

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра оптики и нанофотоники

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО СИНТЕЗУ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Казань – 2021

УДК 537.876.4
ББК 22.34

Принято на заседании учебно-методической комиссии ИФ
Протокол № от года

Рецензент:

доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент АНРТ **Л.Р. Тагиров**

Гайнутдинов Р.Х.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по синтезу фотонных кристаллов / Р.Х. Гайнутдинов, А.И. Гарифуллин, А.А. Калачёв, Л.Я. Набиева, М.А. Хамадеев, М.Х. Салахов. – Казань: Казан. ун-т, 2021. – 36 с.

Настоящее учебно-методическое пособие содержит теоретические основы, описание и методические указания по выполнению лабораторных работ по синтезу фотонных кристаллов и может быть использовано при изучении дисциплин Б1.В.10. «Методы анализа и контроля наноструктурированных материалов и систем» и Б1.В.ДВ.06.01. «Методы синтеза и контроля оптических наноматериалов» основной профессиональной образовательной программы 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника (Синтез и диагностика наноматериалов, компоненты микро- и наноэлектронной техники)», а также дисциплины Б1.В.ДВ.06.02. «Фотонные кристаллы» основной профессиональной образовательной программы 03.04.02 «Физика (Физика перспективных материалов)».

© Гайнутдинов Р.Х., 2021

© Казанский университет, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
1. Дисперсионные соотношения.....	9
1.2 Классификация фотонных кристаллов	12
1.3 Синтез фотонных кристаллов на основе диоксида кремния	18
1.4 Характеризация коллоидного фотонного кристалла.....	25
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
ЛИТЕРАТУРА.....	33

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: ознакомиться с методами создания фотонных кристаллов, научиться изготавливать трехмерные фотонные кристаллы с помощью метода самопроизвольного формирования (по методу В. Штобера и А. Финка).

Метод Штобера-Финка является хорошо изученным, простым и дешёвым методом изготовления суспензий микрочастиц на основе диоксида кремния. Он основан на гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Штобер с соавторами усовершенствовали получение сферических частиц диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии аммония для получения частиц SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров — от десятков нанометров до нескольких микрометров. Получение частиц различных размеров обеспечивают изменением концентрационных и температурных параметров системы.

Чтобы получить фотонные кристаллы, необходимо сформировать из полученных методом Штобера частиц упорядоченные структуры. Из множества методов самым простым и одновременно быстрым является метод вертикального осаждения, который подробно описан в данном пособии. Комбинация метода Штобера и метода вертикального осаждения позволяет получать опаловые плёнки (опалоподобные фотонные кристаллы), которые позволяют изучать свойства запрещённых зон в оптическом диапазоне.

В основе данного учебно-методического пособия лежит многолетний опыт экспериментальной и теоретической работы по синтезу и исследованию опалоподобных фотонных кристаллов в Лаборатории нанофотоники и квантовой оптики кафедры Оптики и нанофотоники Института физики КФУ. Пособие может быть использовано для самостоятельного изучения студентами учебной дисциплины и подготовке к проверке знаний, а также как указания к выполнению лабораторных работ по синтезу и исследованию фотонных кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фотонные кристаллы (ФК) привлекают интерес большого количества исследователей физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы – это материалы, упорядоченная структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длиной волны излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [1]. Фотонные кристаллы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, позволяют получить разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам, в которых наблюдаются разрешенные и запрещенные зоны для энергий носителей заряда [2]. Фотонные кристаллы перспективны при создании различных устройств фотоники, а также в наблюдении и исследовании различных квантово-электродинамических эффектов [3-8]. Практически, это значит, что если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует запрещенной зоне данного фотонного кристалла, то он не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. И наоборот, если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует разрешенной зоне данного фотонного кристалла, то он может распространяться в фотонном кристалле. Другими словами, фотонный кристалл выполняет функцию оптического фильтра.

Возникновение оптической запрещенной зоны является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости (коэффициента преломления). Реализовать пространственную периодичность модуляции диэлектрической проницаемости в среде можно различными способами. Первая группа методов основана на использовании литографических и голографических технологий. С другой стороны, такие структуры можно сформировать, используя методы самосборки. Широко распространенным примером самоорганизующихся структур могут

служить коллоидные кристаллы, обычно состоящие из сферических частиц полистирола, полиметилметакрилата или оксида кремния. Поскольку микросферы являются заряженными частицами, то весьма перспективным является подход к синтезу ФК, основанный на приложении внешнего электрического поля в процессе самосборки.

Коллоидные кристаллы, состоящие из сферических частиц, удобно рассматривать в терминах плотнейших шаровых упаковок, составленных из гексагональных плотноупакованных слоёв, каждый из которых может занимать одну из трех неравнозначных позиций А, В или С. В зависимости от последовательности чередования слоев коллоидный кристалл обладает той или иной структурой (Рис. 1). Трехслойная шаровая упаковка АВСАВС... (или АСВАСВ...) соответствует гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке, двухслойная АВАВАВ... – гексагональной плотнейшей упаковке, а при произвольном чередовании слоев АВСВАС... говорят об образовании случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ). Расчет электростатических взаимодействий однородных по размеру сфер показывает предпочтительность трехслойной (ГЦК) упаковки. Тем не менее, ввиду малого энергетического выигрыша ($\sim 10^{-3}kT$) и значительной роли тепловых флуктуаций в процессе роста синтетического опала последовательность чередования слоев во многом подчиняется вероятностному закону. Образующаяся плотноупакованная структура характеризуется произвольным порядком следования гексагональных слоев, например, АВАСВАСА...(СГПУ). В связи с этим структура коллоидных кристаллов часто не является ни идеальной ГЦК, ни идеальной ГПУ решеткой.

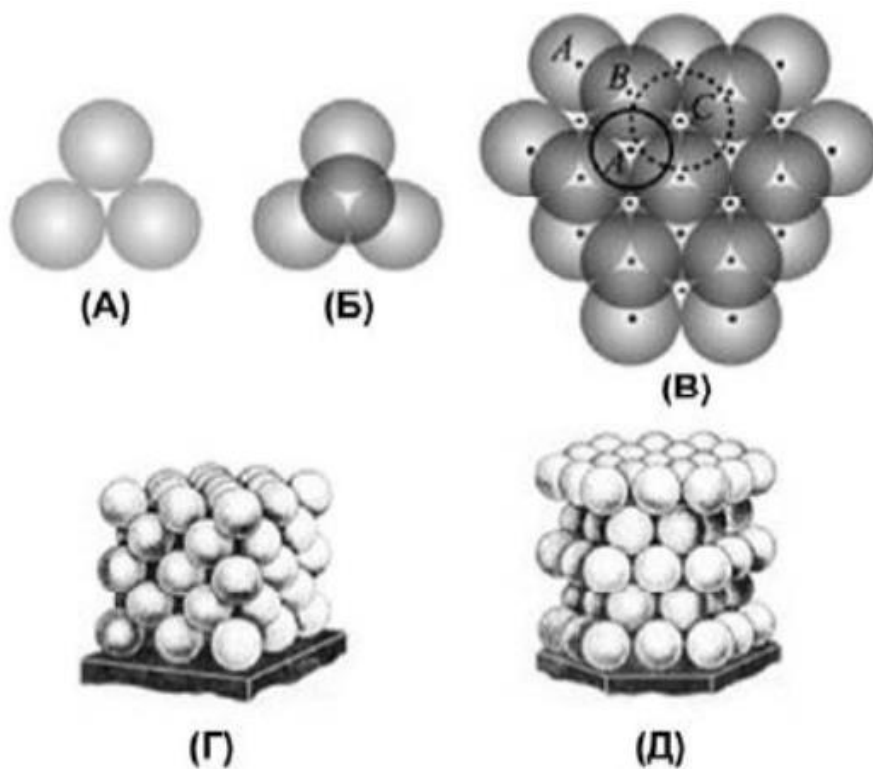


Рис. 1. Формирование плотноупакованной структуры сферических частиц: А – образование первого слоя (А); Б – второго слоя (В); В – третьего слоя (С); Г – ГЦК структура; Д – ГПУ структура

С общей точки зрения фотонный кристалл является сверхрешеткой (crystal superlattice) – средой, в которой искусственно создано дополнительное поле с периодом, на порядки превышающим период основной решетки. Для фотонов такое поле получают периодическим изменением коэффициента преломления среды – в одном, двух или трех измерениях (1D-, 2D-, 3D-фотонные структуры соответственно). Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. Поэтому такие решетки и получили особое название – фотонные кристаллы.

