

## Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала\*

© Д.Н. Совык<sup>1,2</sup>, В.Г. Ральченко<sup>1</sup>, Д.А. Курдюков<sup>3</sup>, С.А. Грудинкин<sup>3</sup>, В.Г. Голубев<sup>3</sup>, А.А. Хомич<sup>1</sup>, В.И. Конов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sovyk@nsc.gpi.ru

Образцы опала, состоящего из алмазных сфер, синтезированы с использованием темплатов из кремниевого инвертированного опала методом химического осаждения в СВЧ-плазме из смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Оптические исследования подтвердили, что полученные периодические структуры являются структурно-совершенными трехмерными фотонными кристаллами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00943-а), Министерства образования и науки РФ (ГК 16.552.11.7046) и Программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

### 1. Введение

Создание фотонных кристаллов (ФК) на основе различных материалов представляет большой интерес для получения новых сред для управления световыми потоками [1]. Наиболее богатыми с точки зрения по реализации возможностей являются трехмерные ФК, среди которых особо выделяются ФК со структурой прямого или инвертированного опала с периодом 200–2000 нм. При высокой степени совершенства их получение методами самосборки или темплатного синтеза не требует дорогостоящего литографического оборудования. Среди прозрачных в видимой области материалов алмаз и  $\text{TiO}_2$  имеют высокий показатель преломления  $n = 2.4\text{--}2.8$ . При этом  $\text{TiO}_2$  уступает алмазу по химической стойкости и ширине спектрального окна оптической прозрачности (алмаз прозрачен для длин волн  $\lambda > 225$  нм, а рутил  $\text{TiO}_2$  — для  $\lambda > 430$  нм). Темплатный синтез алмаза со структурой инвертированного опала был осуществлен в работах [2–4]. Темплатом служили массивные пластины или пленки синтетического опала (уложенные в ГЦК-решетку монодисперсные сферические частицы  $\text{SiO}_2$ ), в упорядоченные поры которых осаждался алмаз из газовой фазы. Далее алмазную реплику опала получали химическим удалением темплата. Аналогично, но с применением техники двойной реплики синтезированы структуры с прямой (неинвертированной) решеткой опала, состоящие из алмазных сфер. Однако до сих пор оптические свойства алмазных опалов недостаточно изучены экспериментально. Наличие фотонной запрещенной зоны в прямых алмазных опалах не было выявлено из-за недостаточной фазовой чистоты, обусловленной присутствием примеси  $s p^2$ -углеродной фазы [3]. В настоящей работе приводятся первые результаты по получению ФК со структурой опала, состоящего из сфер поликристаллического алмаза, и исследованию их оптических свойств.

\* Доклад на Всероссийской молодежной конференции „Опалоподобные структуры“ (Санкт-Петербург, 23–25 мая 2012 г.)

### 2. Приготовление образцов

В качестве темплата использовались пластины инвертированного опала из аморфного Si толщиной 0.4 мм. Кремниевые инвертированные опалы были получены разложением силана в порах опала с диаметром частиц  $\text{SiO}_2$  310 и 450 нм с последующим удалением  $\text{SiO}_2$  в HF [5,6]. Синтез алмаза в порах Si-темплата проводился в плазмохимическом СВЧ-реакторе УПСА-100 [7] в смесях метан–водород при концентрации  $\text{CH}_4$  1–4 vol.%, давлении 70 Торр, температуре 810°C в течение 10 h. Наночастицы ультрадисперсного алмаза (УДА), служившие центрами кристаллизации, в поры Si-темплата вводились из водных суспензий под действием ультразвука. Наночастицы УДА со средним размером около 8 нм (измерен методом динамического рассеяния на анализаторе Malvern Zetasizer Nano) проникали на глубину 400 мкм сквозь каналы Si-темплата, соединяющие соседние сферические полости (рис. 1, а). На стороне темплата в контакте с плазмой формировалась сплошная алмазная пленка, ниже которой образовался композит C–Si. Затем химически удаляли матрицу Si, оставляя решетку из алмазных сфер (рис. 1, б), которая, таким образом, является двойной репликой первичного опала из  $\text{SiO}_2$ .

