

УДК 535.326

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР

*А.А. Ахмадеев, Д.К. Жарков, М.Х. Салахов,
Е.В. Сарандаев, С.О. Сердюк*

Аннотация

Предлагается эффективный метод выявления структурных дефектов фотонных кристаллов, который можно использовать для совершенствования различных процессов синтеза образцов. Исследуются структурные характеристики фотонных кристаллов на основе полистирольных микросфер методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: фотонный кристалл, метод вертикального осаждения, фотонная запрещенная зона.

Введение

Одним из важных направлений современной физики является исследование фотонных кристаллов (ФК) – композитных материалов с пространственно-периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, имеющих фотонные запрещенные зоны (стоп-зоны) в спектре собственных электромагнитных состояний. Благодаря зонной структуре энергетического спектра ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников [1]. Наличие полной запрещенной зоны приводит, например, к подавлению спонтанного излучения из образца [2] и другим важным оптическим эффектам [3]. Ожидается, что ФК произведут революцию в оптике и оптоэлектронике – 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, основанные на использовании литографии, интерференционной голографии и самосборки коллоидных частиц. Все существующие методики обладают своими преимуществами и недостатками. В частности, исследуемый в работе ФК получен методом самосборки близких по размеру сферических коллоидных частиц. 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. Для ФК, полученных указанными и другими методами, характерны структурные дефекты различных типов. Точечные дефекты, например, достаточно просто регистрируются методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Различные протяженные дефекты, такие, как дефекты упаковки и домены, выявить СЭМ и другими известными методами достаточно трудно. Следовательно, разработка способов регистрации и изучение структурного несовершенства ФК является

актуальной задачей, так как позволяет в конечном итоге улучшать методики синтеза ФК. Целью данной работы является выявление структурных дефектов ФК для дальнейшей модернизации методики синтеза ФК, а также измерение параметров образца ФК на основе полистирола с использованием спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В работе исследовался ФК, синтезированный из полистирольных сфер. Полистирол представляет интерес как модельный материал для совершенствования методик самосборки ФК, а также в качестве основы для синтеза инвертированных опалов – пористых структур, полученных посредством заполнения пустот между сферическими частицами в матрице требуемым веществом и селективного удаления микросфер.

1. Метод вертикального осаждения для синтеза коллоидных фотонных кристаллов

Процесс синтеза ФК на основе полистирольных микрочастиц состоит из двух основных этапов. На первом этапе реакцией полимеризации стирола под воздействием катализатора получают коллоидный раствор сферических микрочастиц полистирола. Варьируя концентрации исходных веществ, можно получить микросферы любого желаемого диаметра от 200 до 700 нм. На втором этапе осуществляется самосборка полученных микрочастиц 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].

Для упорядочения частиц методом вертикального осаждения, который использовался в работе, в суспензию микросфер вертикально помещали тонкую тщательно очищенную стеклянную пластинку. При этом на границе раздела сред «жидкость – воздух – подложка» появлялся мениск, в который коллоидные частицы втягивались действием капиллярных сил. По мере испарения жидкости при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ мениск двигался вниз по поверхности стекла, оставляя за собой тонкую однородную пленку из упорядоченных микросфер.

Таким образом, данный метод позволяет относительно быстро получить образец ФК в виде тонкой пленки на стеклянной подложке. Исследуемый в данной работе образец ФК на основе полистирольных микросфер был синтезирован в лаборатории факультета наук о материалах Московского государственного университета. Исследование образца проводилось на кафедре оптики и нанофотоники физического факультета Казанского государственного университета с использованием атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima фирмы NT-MDT, спектрофотометра Lambda 35 фирмы Perkin Elmer и другой аппаратуры.

2. Метод регистрации оптических неоднородностей фотонного кристалла

Как уже отмечалось, в процессе синтеза ФК образуются случайные дефекты, поскольку при самосборке коллоидных частиц избежать структурного несовершенства принципиально невозможно. Такая неупорядоченность в структуре ФК может проявлять себя, в том числе, в слабом изменении оптической неоднородности вдоль поверхности ФК. Для проверки этого предположения нами был использован просвечивающий сканер HP Scanjet 3800 с разрешением 2400×2400 dpi. Как и предполагалось, оптическая неоднородность оказалась довольно слабой и плохо проявлялась при сканировании в белом свете. Для усиления контраста были использованы оптические фильтры. Наибольший контраст получился с фильтром 3С-11 (рис. 1).