В зависимости от величины контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры фотонные кристаллы могут обладать полной запрещенной зоной, псевдо-запрещенной зоной или стоп-зонами. Наличие полной

запрещенной зоны означает, что в некотором спектральном диапазоне электромагнитные волны любой поляризации не могут войти в кристалл или выйти из него ни в одном кристаллографическом направлении. Псевдо-запрещенная зона характеризуется тем, что условие невозможности входа/выхода в кристалл электромагнитных волн из определенного спектрального диапазона нарушается вдоль какого-либо направления (или нескольких направлений). Под термином стоп-зона понимается диапазон длин волн, запрещенный для распространения в каком-либо определенном кристаллографическом направлении. Трехмерные фотонные кристаллы могут иметь полную запрещенную зону, псевдо-запрещенную зону и всегда имеют стоп-зоны. Двухмерные и одномерные фотонные кристаллы характеризуются только наличием стоп-зон.

К наиболее известным методам изготовления фотонных кристаллов относятся: методы травления, голографические методы, методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов – метод самосборки. Последний способ изготовления ФК представляет для нас особый интерес и исследуется в данной работе. При самопроизвольном формировании фотонных кристаллов используются коллоидные частицы (чаще всего используются монодисперсные кремниевые или полистирольные частицы, хотя и другие материалы постепенно становятся доступными для использования по мере разработки технологических методов их получения [9-12]). При создании ФК такими методами осуществляется самосборка коллоидных частиц в упорядоченные структуры (как правило, трехмерные структуры). Методы самосборки считаются весьма перспективными, поскольку относительно просты с точки зрения аппаратного оформления и не имеют фундаментальных ограничений ни на линейные размеры образцов, ни на количество ФК, производимых за один синтез. Полученные методом самосборки коллоидных частиц ФК часто называют синтетическими опалами из-за аналогии с широко известными природными минералами. При синтезе фотонных кристаллов качество образца, размер частиц, количество слоев, толщина фотонного кристалла зависят от условий синтеза: концентрации реагирующих веществ, температуры синтеза и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Дисперсионные соотношения

Под определение «фотонного кристалла» в широком смысле попадает огромное разнообразие природных и искусственных микро- и наноструктур. Фотонные кристаллы бывают различных типов и разновидностей. К ним относятся одномерные, двумерные и трехмерные фотонные кристаллы, последние из которых представляют наибольший интерес.

Периодичность структуры ФК приводит к отличию дисперсионных соотношений для фотона от случая вакуума [1]. Под дисперсионными соотношениями понимается зависимость собственных частот или резонансной частоты ω ФК от волнового вектора \mathbf{k} излучения, проходящего через него. В вакууме и в однородных средах с постоянным показателем преломления дисперсионные соотношения имеют линейный вид. В среде фотонных кристаллов они искажаются и обладают разрывами, соответствующими фотонным запрещенным зонам (Рис. 2).

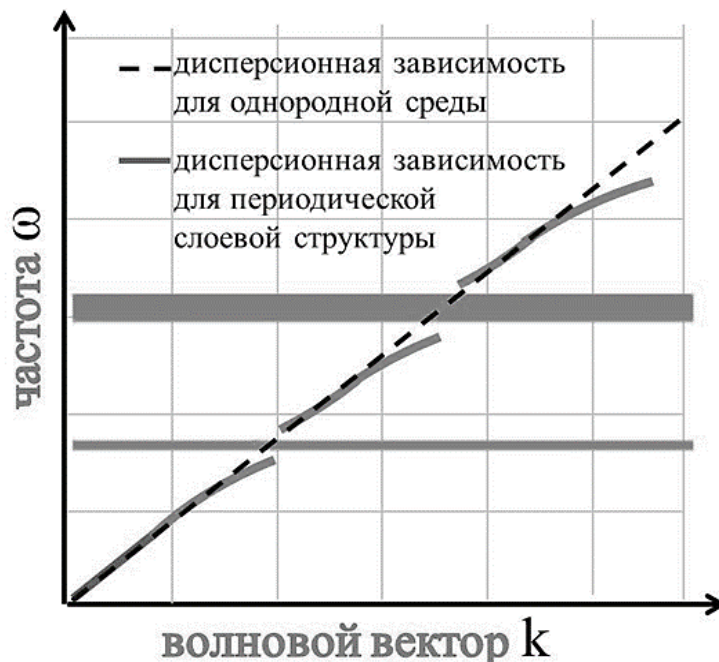


Рис. 2. Сравнение дисперсионных характеристик однородной и периодической сред

Аналогично электрическим средам, в зависимости от энергетической зонной структуры (ширины запрещенных и разрешенных зон) ФК можно разделить на проводники – способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, диэлектрики – практически идеальные зеркала, полупроводники – способные выборочно отражать свет определенной длины волны, и сверхпроводники, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться на неограниченные расстояния. В заключительной части данного пособия будет описан метод синтеза немагнитного фотонного кристалла, состоящего из диэлектриков, в котором свободные заряды и токи отсутствуют.

Важной величиной, характеризующей поле в ФК, является плотность фотонных состояний (плотность мод). Плотность фотонных состояний системы (photonic density of states, DOS) – величина, определяющая количество допустимых состояний системы, мод поля в интервале энергий E [$E, E + dE$], частоты ω [$\omega, \omega + d\omega$], или волнового вектора \mathbf{k} [$\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k}$] в единичном объеме [14]. Одним из важных свойств ФК является возможность модификации плотности состояний электромагнитного поля в заданном спектральном диапазоне. Данная особенность фотонных кристаллов может быть использована при управлении сечением спонтанного излучения возбужденных атомов или молекул, помещенных внутрь фотонных кристаллов [15], а также для описания других квантовоэлектродинамических явлений и процессов [7, 15-21].

Такие необычные оптические свойства фотонных кристаллов определяют широкую перспективу и важность их использования. На данный момент идет изучение свойств фотонных кристаллов, разработка теоретических методов их исследования, разработка и исследование различных устройств с фотонными кристаллами, практическая реализация теоретически предсказанных эффектов в фотонных кристаллах. Весьма важным является использование различных моделей фотонных кристаллов при численном моделировании, а также понимание физики процессов фотонных кристаллов на основе полученных в результате моделирования данных.

Решив задачу на определение свойств электромагнитного поля в фотонном кристалле, например, методом плоских волн или методом матриц распространения, мы можем построить плотность состояний с помощью соотношения:

$$\rho(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1BZ} d^3k \delta(\omega - \omega_{k_n}),$$

где интегрирование производится по первой зоне Бриллюэна. Здесь дельта-функция $\delta(\omega - \omega_{k_n})$ соответствует выделению собственных состояний с одной и той же частотой. Затем выполняется интегрирование, что означает суммирование собственных состояний с теми же самыми частотами в пределах одной зоны. После интегрирования выполняется суммирование по всем зонам. Плотность состояний задается для каждой из двух возможных поляризаций (ТЕ- и ТМ-поляризаций) отдельно [22, 23]. Множитель при интеграле, как правило, выбирается в связи с нормировкой блоховских функций [24].

Нулевые значения плотности состояний отвечают отсутствию собственных состояний в пределах соответствующего частотного диапазона фотонной запрещенной зоны. Вне запрещенных зон плотность состояний является отличной от нуля, в то время как появление острых пиков на границах запрещенных зон соответствует так называемой особенности Ван Хова [14]. Такие особенности возможны на частотах, при которых одна или несколько компонент групповой скорости фотонов равны нулю. Если значение плотности мод большое, то оно соответствует большому числу собственных состояний. Т.е. большое количество собственных состояний соответствует большому количеству путей, по которым излучение может пройти через фотонный кристалл, и чем больше плотность состояний, тем больше прозрачность фотонного кристалла. Для сравнения, в однородном диэлектрике плотность состояний – это монотонно возрастающая функция частоты.

Данная характеристика играет важную роль в описании свойств излучения в фотонном кристалле. Периодическая структура позволяет модифицировать плотность состояний поля в заданном спектральном диапазоне.

2. Классификация фотонных кристаллов

Фотонные кристаллы по характеру изменения коэффициента преломления можно разделить на три основных класса.

