излучения в среде с показателем преломления  $n$  ( $\lambda$  – длина волны того же излучения в вакууме),

и закон Снелла:

$$\frac{\sin \Theta}{\sin \gamma} = n \quad (10),$$

где  $\Theta$  – угол падения (угол между падающим лучом перпендикуляром к границе раздела двух сред, восстановленным в точке падения),  $\gamma$  – угол преломления (определяется аналогично углу падения),  $n$  – показатель преломления среды,

получаем уравнение, описывающее дифракцию света в среде с периодически изменяющимся коэффициентом преломления:

$$\lambda = \frac{2d}{k} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \Theta} \quad (11).$$

В качестве коэффициента преломления оптически неоднородной среды принимали эффективный показатель преломления:

$$n = n_{\text{SiO}_2}(\lambda) \cdot f_{\text{SiO}_2} + n_{\text{air}} \cdot (1 - f_{\text{SiO}_2}) \quad (12),$$

где  $n_{\text{SiO}_2}(\lambda)$  – показатель преломления  $\text{SiO}_2$  (зависящий от длины волны),  $n_{\text{air}} \approx 1$  – показатель преломления воздуха и  $f_{\text{SiO}_2} = 0,74$  – объемная доля диоксида кремния (поскольку 74% – часть общего объема, занятая твердыми шарами в плотнейшей упаковке).

Таким образом, ур. 11 позволяет определить, дифракция на каком из семейств плоскостей в ГЦК структуре обуславливает наличие того или иного минимума в спектре пропускания. Учет дисперсии коэффициента преломления аморфного диоксида кремния и неоднородности используемых сферических частиц  $\text{SiO}_2$  позволял предсказывать положение стоп-зон (фотонных запрещенных зон в заданном направлении) с большей достоверностью.

Было показано, что минимумы пропускания при  $\lambda = 440$  и  $590$  нм соответствуют дифракции на семействах плоскостей  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  соответственно. Однако интерпретация третьего минимума оказалась значительно более сложной. С одной стороны, можно формально соотнести наличие минимума при  $\lambda = 905$  нм с дифракцией на семействе плоскостей  $\langle 100 \rangle$ . С другой стороны, с точки зрения классической кристаллографии, для идеальной ГЦК решетки существование любых эффектов, связанных с дифракцией на семействе плоскостей  $\langle 100 \rangle$  запрещено условиями “погасаний”. Разрешить полученное противоречие можно, считая что синтезированные фотонные кристаллы характеризуются достаточно высокой концентрацией дефектов.

Два экспериментальных факта подтверждают это предположение. На электронных микрофотографиях (см., например, рис. 7а и 10) видно присутствие в плотнейшей упаковке микросфер  $\text{SiO}_2$  дислокаций и точечных дефектов обоих типов.

На рис. 12 приведены спектры пропускания, снятые при различных углах падения светового луча на поверхность (плоскость  $\langle 111 \rangle$ ) фотонного кристалла.

