

УДК 535.326

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А.А. Ахмадеев, М.Х. Салахов, Е.В. Сарандаев, С.О. Сердюк

Аннотация

Исследована динамика роста микрочастиц диоксида кремния с целью определения оптимального времени формирования микросфер для последующего синтеза фотонных кристаллов. Проведено сравнение полученных результатов с известными литературными данными.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, коллоидный раствор, микросферы диоксида кремния.

Введение

Фотонный кристалл (ФК, photonic crystal) – это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления в пространственных направлениях. 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]. Благодаря зонной структуре энергетического спектра ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников [2]. Ожидается, что ФК произведут революцию в оптике и оптоэлектронике, по масштабам сравнимую с той, что произвели полупроводники в электронике. На основе ФК будут созданы высокоэффективные светоизлучающие элементы и низкопороговые лазеры, оптические переключатели и фильтры, «суперпризмы» и волноводы нового типа, а в перспективе – сверхбыстрые оптические компьютеры. В настоящее время предложены многочисленные подходы к созданию ФК. В частности, 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. Образцы, получаемые большинством существующих методов, обладают теми или иными структурными несовершенствами, что существенно отражается на их оптических свойствах. Таким образом, изучение влияния параметров синтеза на результат с целью совершенствования этих методик является для нас актуальной задачей.

Морфология, размер и однородность сферических частиц из диоксида кремния контролируются концентрацией всех реагирующих компонентов в системе.

Табл. 1

Средние значения диаметров (D) микросфер SiO₂, полученных при разных длительностях (t) реакции

t , мин	3	5	10	35	180	240	600	720	840	1020
D , нм	287	390	520	674	785	780	801	800	787	817

Не менее существенное влияние на свойства получаемых микрочастиц оказывает также длительность проведения реакции в процессе их роста. Например, в работе [3] исследовалось влияние соотношения концентраций мономера и стабилизатора на размер получаемых сферических частиц на основе полиметилметакрилата, а также влияние времени синтеза. В настоящей работе методами атомно-силового микроскопа (АСМ) было проведено аналогичное исследование динамики процесса формирования микросфер из диоксида кремния.

1. Экспериментальная часть

Синтез ФК на основе микрочастиц диоксида кремния осуществляется методом самосборки сферических частиц SiO₂ в упорядоченные слои. К основным методам формирования упорядоченных структур относят естественную седиментацию [4] и осаждение микросфер на вертикальную подложку под действием капиллярных сил (так называемое вертикальное осаждение) [5]. В случае естественной седиментации суспензия частиц разбавляется дистиллированной водой и помещается в неплотно закрытый высокий цилиндр. При этом происходит протекание двух параллельных процессов: осаждение микрочастиц и испарение растворителя, которое завершается через 1–6 месяцев (в зависимости от объема суспензии и ее концентрации). Для упорядочения частиц методом вертикального осаждения в суспензию микросфер вертикально помещают тонкую тщательно очищенную стеклянную пластинку. При этом на границе раздела сред «жидкость – воздух – подложка» образуется мениск, в который коллоидные частицы втягиваются под действием капиллярных сил. По мере испарения жидкости мениск движется вниз по поверхности стекла, оставляя за собой тонкую однородную пленку из упорядоченных микросфер.

В настоящей работе микрочастицы диоксида кремния были получены методом В. Штобера и А. Финка [6] – реакцией гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой смеси при наличии катализатора (гидрат аммония). После добавления в водно-спиртовую смесь тетраэтоксисилана начинала происходить реакция, о чем свидетельствует помутнение раствора – образование частиц SiO₂. В процессе реакции вся смесь интенсивно перемешивалась в течение суток. Несмотря на простоту такого метода, на конечный результат влияет множество различных факторов, таких, как точность дозировки составляющих веществ, чистота составляющих веществ, порядок смешивания реагентов и др. Как было сказано, на размер получаемых частиц SiO₂, при неизменных концентрациях реагирующих компонентов, существенное влияние оказывает время проведения реакции в процессе роста частиц. В связи с этим нами была изучена динамика роста микрочастиц от времени синтеза. С этой целью на протяжении 17 ч в процессе синтеза проводился отбор небольших количеств раствора из реакционной смеси через некоторые интервалы времени. Далее эти пробы раствора наносились на стеклянные подложки и сразу же высушивались до полного испарения всех летучих компонентов. Оставшиеся микрочастицы на подложках изучались с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT MDT).