1. Одномерные ФК, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении как показано на рис. 3. На этом рис. символом Λ обозначен период изменения коэффициента преломления, n_1 и n_2 – показатели преломления двух материалов (но в общем случае может присутствовать любое число материалов). Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев различных материалов с разными коэффициентами преломления и могут проявлять свои свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям.

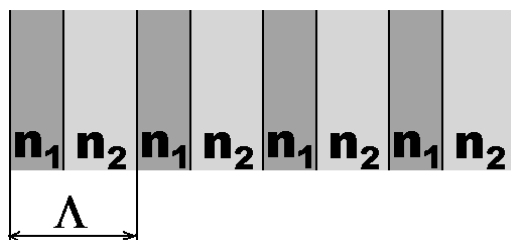


Рис. 3. Схематическое представление одномерного фотонного кристалла

К примеру, одномерный фотонный кристалл можно создать путем нанесения полосы кремния с прямоугольным сечением на подложку SiO_2 и вытравления в ней отверстий, расположенных на одной линии вдоль полосы на равном расстоянии друг от друга (Рис. 4). Такая структура формирует запрещенную зону, в чем-то аналогичную запрещенной зоне в полупроводниковых материалах. Для создания точечного дефекта (резонансной полосы) расстояние между двумя отверстиями должно незначительно превышать период структуры. Так, для прототипа фотонного кристалла с резонансной длиной волны 4500 нм расстояние между щелевыми отверстиями (с продольной осью щели вдоль продольной оси полосы) составляло 1800 нм. В другом прототипе (с центральной резонансной длиной волны 1540 нм) на кремниевой полосе вытравливалось восемь отверстий диаметром 200 нм с периодом 220 нм, кроме интервала между

четвертым и пятым (центрально-симметричными) отверстиями, который был чуть больше.

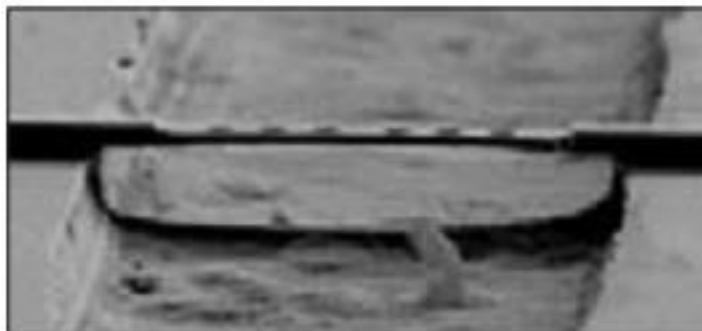


Рис. 4. Одномерный ФК – кремниевая полоса с вытравленными в ней отверстиями

Точечный дефект (резонансная полость) действует следующим образом. Белый свет, вошедший с торца планарного волновода (кремниевой полосы), распространяется вдоль него. Волна с резонансной частотой захватывается между двумя центральными отверстиями (благодаря сформированной в структуре запрещенной зоне) и многократно отражается назад-вперед между этими отверстиями (внутреннее отражение из-за зеркального эффекта в резонансной полости). Оптические колебания на резонансной частоте усиливаются за счет энергии поступающего света аналогично тому, как это происходит, например, в оптических усилителях Фабри-Перо. Другие же спектральные компоненты экспоненциально угасают (из-за запрещенной зоны). При достаточном усилении свет резонансной частоты вырывается из резонансной полости и выходит из торца волновода. Например, для второго прототипа резонансная полоса длин волн может составить 400 нм: от 1300 до 1700 нм с центральной длиной волны 1540 нм, что практически перекрывает используемые для оптической связи последние два окна прозрачности. Зеркальный эффект обусловлен значительной разницей в коэффициентах преломления Si (высокий) и SiO₂ (низкий).

2. Двухмерные ФК, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях как показано на рис. 5. На

этом рис. фотонный кристалл создан прямоугольными областями с коэффициентом преломления n_1 , которые находятся в среде с коэффициентом преломления n_2 . При этом области с коэффициентом преломления n_1 упорядочены в двумерной кубической решетке. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях, и форма областей с коэффициентом преломления n_1 не ограничивается прямоугольниками, как на рисунке, а может быть любой (окружности, эллипсы, произвольная и т.д.). Кристаллическая решетка, в которой упорядочены эти области, также может быть другой, а не только квадратной, как на приведенном рисунке.

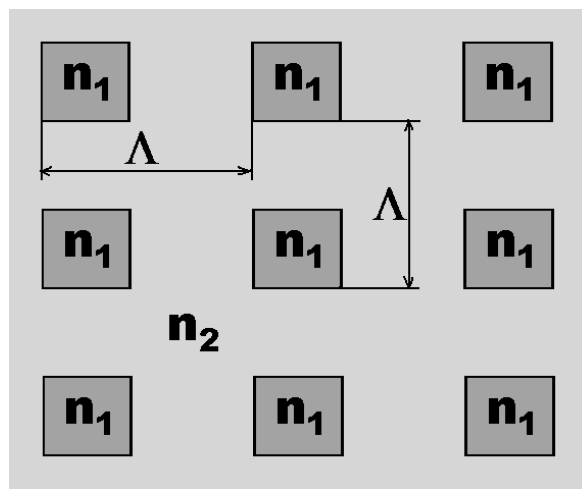


Рис. 5. Схематическое представление двумерного фотонного кристалла

Таким образом, двумерный ФК можно получить, например, формируя периодическую структуру вертикальных диэлектрических (Si) стержней, посаженных «квадратно-гнездовым способом» на подложке из двуокиси кремния. Ячейкой такого двумерного фотонного кристалла может служить симметричная решетка из девяти стержней, оптический дефект в которой вызван изменением диаметра центрального стержня на 50% (Рис. 6). В двумерном фотонном кристалле можно создать не только точечный, но и линейный дефект, который позволяет задавать направление распространения луча на резонансной частоте.

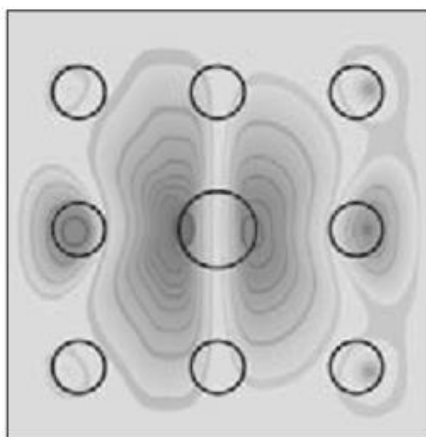


Рис. 6. Ячейка двумерного ФК с точечным дефектом

3. Трехмерные ФК, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трех пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в трех пространственных направлениях, и можно их представить как массив объемных областей (сфер, кубов и т.д.), упорядоченных в трехмерной кристаллической решетке. В таком фотонном кристалле можно создать пространственный дефект, способствующий прохождению света определенной частоты в заданном направлении в пространстве. В силу сложности создания трехмерного фотонного кристалла его часто моделируют двумерным фотонным кристаллом, создать который значительно проще. Первый трехмерный фотонный кристалл был получен Яблоновичем в 1991 году для работы в микроволновом диапазоне [25]. В качестве заготовки использовался куб диэлектрика, на поверхность которого наносилась маска с массивом отверстий, каждое из которых затем рассверливалось по трем направлениям под углом 35° к вертикали и 120° друг к другу так, что в горизонтальном сечении формировались массивы из трех отверстий, расположенных в вершинах равностороннего треугольника (Рис. 7). Данная структура получила название кристалла Яблоновича.