Сферы алмаза принципиально должны быть полыми, поскольку рост алмаза начинается на поверхности сферических полостей Si-темплата и прекращается еще до заполнения полостей, как только газ перестает проникать внутрь из-за зарастания каналов, связывающих сферические полости между собой (рис. 1, а). После вытравливания Si в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот получали углеродный опал (C-опал). Затем образцы нагревались на воздухе при 500°C для удаления соосажденной графитовой фазы при сохранении алмазного компонента.

Образцы анализировались методами спектроскопии фотолюминесценции и комбинационного рассеяния (КР)

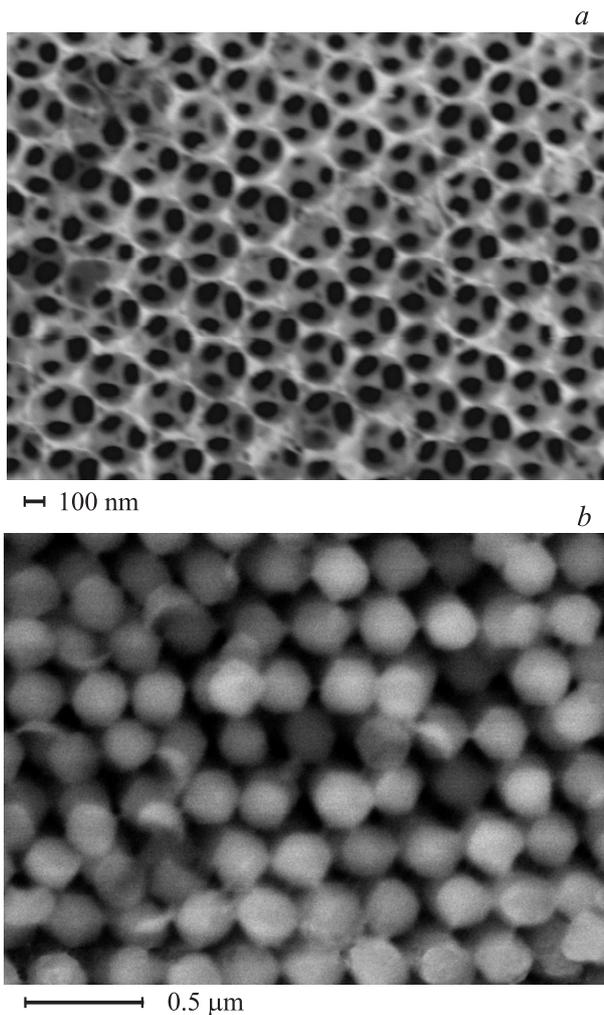


Рис. 1. РЭМ-изображения плоскости (111) инвертированного Si опала (а) и скола алмазного опала, плоскость (110) (b).

света на спектрометрах „LabRAM HR“ и „T64000“ („HORIBA-Jobin Yvon“) в конфокальном режиме при возбуждении КР на длинах волн 488 и 244 nm соответственно. Спектры отражения измерены с помощью спектрометра „Ocean Optics USB4000“. Топология образцов исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе „JSM 6510LV“ („JEOL“).

### 3. Результаты

На рис. 1, а представлено РЭМ-изображение плоскости (111) инвертированного Si опала (внешняя граница пластины), а на рис. 1, b — плоскость (110) алмазного опала (снимок сделан на сколе образца). Диаметр алмазных сфер  $D$  составляет около 260 nm, что на 16% меньше диаметра полостей ( $D = 310$  nm) в темплате из аморфного Si. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, размер полостей в инвертированной матрице аморфного кремния ( $a$ -Si) может уменьшиться за счет кристаллизации  $a$ -Si в процессе осаждения алмаза

при высокой температуре, при этом плотность кремния возрастает на 14%. Факт кристаллизации  $a$ -Si после отжига при температуре 800°C (что несколько ниже температуры осаждения алмазной пленки) установлен ранее на основании изменений спектров КР нанокompозита опал–кремний [5]. Во-вторых, внешний диаметр алмазных сфер мог еще уменьшиться при окислении образцов на воздухе. Сферы соединяются между собой не в точке контакта при спекании, как SiO<sub>2</sub>-опалы, а тонкими мостиками диаметром 20–30 nm (рис. 1, b), которые прорастают сквозь каналы в Si-темплате.