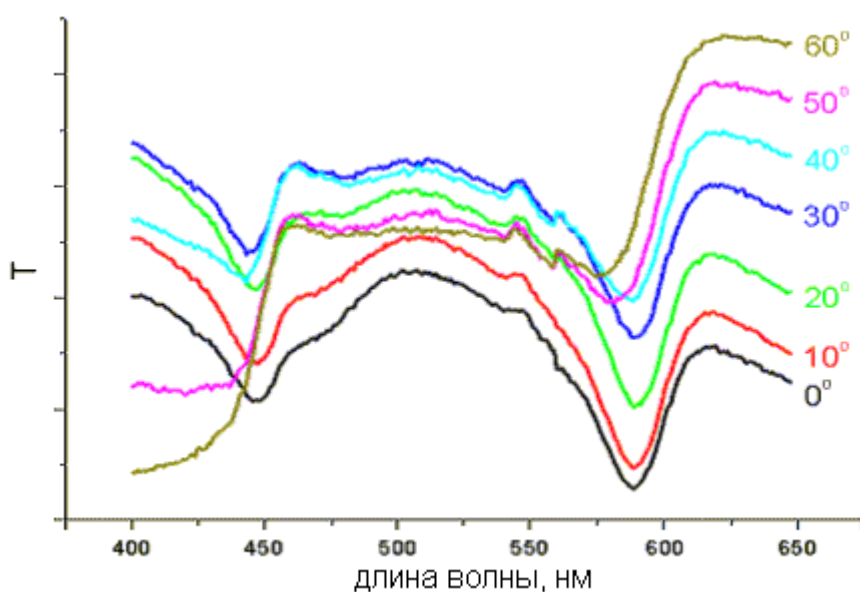


Рис. 12. Спектры пропускания образца фотонного кристалла ( $d = 270$  нм), снятые при различных углах падения светового луча на плоскость  $\langle 111 \rangle$ .

Несмотря на то, что модифицированный закон Брэгга-Вульфа (ур. 11) устанавливает строгое соответствие между углом падения луча и положением стоп-зоны, на рис. 12 хорошо видно, что сдвиг минимумов в сторону более коротких волн становится заметным только при большом изменении угла падения ( $50-60^\circ$ ), что плохо согласуется с расчетами. Этот результат также может свидетельствовать о дефектности упаковки микросфер  $\text{SiO}_2$ : фотонный кристалл статистически образован упорядоченными ГЦК доменами, которые могут быть дезориентированы относительно друг друга.

Таким образом, наличие дефектов в плотнейшей упаковке микросфер может не только уменьшить интенсивность минимумов пропускания, но и принципиально изменить зонную структуру фотонного кристалла.

## 5. Выводы.

1. Определены условия синтеза сферических частиц  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром 270-400 нм и относительным стандартным отклонением ~5%.
2. Наиболее эффективными методами упорядочения микросфер с целью получения фотонных кристаллов являются упорядочение под действием капиллярных сил и естественная седиментация (для получения объемных образцов). Предварительное сепарирование позволяет заметно улучшить качество получаемого материала.
3. Результаты оптических измерений демонстрируют наличие нескольких стоп-зон (фотонных запрещенных зон в заданном направлении). Их положение хорошо согласуется с модифицированным законом Брэгга-Вульфа. Учет дисперсии коэффициента преломления аморфного  $\text{SiO}_2$  в указанном интервале длин волн и неоднородности микросфер позволяет предсказывать положение стоп-зон с большей достоверностью.
4. Высказано предположение, что наличие дефектов в плотнейшей упаковке микросфер может не только уменьшить интенсивность минимумов пропускания, но и принципиально изменить зонную структуру фотонного кристалла.