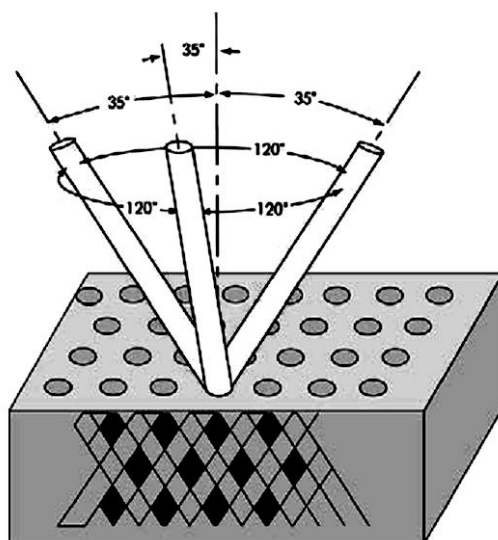


Рис. 7. Структура трехмерного ФК Яблоновича

Учитывая сложность изготовления такого кристалла, были предприняты попытки иной его сборки. Так, в 1994 году Фан (Fan) и его коллеги предложили структуру кубического фотонного кристалла, рассчитанного на субмикронные технологии и собранного послойно из двух различных диэлектрических материалов (Si и SiO_2). Каналы из материала с низким коэффициентом диэлектрической проницаемости расположены в шахматном порядке и проходят через материал с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости. В кубе вытравливались строго вертикальные отверстия, формирующие в плоскости ту же треугольную структуру, что и в фотонном кристалле Яблоновича (Рис. 8). Однако наиболее технологична структура трехмерного фотонного кристалла, формируемая по методу Линна-Флеминга (Shawn Lin, Jim Fleming – Scandia Lab). На кремниевую подложку наносят первый слой SiO_2 , в котором нарезают параллельные борозды, заполняемые поликремнием. Этот процесс повторяют, но так, что в каждом следующем слое двуокиси кремния направление нарезки борозд перпендикулярно предыдущему. После изготовления многослойной заготовки (первоначально в лаборатории была получена шестислойная структура) двуокись кремния удаляют, оставляя трехмерный остов из поликремниевых стержней (Рис. 9).

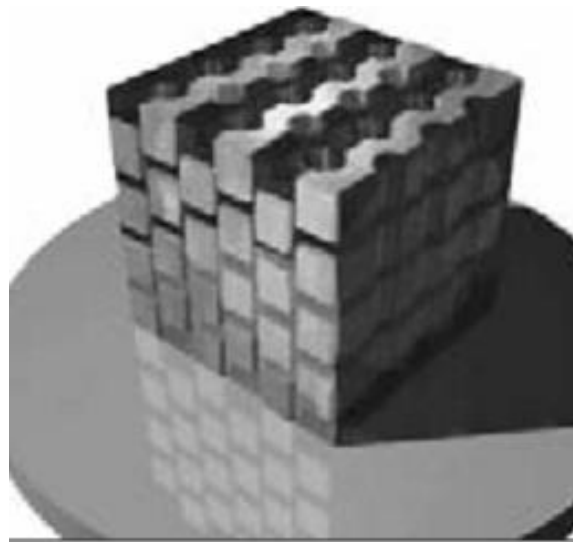


Рис. 8. Трехмерный ФК с вертикальными каналами

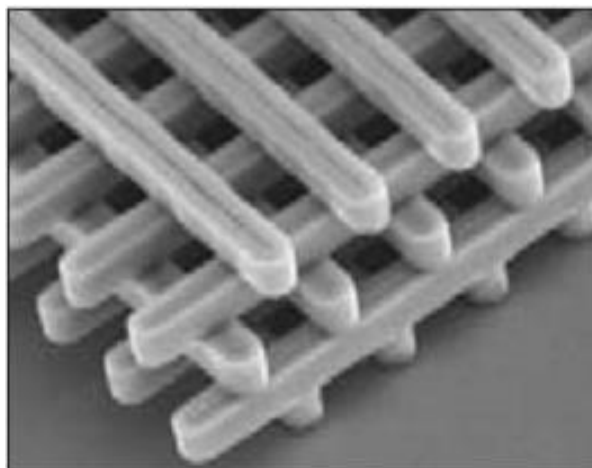


Рис. 9. Остов трехмерного ФК Линна-Флеминга

Эффективность захвата светового потока такой структурой – 95%. Однако наибольшая эффективность достигается при девятислойной структуре. Для создания световодного канала в этой структуре (например, для эффективного поворота светового потока под углом 90°) из нее нужно удалить один или несколько стержней, что непросто, но вполне возможно в рамках описанного технологического процесса.

Как и электрические среды, в зависимости от ширины запрещенных и разрешенных зон фотонные кристаллы можно разделить на проводники – спо-

способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, диэлектрики – практически идеальные зеркала, полупроводники – вещества, способные, например, выборочно отражать фотоны определенной длины волны, и сверхпроводники, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться практически на неограниченные расстояния.

Также различают резонансные и нерезонансные фотонные кристаллы [26]. Резонансные фотонные кристаллы отличаются от нерезонансных тем, что в них используются материалы, у которых диэлектрическая проницаемость (или коэффициент преломления) как функция частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте.

3. Синтез фотонных кристаллов на основе диоксида кремния

3.1. Синтез частиц диоксида кремния

Сферические частицы кремнезема (диоксида кремния) были синтезированы по методу В. Штобера и А. Финка [27]. По данному методу, сферические частицы получают реакцией гидролиза эфира ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтилортосиликат, тетраэтоксисилан, ТЭОС) в этиловом спирте. В качестве катализатора используется аммиак. В смесь этилового спирта с водой добавляют раствор аммиака (25%), затем ТЭОС. Далее, колбу с реакционной смесью плотно закрывают лабораторной пленкой, смесь интенсивно перемешивают в течение суток. Помутнение смеси в колбе свидетельствует о зарождении и росте частиц SiO_2 .

Реакция гидролиза осуществляется в несколько этапов. На первом этапе вода может гидролизовать ТЭОС с образованием $\text{HO-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этанола). При встрече двух $\text{HO-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$ в результате реакции конденсации образуется димер $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_3\text{Si-O-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, который также может гидролизываться при встрече с водой, а затем конденсироваться с другими гидролизовавшимися молекулами ТЭОС или его производных, и т.д. В результате объединения гидролизовавшихся молекул тетраэтоксисилана образуются полимерные цепочки, состоящие из элементов Si и O (так называемые полисилоксаны). По-

лосилоксаны в совокупности образуют сферические частицы диоксида кремния.

Морфология, размер и однородность сферических частиц на основе диоксида кремния контролируется концентрацией всех реагирующих компонентов в системе. В частности, для получения микросфер со средним диаметром около 550 нм все вещества смешиваются в указанных ниже объемах: ТЭОС – 8,9 мл, этанол – 162,8 мл, водный раствор NH_3 – 14 мл, H_2O – 4 мл. Перемешивание проводилось при температуре 22 °С со скоростью 1200 об/мин.

Исследование статистического распределения микросфер по размерам проводилось с использованием фотонно-корреляционной спектроскопии (Photocor Complex). Среднее значение радиуса частиц SiO_2 составило 275,1 нм, стандартное отклонение (STD) – 20,41 нм.

В своих работах [27] Штобер и Финк описали, что гидролиз ТЭОС в спиртовой среде, содержащей необходимые количества воды и аммиака, приводит к возникновению очень однородных сферических частиц кремнезема почти любого желаемого размера – от 50 до 900 нм. Похоже, что крупные сферические частицы представляют собой в действительности агрегаты, состоящие из большого числа малых частиц размером 10 нм или менее.

В публикации Д.В. Камашева [26] на основе экспериментально полученных данных по синтезу и осаждению частиц кремнезема в различных условиях была предложена модель формирования исходных частиц кремнезема, которая рассматривает процесс синтеза как следствие иерархической самоорганизации вещества на наноуровне. В работе [26] частицы кремнезема, диаметром от 150 до 800 нм, были получены методом Штобера при различных температурных ($T = 10\text{-}20^\circ\text{C}$), концентрационных и рН (9-12) значениях системы.

В зависимости от условий синтеза, форма образующихся частиц кремнезема достаточно разнообразна (Рис. 10) и удовлетворительно описывается в рамках их иерархического строения, на основе которого предложены вероятные механизмы их образования [28].