Синтезированные структуры помимо алмаза содержат заметную примесь графитового компонента. Графит соосаждается в полостях Si, особенно на большой глубине, из-за интенсивной рекомбинации поступающих из плазмы атомарного водорода и радикалов CH<sub>x</sub>. При этом снижается скорость осаждения алмаза и падает скорость травления радикалами H• аморфного углерода и графита. В спектрах КР (рис. 2) алмазного опала с диаметром сфер 260 nm (рис. 1, b), измеренных на сколе при возбуждении рассеяния на длине волны  $\lambda = 488$  nm, проявляются линии как алмаза (1334 cm<sup>-1</sup>), так и нанографита (1360, 1585 и 1623 cm<sup>-1</sup>) [8,9].

Относительно слабый пик алмаза по сравнению с наблюдаемым для графитоподобной фазы не означает, что содержание алмаза в образце незначительно, так как сечение КР для графита в видимой области спектра на два порядка выше, чем для алмаза. Ситуация меняется при возбуждении КР в УФ-области ( $\lambda = 244$  nm) вблизи края фундаментального поглощения алмаза ( $\lambda = 225$  nm). Здесь сечение КР для алмаза растет: его линия в спектре становится доминирующей (рис. 2). Таким образом, для анализа композитных графит-алмазных структур предпочтительнее использование спектроскопии КР в УФ области.

Периодические структуры — исходные инвертированные Si опалы и синтезированные на их основе алмазные опалы — проявляют фотонно-кристаллические свойства

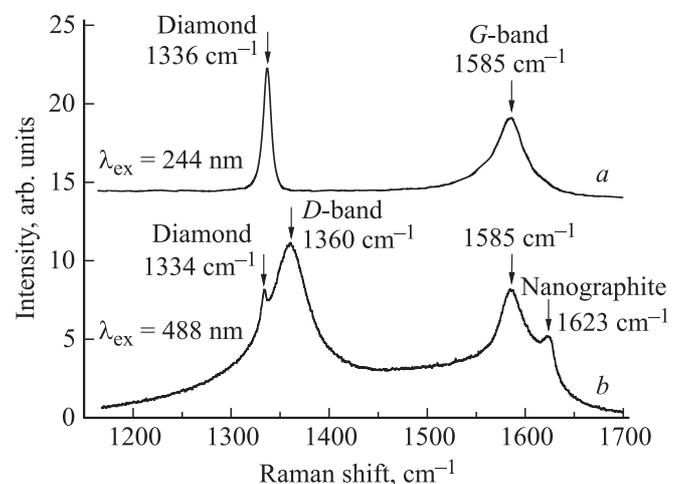
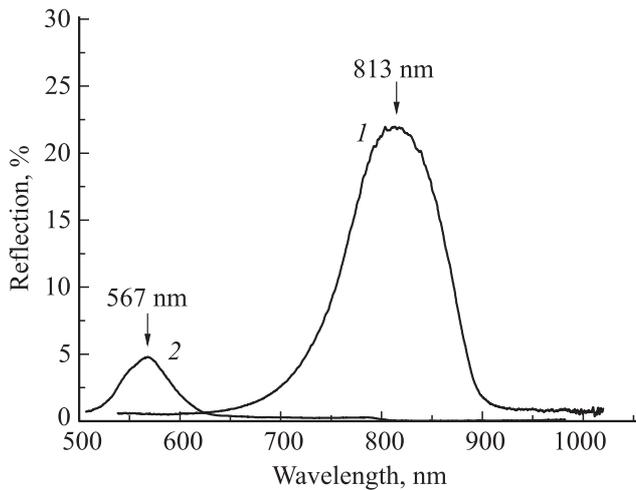


Рис. 2. Спектры КР от алмазного опала, измеренные при возбуждении на длине волны 244 (а) и 488 nm (b).