## 6. Литература.

1. E. Yablonovich. *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2059.
2. M. Jacoby. *C&EN*, 23 (1998) 38.
3. А.С. Бирюков, Е.М. Дианов. Сбор. трудов Уч.-науч. центра волок.-опт. матер. и устр. 5 (2002) 6.
4. O. Toader and S. John. *Science* 292 (2001) 1133.
5. F.J.P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. van de Lagemaat, A. Lagendijk. *Science* 284 (1999) 141.
6. I.I. Tarhan, M.P. Zinkin, G.H. Watson. *Opt. Lett.* 20 (1995) 1571.
7. H.S. Sözüer and J.W. Haus. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13962.
8. A.Stein. *Microp. & Mesop. Mater.* 44-45 (2001) 227.
9. K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 231.
10. E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung. *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2295.
11. A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal et al. *Science* 282 (1998) 897.
12. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. *Adv. Mater.* 12 (2000) 693.
13. J.E.G. Wijnhoven, S.J.M. Zevenhuizen, M.A. Hendriks et al. *Adv. Mater.* 12 (2000) 888.
14. O.D. Velev, P.M. Tessier, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler. *Nature* 401 (1999) 548.
15. H. Yan, C.F. Blanford, B.T. Holland et al. *Adv. Mater.* 11 (1999) 1003.
16. P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin. *Science* 291 (2001) 453.
17. L. Xu, W.L. Zhou, R.H. Baughman et al. *Mat. Res. Soc. Symp.* 436 (2001) D9.16.
18. A. Blanco, E. Chomski, S. Grubtchak et al. *Nature* 405 (2000) 437.
19. J.E.G. Wijnhoven and W.L. Vos. *Science* 281 (1998) 802.
20. B.T. Holland, C.F. Blanford, A.Stein. *Science* 281 (1998) 538.
21. B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do and A.Stein. *Chem. Mater.* 11 (1999) 795.
22. D.W. McComb, B.M. Tremble, C.J. Smith et al. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 142.
23. O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff. *Nature* 389 (1997) 447.
24. O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff. *Chem. Mater.* 10 (1998) 3597.
25. A. Imhof, D.J. Pine. *Nature* 389 (1997) 948.
26. A. Imhof, D.J. Pine. *Adv. Mater.* 10 (1998) 697.
27. Y.A. Vlasov, N. Yao and D.J. Norris. *Adv. Mater.* 11 (1999) 165
28. P.V. Braun, P. Wiltzius. *Nature* 402 (1999) 603.
29. S.A. Johnson, P.J. Ollivier and T.E. Mallouk. *Science* 283 (1999) 963.
30. S.H. Park, Y. Xia. *Chem. Mater.* 10 (1998) 1745.
31. Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Л.К. Казанцева. *Благородные опалы*. Новосибирск: Наука, 1987.
32. J.V. Sanders. *Nature* 204 (1964) 1151.
33. J.V. Sanders. *Acta Crystallogr. A* 24 (1968) 427.
34. J.V. Sanders and P.J. Darragh. *Mineral. Rec.* 2 (1971) 261.
35. M. Trau, D.A. Saville, I.A. Askay. *Science* 272 (1996) 706.
36. M. Trau, D.A. Saville, I.A. Askay. *Langmuir* 13 (1997) 6375.
37. S.H. Park, D. Qin, Y. Xia. *Adv. Mater.* 10 (1998) 1028.
38. H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez et al. *Adv. Mater.* 10 (1998) 480.
39. R. Mayoral, J. Requena, J.S. Moya et al. *Adv. Mater.* 9 (1997) 257.
40. R.C. Salvarezza, L. Vázquez, H. Miguez. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 4572.
41. H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez et al. *Langmuir* 13 (1997) 6009.
42. K.E. Davis, W.B. Russel, W.J. Glantschnig. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 411.
43. N.P. Johnson, D.W. McComb, A. Richel et al. *Synth. Metals* 116 (2001) 469.
44. M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco et al. *Langmuir* 15 (1999) 4701.
45. A.L. Rogach, N.A. Kotov, D.S. Koktysh et al. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2721.
46. M. Giersig, P. Mulvaney. *Langmuir* 9 (1993) 3408.
47. Y.A. Vlasov, X.-Z. Bo, J.C. Sturm & D.J. Norris. *Nature* 414 (2001) 289.
48. J.D. Joannopoulos. *Nature* 414 (2001) 257.
49. D.J. Norris, Y.A. Vlasov. *Adv. Mater.* 13 (2001) 371.
50. S.H. Im, Y.T. Lim, D.J. Suh and O.O. Park. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1367.
51. Vos W.L., Sprik R., van Blaaderen A. et al. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16231.
52. J.C. Hultheen, R.P. van Duyne. *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1533.
53. J.M. Jethmalani and W.T. Ford. *Chem. Mater.* 8 (1996) 2138.
54. H.B. Sunkara, J.M. Jethmalani, W.T. Ford. *Chem. Mater.* 6 (1994) 362.
55. A.E. Larsen and D.G. Grier. *Nature* 385 (1997) 230.
56. P. Yang, T. Deng, D. Zhao et al. *Science* 282 (2000) 2244.
57. O.D. Velev, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler. *Science* 287 (2000) 2240.
58. F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer et al. *Adv. Mater.* 10 (1998), 495.
59. H. W. Deckman, J.H. Dunsmuir. *European Patent EP-0-083510B1* (1987).
60. H. W. Deckman, J.H. Dunsmuir. *European Patent EP-0-270212B1* (1990).
61. E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides. *Adv. Mater.* 8 (1996) 245.
62. R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu. *Langmuir* 11 (1995) 3333.
63. А.С. Синицкий. *Вестник ВГУ, серия "Материаловедение"* 1.12 (2002) 53.
64. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn. *J. Coll. Interf. Sci.* 26 (1968) 62.
65. L. Woodcock, *Nature*, 385 (1997) 141.