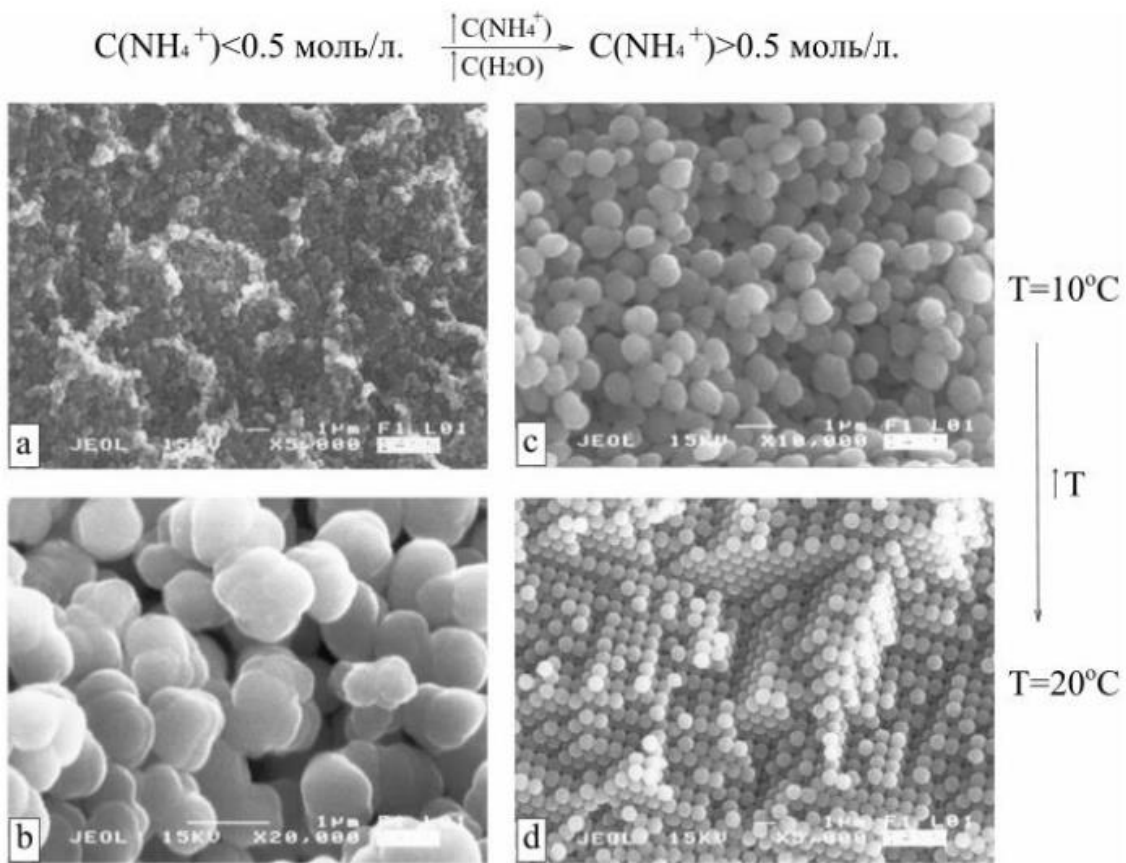


Рис. 10. Зависимость формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и температуры реакции синтеза

Согласно предложенной модели, образующиеся в результате конденсации разветвленные полимерные цепочки полисилоксанов за счет стремления поверхностной энергии к минимуму сворачиваются в первичные сферические частицы кремнезема диаметром 2,5-3,0 нм (Рис. 11).

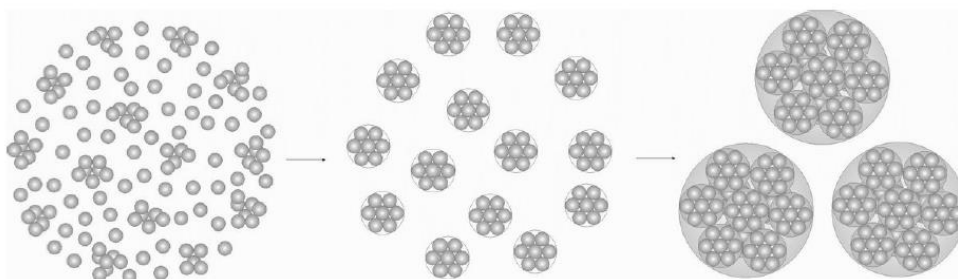


Рис. 11. Схема образования сферических частиц кремнезема по принципу иерархической агрегации

Агрегация подобных первичных частиц приводит к образованию вторичных сфер диаметром 10-50 нм, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию собственно сферических частиц кремнезема (200-600 нм), из которых, в свою очередь, слагается надмолекулярная структура. Наблюдаемый интервал в размерах вторичных и конечных сфер кремнезема обеспечивается за счет влияния на размер первичного зародыша концентрации исходных компонентов системы.

3.2. Осаждение частиц диоксида кремния

- Метод естественной седиментации:

Самым простым способом получения коллоидных кристаллов является метод естественной седиментации (Рис. 12 (а)), основанный на осаждении частиц под действием силы тяжести. Подложку, на которой формируют ФК, располагают горизонтально на дне сосуда с суспензией микросфер. Седиментация частиц приводит к повышению их концентрации в нижней части сосуда и последующей кристаллизации. Следует отметить, что данный подход позволяет получать трехмерные образцы, однако в связи с малой скоростью осаждения частиц процесс занимает большое количество времени (до нескольких месяцев). Толщину получаемой пленки фотонного кристалла можно варьировать, изменяя концентрацию суспензии микросфер.

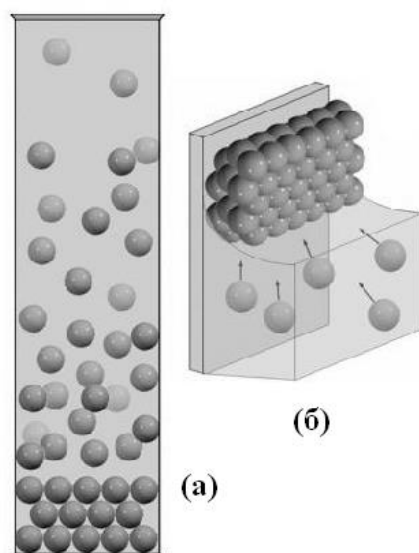


Рис. 12. Методы синтеза коллоидных кристаллов: (а) естественная седиментация и (б) вертикальное осаждение

- Метод вертикального осаждения:

Альтернативным путем сборки частиц на подложке является метод вертикального осаждения (Рис. 12 (б)). В этом случае подложку закрепляют вертикально в суспензии частиц. В результате испарения растворителя мениск движется сверху вниз, оставляя за собой однородную по толщине пленку ФК. В качестве растворителей часто выступают вода, этанол или смесь этанол-вода различного соотношения. В случае использования водных суспензий формирование кристаллов, как правило, проводят при повышенной температуре в интервале от 50 до 70 °С. Следует отметить, что качество получаемых структур напрямую зависит от параметров осаждения: концентрация микросфер, растворитель, температура и т.д. [29]. Площадь коллоидного кристалла определяется размерами подложки, а толщина пленки – концентрацией частиц в суспензии.

- Упорядочение микросфер под давлением:

Еще одним методом формирования структуры ФК является упорядочение микросфер под давлением газа. Схема эксперимента приведена на рис. 13 [30]. Нижняя пластина выступает в качестве подложки. На ее поверхности формируют рамку с каналами для ввода суспензии и для удаления растворителя.

Верхняя пластина ограничивает пространство, в котором происходит формирование ФК. Водную суспензию микросфер впрыскивают в капилляр под давлением, создаваемым потоком газа. На последней стадии ячейку выдерживают при повышенной температуре в течение нескольких часов для полного удаления растворителя.

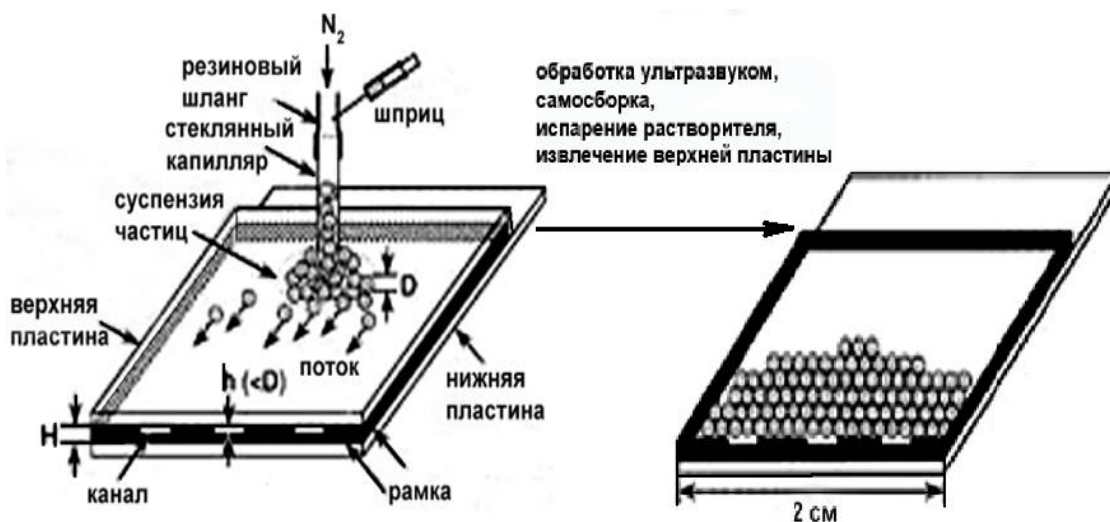


Рис. 13. Схема экспериментальной установки, использующейся для получения коллоидных кристаллов методом упорядочения частиц под давлением