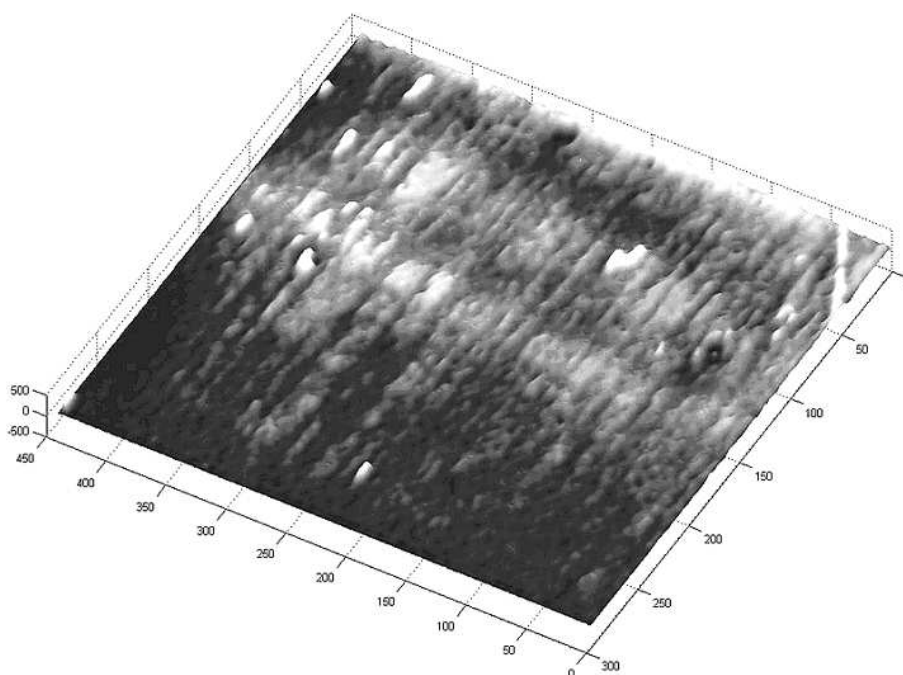


Рис. 1. Изображение выделенного участка ФК размером $4.89 \times 3.44 \text{ мм}^2$, характеризующего распределение оптической плотности по поверхности кристалла

Как видно, характер неоднородностей имеет вид протяженных вертикальных образований (полос). Причину таких неоднородностей предполагается исследовать в дальнейшем. Однако на основании литературных данных можно предположить, что эти неоднородности не связаны с доменной структурой, так как, во-первых, характер их распределения совсем иной [6], и, во-вторых, домены образуются в основном при использовании метода естественной седиментации. Наиболее вероятная причина возникновения таких неоднородностей связана, по-видимому, с различным количеством осажденных слоев полистирольных сфер. Полосы оптической неоднородности располагаются параллельно стенкам цилиндрического химического сосуда, в котором происходит синтез ФК. Это может говорить о возможном влиянии на образование полос конвекционных потоков мелкодисперсной суспензии. Этот простой и быстрый метод определения слабых оптических неоднородностей может быть использован для совершенствования методики синтеза ФК, а также для выбора однородных, то есть более структурно совершенных участков ФК, с целью дальнейших исследований – регистрации спектров пропускания, отражения и проведения других измерений.

3. Исследование оптических свойств и определение параметров фотонного кристалла на основе полистирола

Типичный спектр пропускания пленочного коллоидного кристалла на основе полистирольных микросфер в направлении, перпендикулярном поверхности образца, представлен на рис. 2. Первый минимум в области около 1065 нм соответствует первой стоп-зоне, обусловленной дифракцией в плоскостях (111). Две другие соседние стоп-зоны в области $400 \div 600 \text{ нм}$ перекрываются, вследствие чего образуется широкий провал.

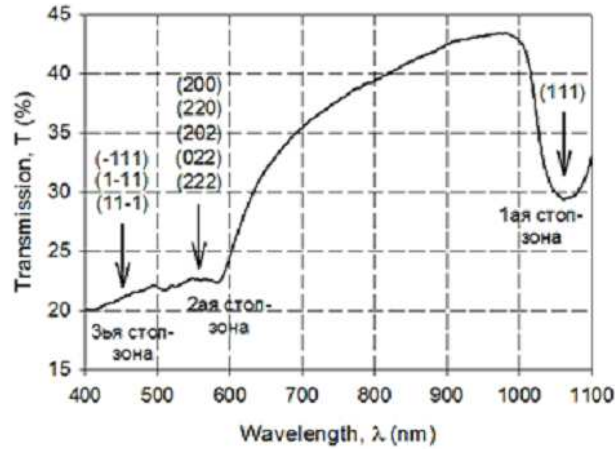


Рис. 2. Спектр пропускания пленочного ФК на основе полистирольных микросфер в направлении, перпендикулярном поверхности образца