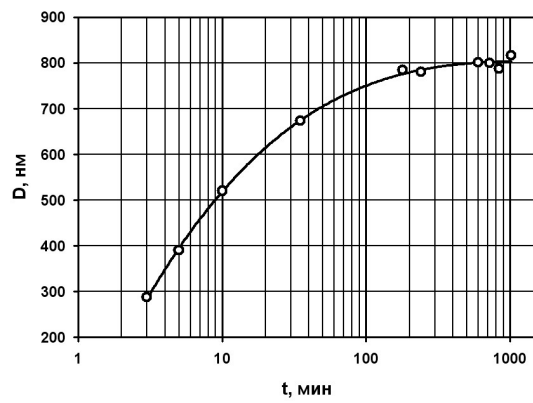


Рис. 1. Зависимость среднего значения диаметра (D) микросфер от продолжительности (t) реакции

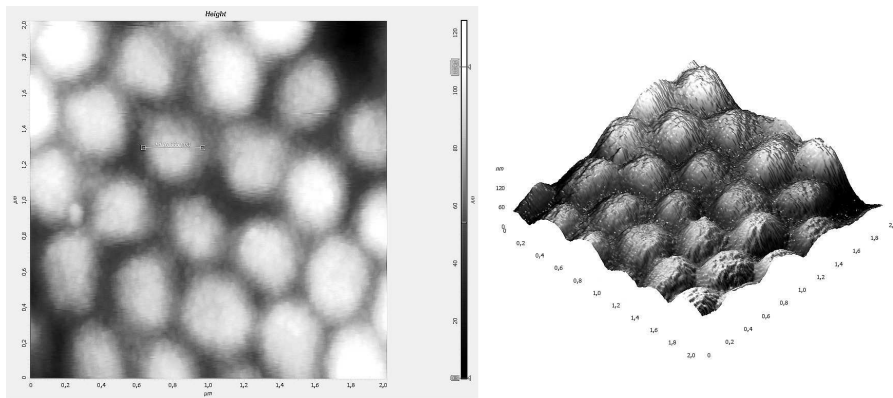


Рис. 2. АСМ-изображение (плоское и трехмерное, 2×2 мкм) поверхности образца со средним размером частиц 390 нм. Длительность синтеза – 5 мин

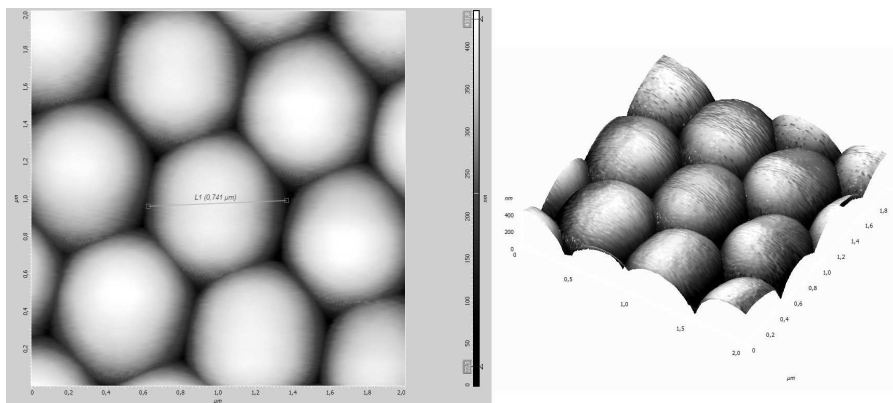


Рис. 3. АСМ-изображение (плоское и трехмерное, 2×2 мкм) поверхности образца со средним размером частиц 674 нм. Длительность синтеза – 35 мин