- Методы синтеза, использующие электрическое поле:

В связи с наличием заряда на поверхности коллоидных частиц, одним из возможных методов их осаждения на подложку является электрофорез [31, 32]. Данный метод основан на том, что при приложении внешнего электрического поля происходит миграция заряженных частиц к соответствующим электродам: отрицательно заряженные частицы притягиваются к аноду, а положительно заряженные – к катоду. Естественно, что в этом случае в качестве подложки должна выступать проводящая пластина. Электрофоретическое осаждение частиц (микросферы из полистирола, оксида кремния) проводят при напряженности $1 \div 2$ В/см в течение часа. После осаждения коллоидный кристалл высушивают до полного удаления растворителя.

В работе [33] был разработан метод вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля. В этом случае формирование коллоидных кристаллов происходит в мениске суспензии на вертикально расположенных подложках, между которыми прикладывают разность потенциалов (Рис. 14). Несмотря на отрицательный заряд частиц, в некотором интервале напряжений ФК формируются на обоих электродах. В связи с электростатическим притяжением между частицами и подложкой на аноде увеличивается толщина образующейся пленки, в то время как отталкивание между ними на катоде приводит к формированию коллоидного кристалла меньшей толщины. Авторами было показано [33], что сформированная на катоде плёнка из отрицательно заряженных полистирольных микросфер характеризуется преимущественно ГЦК структурой, тогда как покрытия, образующиеся на аноде, представляют собой случайную гексагональную плотнейшую упаковку микросфер.

Таким образом, метод вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля позволяет получать на катоде коллоидные кристаллы с преимущественно ГЦК структурой. Кроме того, приложение переменного электрического поля в плоскости подложки приводит к увеличению размера доменов формируемой структуры, что улучшает оптические характеристики получаемых образцов. Следовательно, объединение этих двух методов синтеза может привести к созданию оптимального метода получения фотонных кристаллов на основе самоорганизующихся структур.

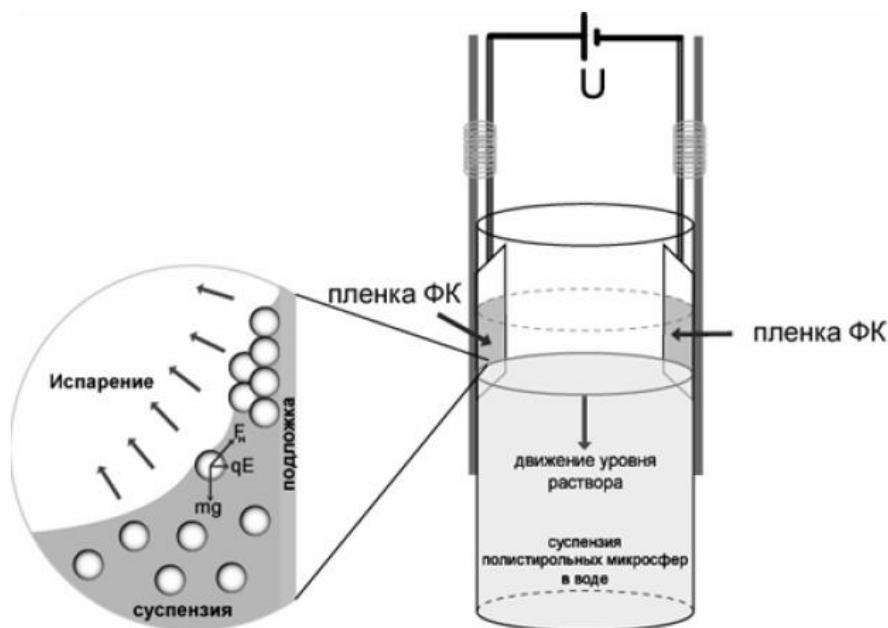


Рис. 14. Схематическое представление метода вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля.

В данной работе использовался метод вертикального осаждения. Для осаждения частиц SiO_2 использовали стеклянные подложки. Далее подложки были размещены на внутренней поверхности цилиндрического стакана таким образом, чтобы верхний край подложек был на уровне границы раздела суспензия-воздух. Затем стакан с подложками и суспензией был помещен в сушильный шкаф на 24 часа при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 Характеризация коллоидного фотонного кристалла

Типичный спектр пропускания пленочного коллоидного кристалла в направлении, перпендикулярном поверхности образца, представлен на рис. 15. Первый минимум в области около 1065 нм соответствует 1-ой стоп-зоне, обусловленной дифракцией в плоскостях (111). Две другие соседние стоп-зоны в области $400\text{--}600\text{ нм}$ перекрываются, вследствие чего образуется широкий провал.

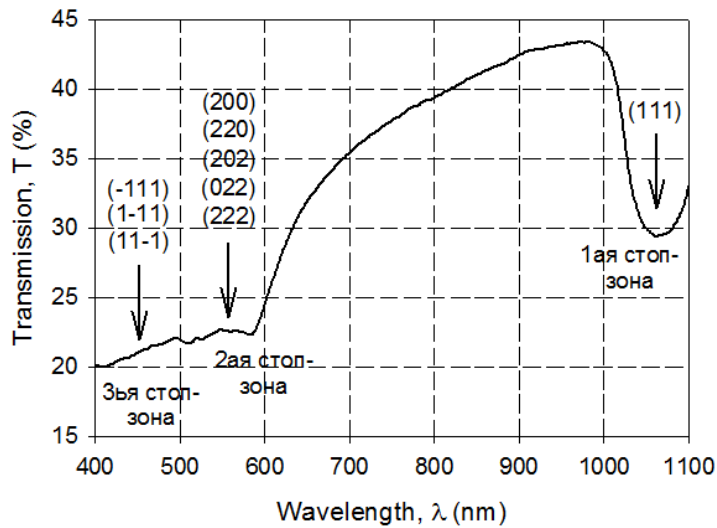


Рис. 15. Спектр пропускания ФК в направлении, перпендикулярном поверхности образца

Спектр интерпретировался на основе закона Брэгга-Вульфа для нормального падения:

$$\lambda = \frac{2d_{(hkl)}}{k} n_{eff} \cos \Theta_{(hkl)},$$

где $d_{(hkl)}$ – межплоскостное расстояние для (hkl) плоскостей, k – порядок дифракции, λ – длина волны излучения в вакууме, n_{eff} – эффективный показатель преломления и $\Theta_{(hkl)}$ – угол между направлением распространения света внутри ФК и нормалью к (hkl) плоскостям. Эффективный показатель преломления был представлен как

$$n_{eff} = \sqrt{n^2 \cdot f + n_{air}^2 \cdot (1 - f)},$$

где n – показатель преломления вещества микросфер, n_{air} – показатель преломления воздуха, и f – объемная доля микросфер. Данным методом исследуются спектры фотонных кристаллов не только на основе частиц SiO_2 , но также на основе полистирола. Так как $n_{air} \approx 1$, $n(\text{SiO}_2) \approx 1.45$, $n(\text{полистирол}) \approx 1.5$ и для идеальной плотнейшей шаровой упаковки $f \approx 0.74$, то получаем $n_{eff} = 1.35$ для ФК на основе диоксида кремния, $n_{eff} = 1.37$ для ФК на основе полистирола.

При анализе спектров, полученных в направлениях, отличных от нормального к поверхности образца, использовать закон Брэгга-Вульфа уже нельзя, т.к. он не учитывает преломление света на границе раздела «воздух-ФК». В частности, в случае наклонного падения света на поверхность образца формула для длины волны света, дифрагированного на плоскостях (111), параллельных поверхности, с учетом закона Снеллиуса имеет вид

$$\lambda = 2d_{(111)}\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \Theta},$$

По снятым спектрам пропускания (для ФК на основе полистирола, Рис. 16(a)) и отражения (для ФК на основе SiO₂, Рис. 16(б)) при различных углах Θ_i падения света на поверхность образцов могут быть получены значения λ_i , соответствующие минимумам пропускания и максимумам отражения ФК на основе полистирола и SiO₂ соответственно.