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

$$\lambda = \frac{2d_{(hkl)}}{k} n_{\text{eff}} \cos \theta_{(hkl)}, \quad (1)$$

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

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{ps}}^2 \cdot f_{\text{ps}} + n_{\text{air}}^2 \cdot (1 - f_{\text{ps}})}, \quad (2)$$

где n_{air} и n_{ps} – показатели преломления воздуха и полистирола соответственно, f_{ps} – объемная доля полистирольных сфер. Так как $n_{\text{air}} \approx 1$, $n_{\text{ps}} \approx 1.5$ и для идеальной плотнейшей шаровой упаковки $f_{\text{ps}} \approx 0.74$, то получаем, что $n_{\text{eff}} = 1.37$.

При анализе спектров, полученных в направлениях, отличных от нормального к поверхности образца, использовать уравнение (1) уже нельзя, так как оно 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

$$\lambda = 2d_{(111)} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (3)$$

где все обозначения – такие же, как и в уравнении (1), θ – угол падения света на образец. По снятым в данной работе спектрам пропускания при различных углах θ_i падения света на поверхность образца (рис. 3, а) были получены значения λ_i , соответствующие минимумам пропускания фотонного кристалла (табл. 1).

На рис. 3, б точками отмечена экспериментальная зависимость между положением минимума пропускания λ от угла падения θ в координатах $(\sin^2 \theta - \lambda^2)$. Как и следует из формулы (3), эта зависимость хорошо описывается линейной функцией с коэффициентом корреляции, равным -0.9972 . По пересечению графика с осью ординат и по угловому коэффициенту были определены эффективный показатель преломления (n_{eff}) и среднее расстояние между центрами соседних

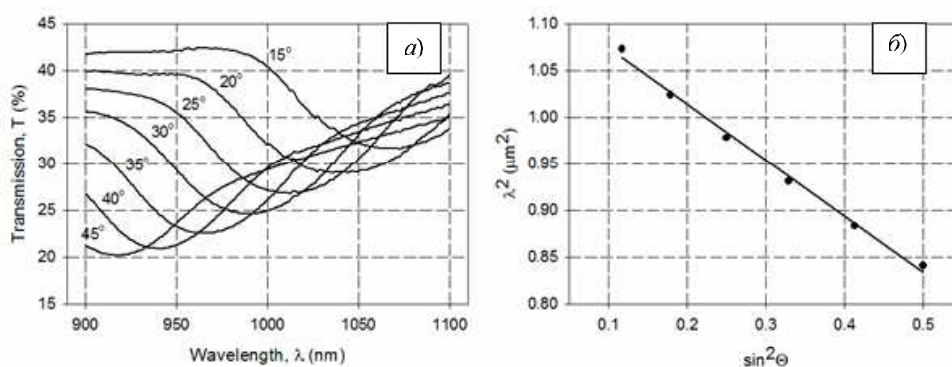


Рис. 3. *a)* Спектры пропускания ФК, полученные при различных углах падения света θ ($15^\circ - 45^\circ$) на поверхность образца. *б)* Зависимость положения минимума пропускания λ от угла падения θ в координатах $(\sin^2 \theta - \lambda^2)$

Табл. 1

Положения минимумов пропускания λ_i при углах θ_i падения света на поверхность образца (среднеквадратичная ошибка измерений положения минимумов пропускания составила около ± 7 нм)

θ_i , град	15	20	25	30	35	40	45
λ_i , нм	1059	1036	1012	989	965	940	917

сферических частиц (*d*). Были получены следующие значения: $n_{\text{eff}} = 1.37 \pm 0.21$, $d = 475 \pm 23$ нм. Полученное значение эффективного показателя преломления соответствует рассчитанному по формуле (2) для полистирола. Кроме того, найденное значение $d = 475 \pm 23$ нм хорошо согласуется со значением расстояния между центрами соседних микрочастиц 490 ± 28 нм, которые были измерены по АСМ-изображениям фотонного кристалла, одно из которых представлено на рис. 4, *a*.