В табл. 1. представлены полученные значения диаметров микрочастиц диоксида кремния при разных временах длительности реакции, а на рис. 1 показана зависимость диаметра от времени реакции. Полученная зависимость диаметра микросфер SiO₂ от длительности реакции имеет вид, аналогичный зависимости, изученной в [3] для микрочастиц полиметилметакрилата. Согласно графику в течение 180 мин (3 ч) происходит заметный рост частиц, при этом средний диаметр увеличивается от 300 до 800 нм. При длительности реакции $t > 180$ мин размер микрочастиц перестает сильно меняться и остается равным примерно 800 нм. Таким образом, синтез микрочастиц SiO₂ с размером около 800 нм может быть завершен в течение 3 ч. Дальнейшее увеличение времени реакции не приводит к возрастанию диаметра частиц.

Следует отметить не менее интересный тот факт, что пробы раствора, выделенные нами в течение всего синтеза микрочастиц, после высушивания оставляли плотноупакованные структуры микросфер на подложках. На рис. 2 и 3 представлены некоторые из полученных нами АСМ-изображений. На рис. 2 дано изображение микросфер, синтезированных за 5 мин, со средним размером 390 нм, на рис. 3 – изображение частиц, синтезированных в течение 35 мин, со средним размером 674 нм. На АСМ-изображении, представленном на рис. 2, можно увидеть, что микросферы со средним размером 390 нм, в свою очередь, состоят из более мелких первичных микросфер размерами 10–50 нм, агрегация которых привела к образованию крупных микросфер. Наличие качественных плотноупакованных структур на большинстве АСМ-изображений может говорить о сравнительно малом разбросе частиц по размерам, что привело к самосборке частиц в такие упорядоченные структуры.

Заключение

Синтез сферических микрочастиц диоксида кремния с рассмотренными оптимальными параметрами приводит к образованию частиц с малым разбросом по размерам (не более 10%). Показано, что на размер синтезируемых микрочастиц оказывает влияние длительность проведения реакции, при которой происходит рост частиц. Согласно нашим результатам рост частиц диоксида кремния происходит в течение 3 ч, после чего можно начинать синтез ФК методом самосборки. Полученная нами зависимость диаметра микросфер от времени проведения синтеза находится в согласии с литературными данными [3].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-5289.2010.2 и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 02.740.11.0428).

Summary

A.A. Akhmadeev, M.Kh. Salakhov, E.V. Sarandaev, S.O. Serdyuk. Study of the Features of Synthesis of Photonic Crystals Based on Silicon Dioxide.

The authors investigated the growth dynamics of microparticles of silicon dioxide to determine the optimal time of the formation of microspheres for further synthesis of photonic crystals. The obtained results were compared with the well known published data.

Key words: photonic crystal, colloidal suspension, silicon dioxide microspheres.

Литература

1. *Yablonovitch E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – P. 2059–2062.

2. *Lopez C.* Materials aspects of photonic crystals // *Adv. Materials.* – 2003. – V. 46. – P. 1679–1704.
3. *Klein S.M., Manoharan V.N., Pine D.J., Lange F.F.* Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer // *Colloid Polym. Sci.* – 2003. – V. 282. – P. 7–13.
4. *Денискина Н.Д., Калинин Д.В.* Благородные опалы природные и синтетические. – Новосибирск: Наука, 1987. – 180 с.
5. *Vlasov Y.A., Bo X.-Z., Sturm J.C., Norris D.J.* On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals // *Nature.* – 2001. – V. 414. – P. 289–293.
6. *Stober W., Fink A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci.* – 1968. – V. 26. – P. 62–69.

Поступила в редакцию
01.02.10

Ахмадеев Альберт Азатович – студент кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

Сарандаев Евгений Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Evgenii.Sarandaev@ksu.ru*

Сердюк Сергей Олексович – студент кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *SithAlbert@ya.ru*