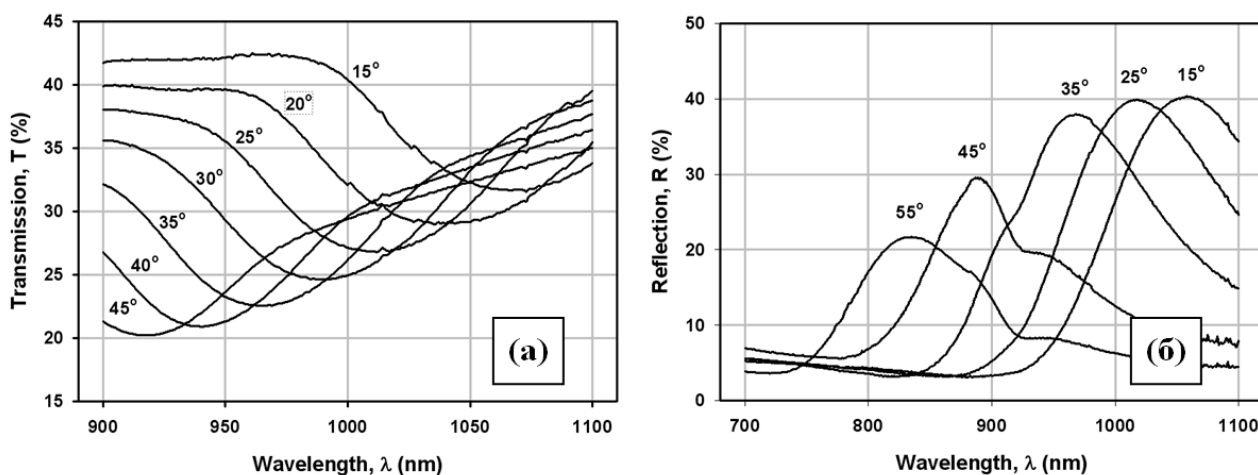


Рис. 16. Спектры пропускания ФК на основе полистирола (а) и спектры отражения ФК на основе SiO₂ (б), полученные при различных углах падения света Θ на поверхность образца

На рис. 17 точками отмечены экспериментальные зависимости между положениями запрещенной зоны λ от угла падения Θ для образцов на основе полистирольных микросфер (Рис. 17(a)) и микросфер SiO₂ (Рис. 17(б)) в координатах $(\sin^2\Theta - \lambda^2)$.

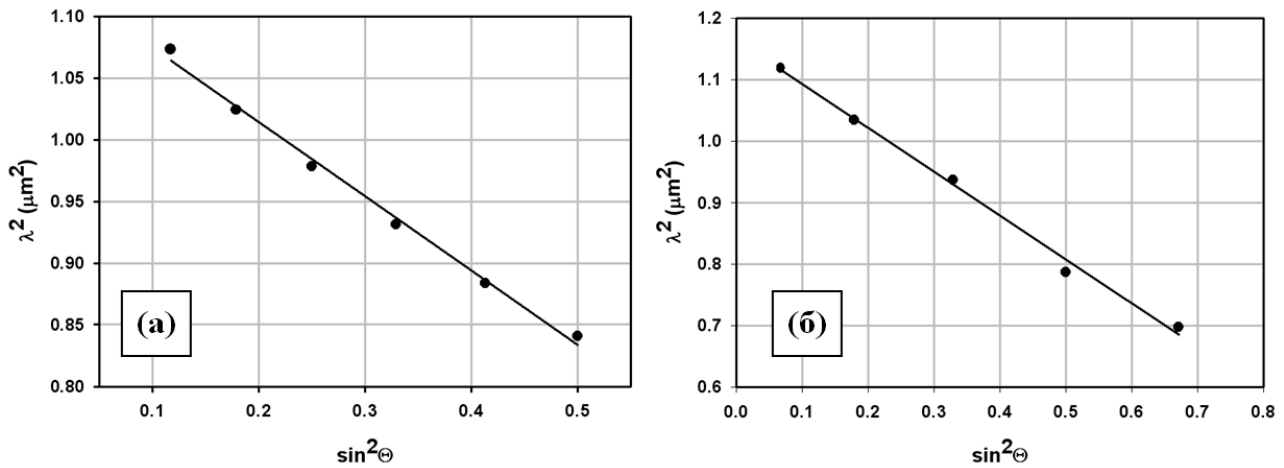


Рис. 17. Зависимости положения запрещенной зоны λ от угла падения Θ для полистирольных образцов (а) и для образцов на основе SiO_2 (б) координатах $(\sin^2\Theta - \lambda^2)$

Как и следует из приведенной выше формулы, эти зависимости хорошо описываются линейными функциями с коэффициентами корреляции -0.9972 и -0.9947 (для (а) и (б) рис. 17 соответственно). По пересечению графиков с осью ординат и по угловым коэффициентам были определены эффективные показатели преломления (n_{eff}) и средние расстояния между центрами соседних сферических частиц (D) для образцов ФК на основе диоксида кремния и полистирола. Для образцов, чьи спектры показаны на рис.16, были получены следующие значения:

- 1) Полистирольный ФК, $n_{eff} = 1.37 \pm 0.21$, $D = 475 \pm 23$ нм;
- 2) ФК на основе SiO_2 , $n_{eff} = 1.32 \pm 0.05$, $D = 517 \pm 35$ нм.

Полученные значения эффективного показателя преломления соответствуют рассчитанным n_{eff} для полистирола и диоксида кремния. Кроме того, найденные значения D хорошо согласуются со значениями расстояния между центрами соседних микрочастиц 490 ± 28 нм и 497 ± 31 нм (для ФК на основе полистирола и SiO_2 соответственно), которые были измерены по АСМ-изображениям фотонных кристаллов (Рис. 18).

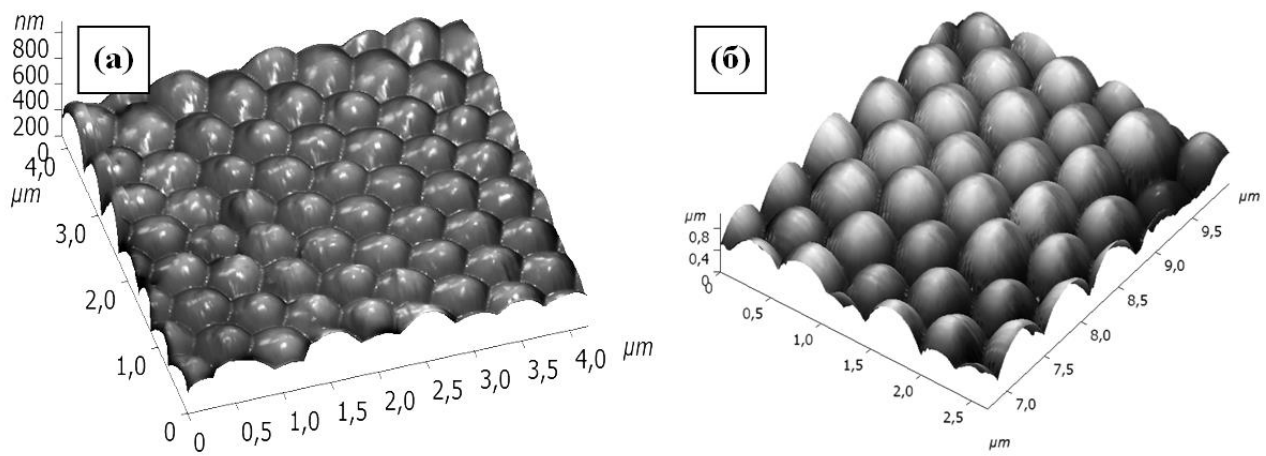


Рис. 18. АСМ-изображения поверхностей ФК на основе полистирола (а) и диоксида кремния (б)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование (Рис. 19): дозатор лабораторный (1), мерный цилиндр 100 мл (2), стакан лабораторный (3), колба 500 мл (4), магнитная мешалка (5), вытяжной шкаф (6), сушильный шкаф (7), стеклянные подложки, пленка, канцелярская резинка, спирт, вода проточная и дистиллированная, аммиак, тетраэтоксисилан (ТЭОС).