В дополнение к спектрам пропускания измерялись также спектры отражения при наклонном падении света на поверхность ФК в интервале $15^\circ \div 40^\circ$ (рис. 4, *б*). Для установления сходности происхождения обсуждаемых полос в спектрах пропускания и отражения на рисунке приведен также спектр пропускания этого же ФК при угле падения, равном 30° (штриховая линия). Как видно, спектры отражения лежат в области одной стоп-зоны, что свидетельствует об одинаковой природе полос, проявляющихся в спектрах пропускания и отражения. По спектрам отражения, как и по спектрам пропускания, можно оценить параметры ФК (n_{eff} и d). Однако вследствие малой интенсивности спектров отражения средняя ошибка измерений получается, как правило, больше. Кроме того, возможно, сказывается то, что в отличие от спектра пропускания, в образовании спектра отражения эффективно участвуют только поверхностные слои микросфер. Это может приводить к различному усреднению измеряемых характеристик по толщине ФК.

Заключение

Предложенный в работе эффективный метод измерения слабых оптических неоднородностей может быть использован для совершенствования методики синтеза ФК, а также для выбора однородных участков ФК с целью дальнейших исследований – регистрации спектров пропускания, отражения и проведения других

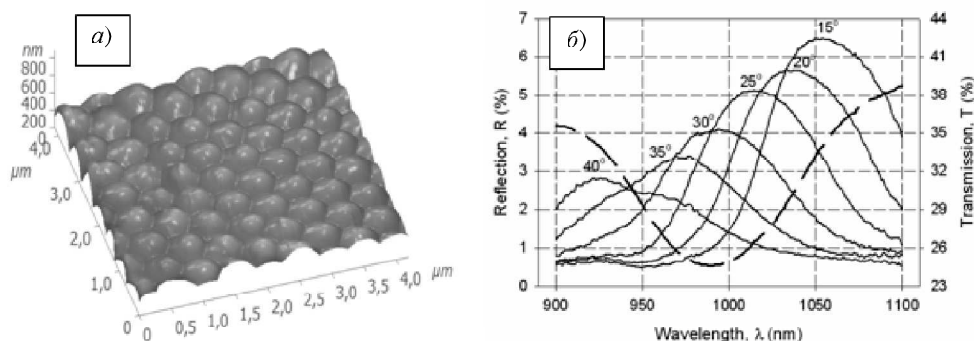


Рис. 4. а) АСМ-изображение поверхности ФК, полученное в полуконтактном режиме. б) Спектры отражения ФК при различных углах падения света ($15^\circ - 40^\circ$) на поверхность образца (сплошные линии) и спектр пропускания того же образца при угле падения света 30° (пунктирная линия)

измерений. Эффективность метода заключается в его относительной простоте и скорости. Метод позволяет проводить измерение больших участков ФК в течение несколько минут и с хорошим пространственным разрешением. Проведенный в данной работе набор спектрофотометрических измерений, в дополнении с атомно-силовой микроскопией, позволил с хорошей точностью определить параметры фотонного кристалла, которые согласуются с литературными данными.

Выражаем благодарность кандидату химических наук А.С. Синицкому за предоставленный образец и за консультацию по методикам синтеза ФК, а также аспиранту кафедры оптики и нанофотоники М.В. Морозову за помощь в проведении АСМ-измерений.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-2965.2008.2

Summary

A.A. Akhmadeev, D.K. Zharkov, M.Kh. Salakhov, E.V. Sarandaev, S.O. Serduk. Synthesis and Structure of Photonic Crystals Based on Polystyrene Microspheres.

An effective method is proposed for identifying structural defects in photonic crystals, which can be used to improve various methods of sample synthesis. The structural characteristics of photonic crystals based on polystyrene microspheres are investigated by methods of spectrophotometry and atomic force microscopy.

Key words: photonic crystal, vertical deposition method, photonic bandgap.

Литература

1. *Lopez C.* Materials aspects of photonic crystals // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 46. – P. 1679–1704.
2. *Yablonovitch E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 2059–2062.
3. *Burstein E., Weisbuch C.* Confined electrons and photons: New Physics and Applications. – N. Y.: Plenum Press, 1995. – 918 p.
4. *Sinitskii A.S., Knotko A.V., Tretyakov Yu.D.* Synthesis of SiO_2 photonic crystals via self-organization of colloidal particles // *Inorgan. Materials*. – 2005. – V. 41. – P. 1178–1184.

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. *Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu.* Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction // *Phys. Lett.* – 2007. – V. 366. – P. 516–522.

Поступила в редакцию
19.01.09

Ахмадеев Альберт Азатович – студент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

Жарков Дмитрий Константинович – студент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, ректор Казанского государственного университета.

Сарандаев Евгений Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

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

Сердюк Сергей Олексович – студент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета

E-mail: *sith.Albert@narod.ru*