**Рис. 3.** Спектры отражения от опаловых структур для неполяризованного излучения, измеренные под углом  $11^\circ$ , для инвертированного Si опала с диаметром сфер 310 nm (1) и синтезированного на его основе прямого алмазного опала с диаметром сфер 260 nm (2).

(рис. 3). Пик брэгговского отражения  $\lambda = 813$  nm от инвертированного Si опала (угол падения света  $\theta = 11^\circ$ ) лежит в ближнем ИК-диапазоне, его ширина на полувысоте  $\Delta\lambda$  составляет 108 nm.

Пик отражения от алмазного опала сдвинут в желтую область спектра до 567 nm (рис. 3) в согласии с коэффициентом заполнения и показателями преломления материалов. Его ширина на полувысоте вдвое меньше ( $\Delta\lambda = 51$  nm). Положение максимума отражения описывается формулой Брэгга

$$\lambda_{\max(111)} = 2d_{111} \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda_{\max(111)}$  — спектральное положение максимума пика брэгговского отражения при падении света на плоскость (111) опала,  $d_{111}$  — период структуры (расстояние между центрами шаров опала, формирующих соседние плоскости (111)),  $\epsilon_{\text{eff}}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость опала,  $\theta$  — угол падения света на плоскость (111) (при падении по нормали  $\theta = 0^\circ$ ). В нашем случае период ФК  $d_{(111)} = \sqrt{2/3}D \cdot 1.075$ , где диаметр сферы  $D = 260$  nm, а 1.075 — коэффициент, учитывающий зазор между сферами. Тогда в случае отражения от сплошных сфер алмазного опала следовало ожидать  $\lambda_{\max} = 967$  nm при  $\theta = 11^\circ$ .

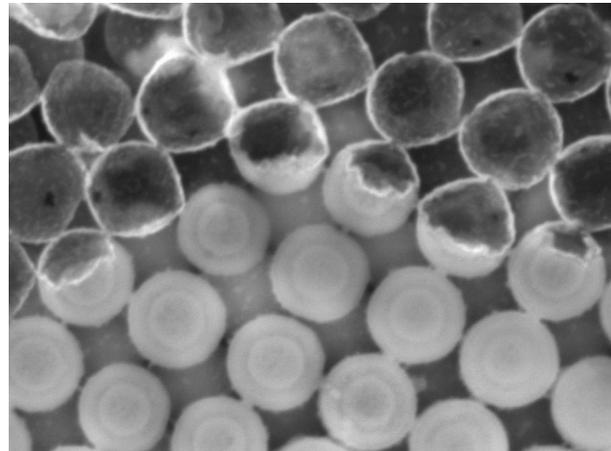
Для опала из полых соприкасающихся сфер с толщиной стенки  $\Delta l$  можно записать

$$\epsilon_{\text{eff}} = 0.74 \left( \epsilon_{\text{diamond}} \frac{D^3 - (D - 2\Delta l)^3}{D^3} + \epsilon_{\text{air}} \frac{(D - 2\Delta l)^3}{D^3} \right) + \epsilon_{\text{air}} \cdot 0.26, \quad (2)$$

где  $\epsilon_{\text{air}} = 1$  — диэлектрическая проницаемость воздуха.