Рис. 19. Оборудование, используемое в эксперименте по синтезу опалоподобных фотонных кристаллов.

Ход работы:

Надеть халаты. Приготовить рабочее место. Тщательно промыть лабораторную посуду.

По данным, полученным от инженера, смешать в колбе (4) А мл спирта, В мл воды дистиллированной, С мл аммиака, D мл ТЭОС. Для измерения объема спирта использовать мерный цилиндр (2), а для воды, аммиака и ТЭОС – дозатор (1). Необходимо держать дозатор строго вертикально и промывать перед

каждым использованием. Все действия производить внутри вытяжного шкафа (6).

Закрывать колбу двумя слоями пленки и зафиксировать время приготовления раствора (после добавления ТЭОС).

Записать температуру в комнате, на улице, относительную влажность и давление.

Установить колбу с приготовленным раствором на магнитную мешалку (5), предварительно погрузив на дно колбы крестообразный магнит. Установить частоту перемешивания 1200 об/мин. Время перемешивания – минимум 24 часа.

По истечении времени перемешивания, используя пару капель (дозатор) полученного раствора, определить размер частиц диоксида кремния методом динамического рассеяния с помощью анализатора размеров частиц Photocor Complex (см. методическое пособие к лабораторной работе «Метод динамического рассеяния света. Спектрометр (Анализатор размеров частиц) Photocor Complex»).

Промыть стеклянные подложки в ультразвуковой ванне (8). Промыть лабораторный стакан (3) проточной водой. Подсушить подложки и стакан в сушильном шкафу.

Закрепить в лабораторном стакане подложки (Рис. 20).

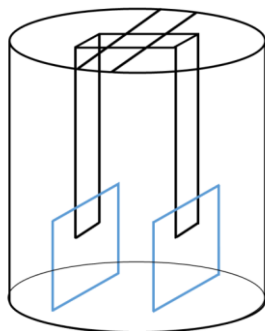


Рис. 20. Стакан с подложками.

Внутри вытяжного шкафа аккуратно влить раствор в стакан так, чтобы подложки были полностью погружены в раствор.

Повторить пункт 4.

Поставить стакан с подложками и раствором в сушильный шкаф и выставить температуру 60°C. Среднее время сушки – 24 часа.

По истечении срока сушки аккуратно извлечь подложки из стакана и уложить на планшет.

Промыть использованное оборудование.

Повторить пункты 3-13, увеличивая объем ТЭОС на 0,5 мл. Использовать ту же магнитную мешалку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [Text] / E. Yablonovitch // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 2059 – 2062.
2. Lopez, C. Materials aspects of photonic crystals [Text] / C. Lopez // *Advanced Materials.* – 2003. – V. 46. – P. 1679 – 1704.
3. Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device [Text] / K. Asakawa [et al.] // *New J. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 208.
4. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals [Text] / P. Lodahl [et al.] // *Nature.* – 2004. – V. 430. – P. 654 – 657.
5. Photonic band gap in a superconductor-dielectric superlattice [Text] / C.H.R. Ooi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 5920 – 5923.
6. Wu, C.-J. Photonic band structure for a superconductor-dielectric superlattice [Text] / C.-J. Wu, M.-S. Chen, T.-J. Yang // *Physica C: Superconductivity.* – 2005. – V. 432. – P. 133 – 139.
7. John, S. Localization of superradiance near a photonic band gap [Text] / S. John, T. Quang // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74 – P. 3419–3422.
8. Gainutdinov, R. Kh. Electron rest mass and energy levels of atoms in the photonic crystal medium [Text] / R. Kh. Gainutdinov, M. A. Khamadeev, M. Kh. Salakhov // *Phys. Rev. A.* – 2012. – V. 85. 053836(1-7).
9. Photoinduced formation of gold nanoparticles into vinyl alcohol based polymers [Text] / A. Pucci [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 1058 – 1066.
10. Novel nanoparticle matter: ZrN-nanoparticles [Text] / A. Reinholdt [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics.* – 2003. – V. 77. – P. 681 – 686.

11. Maedler, L. Simultaneous deposition of Au nanoparticles during flame synthesis of TiO₂ and SiO₂ [Text] / L. Maedler, W.J. Stark, S.E. Pratsinisa // J. Mater. Res. – 2003. – V. 18. – P. 115 – 120.
12. Silica-based composite and mixed-oxide nanoparticles from atmospheric pressure flame synthesis [Text] / K.K. Akurati [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 8. – P. 379 – 393.
13. Yablonovitch, E. Photonic band-gap structures [Text] / E. Yablonovitch // J. Opt. Soc. Am. B. – 1992. – V. 10. – P. 287–293.
14. Оптика наноструктур: монография [Текст] / С. В Гапоненко [и др.]: Под ред. А.В. Федорова // СПб.: Недра. – 2005. – С. 325 – ил. Библиогр.: С. 323–325 (60 назв.). – 200 экз. – ISBN 5-94089-059-8.
15. Coherent control of spontaneous emission near a photonic band edge: a single-atom optical memory device [Text] / T. Quang, M. Woldeyohannes, S. John, G.S. Agarwal // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – P. 5238–5241.
16. John, S. Quantum electrodynamics near a photonic band gap: photon bound states and dresses atoms [Text] / S. John, J. Wang // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. 64. – P. 2418–2421.
17. Radiating dipoles in photonic crystals [Text] / K. Busch, N. Vats, S. John, B. C. Sanders // Phys. Rev. Lett. E. – 2000. – V. 62 – P. 4251.
18. Zhu, Shi-Yao Quantum Interference Effects in Spontaneous Emission from an Atom Embedded in a Photonic Band Gap Structure [Text] / Shi-Yao Zhu, Hong Chen, Hu Huang // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79, P. 205.
19. John, S. Quantum optics of localized light in a photonic band gap [Text] / S. John, J. Wang // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43. – P. 12772–12789.
20. Bay, S. Fluorescence into Flat and Structured Radiation Continua: An Atomic Density Matrix without a Master Equation [Text] / S. Bay, P. Lambropoulos, and K. Mølmer // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – P. 2654 – 2657.
21. Bay, S. Atom-atom interaction in strongly modified reservoirs [Text] / S. Bay, P. Lambropoulos, Klaus Mølmer // Phys. Rev. A – 1997. – V. 55 – P. 1485.

22. Bush, K. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems [Text] / K. Busch, S. John // Phys. Rev. E – 1998. – V. 58 – P. 3896–3908.
23. Alvarado-Rodriguez, I. Density of states for a dielectric superlattice: TE polarization [Text] / I. Alvarado-Rodriguez, P. Halevi, J. J. Sanchez-Mondragon // Phys. Rev. E – 1999. – V. 59 – P. 3624–3630.
24. Skorobogati, M. Fundamentals of Photonic Crystal Guiding [Text] / M. Skorobogati, Y. J. Yang // Cambridge university press. – 2009. – 267 P.
25. Yablonovitch, E. Photonic band structure: the face centered-cubic case employing nonspherical atoms [Text] / E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. Leung // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 67. – P. 2295– 2298.
26. Камашев, Д.В. Экспериментальное моделирование процессов образования надмолекулярных структур кремнезема [Текст] / Д.В. Камашев // Ж. Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2006. – №.1. – С. 24 – 26.
27. Stober, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [Text] / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26. – P. 62.
28. Камашев, Д.В. Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц [Текст] / Д.В. Камашев // Новые идеи и концепции в минералогии. – 2002. – С. 185–186.
29. Li, H.L. Solvent effects in colloidal crystal deposition [Text] / H.L. Li, F. Marlow // Chem. Mater. – 2006. – V.18. N.7. – P.1803 – 1810.
30. Park, S.H. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters [Text] / S. H. Park, Y. Xia // Langmuir. – 1999. – V. 23. – P. 266 – 273.
31. Bohmer, M. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition [Text] / M. Bohmer // Langmuir. – 1996. – V.12. N.24. – P. 5747 – 5750.
32. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: a technique for rapid production of high-quality opals [Text] / A. L. Rogach [et al.] // Chemistry of Materials. –2000. – V. 12, N. 9. – P. 2721 – 2726.

33. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations [Text] / Y. V. Miklyaev [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V.82 – P.1284 – 1286.