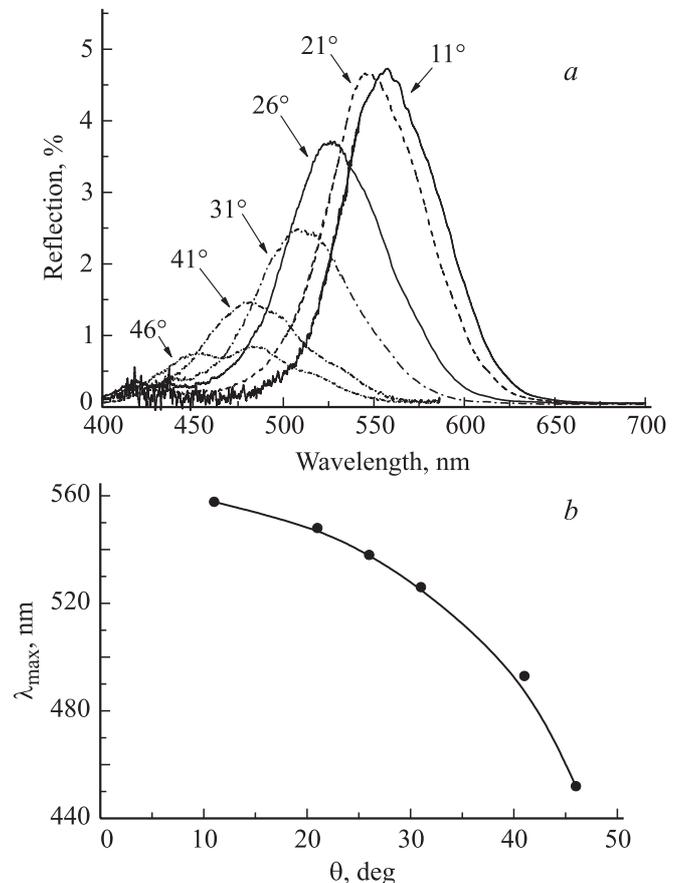
Тогда из (1) и (2) можно оценить величину  $\Delta l \approx 15$  nm для алмазных сфер, соответствующую эксперименталь-

ному значению  $\lambda_{\max} = 567$  nm. Как видно из РЭМ-изображения (рис. 4), в действительности толщина сфер несколько больше (около 20 nm), так как в формуле (2) не учитывается вклад зазора между сферами в коэф-



100 nm

**Рис. 4.** РЭМ-изображение скола алмазного опала с диаметром сфер 430 nm, измеренное на расстоянии  $4 \mu\text{m}$  от границы с алмазной пленкой, плоскость (100).



**Рис. 5.** Спектры отражения при различных углах падения (a) и угловая зависимость положения брэгговского пика (b) алмазного опала с диаметром сфер 260 nm.

фициент заполнения. На сколе сфер видна шероховатая (зернистая) внутренняя поверхность, образованная сросшимися в поликристаллическую пленку частицами наноалмаза.

Угловая зависимость спектров отражения алмазного опала с диаметром сфер 260 nm (рис. 5) следует соотношению (1), пик смещается в сторону меньших длин волн при увеличении угла наклона  $\theta$  падающего света.

#### 4. Заключение

Показано, что темплатным методом из СВЧ-плазмы синтезирована трехмерная периодическая опаловая структура, состоящая из тонкостенных поликристаллических алмазных сфер. Алмазный опал является структурно-совершенным фотонным кристаллом в видимой области спектра. Отметим, что углеродные, в том числе алмазные, наноструктуры с регулярной пористостью представляют интерес не только для фотоники, но и, например, для применения в качестве электрохимических электродов [10].

Авторы выражают благодарность О. Шендеровой (компания „ITC“, США) за предоставление диспергированного ультрадисперсного алмазного порошка, И.И. Власову за обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic crystals: molding the flow of light. Princeton University Press, Princeton, N.J. (2008). 285 p.
- [2] A.A. Zakhidov, R.H. Vaughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. *Science* **282**, 897 (1998).
- [3] В.Г. Ральченко, Д.Н. Совык, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. *ФТТ* **53**, 1069 (2011).
- [4] D.A. Kurdyukov, N.A. Feoktistov, A.V. Nashchekin, Yu.M. Zadiranov, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. *Nanotechnology* **23**, 015 601 (2012).
- [5] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. *Письма в ЖТФ* **24**, 8, 90 (1998).
- [6] V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 1062 (2002).
- [7] В.Г. Ральченко, А.В. Савельев, А.Ф. Попович, И.И. Власов, С.В. Воронина, Е.Е. Ашкинази. *Микроэлектроника* **35**, 243 (2006).
- [8] I.I. Vlasov, E. Goovaerts, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, A.V. Khomich, M.V. Kanzyuba. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 2074 (2007).
- [9] R.J. Nemanich, S.A. Solin. *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [10] K. Honda, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, H. Masuda. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A668 (2001).