

Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля

© Н.А. Саполетова¹, Н.А. Мартынова¹, К.С. Напольский¹, А.А. Елисеев¹, А.В. Лукашин¹,
И.В. Колесник¹, Д.И. Петухов¹, С.Е. Кушнир¹, А.В. Васильева², С.В. Григорьев²,
Н.А. Григорьева³, А.А. Мистонов³, Д.В. Белов⁴, Ю.Д. Третьяков¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Debye Institute, Utrecht University,
Utrecht, The Netherlands

E-mail: nina@inorg.chem.ru

Предложен метод формирования фотонных кристаллов, основанный на конвекционном осаждении коллоидных частиц на вертикально расположенные подложки в присутствии постоянного электрического поля, направленного перпендикулярно образующейся пленке, и переменного электрического поля в плоскости подложки. Структура и оптические свойства полученных коллоидных кристаллов изучены с помощью растровой электронной микроскопии, малоугловой дифракции рентгеновского излучения и оптической спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (гранты № 02.740.11.0135, 14.740.11.0256, 02.741.12.2211 и 02.740.11.5186), программы АВЦП „Научный потенциал высшей школы“ (грант № 2.1.1/4661) и грантов РФФИ № 10-03-01014-а и 10-2-00634-а.

1. Введение

Фотонные кристаллы (ФК) — это материалы с упорядоченной структурой, характеризующиеся строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света [1–3]. В настоящее время они привлекают огромное внимание в качестве элементной базы для создания новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, фильтров и высокоэффективных светодиодов [4–6].

Оптические свойства ФК напрямую зависят от дефектности структуры [7,8]. Совершенные кристаллы обладают наилучшими оптическими характеристиками. Поэтому важной задачей является разработка способов получения ФК с минимальным количеством дефектов. Кроме того в настоящий момент идет поиск новых методов количественной характеристики структуры фотонных кристаллов, одним из которых является малоугловая дифракция рентгеновского излучения [9–12].

Наиболее распространенным примером ФК являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из сферических частиц субмикронного размера. Поскольку коллоидные частицы заряжены, для управления процессом их самосборки перспективно применение внешнего электрического поля [13–16]. Недавно был разработан метод получения КК, заключающийся в осаждении микросфер на вертикально закрепленной проводящей подложке под действием постоянного электрического поля, приложенного перпендикулярно ее поверхности [16]. Было установлено, что на катоде образуются малодефектные коллоидные кристаллы, на 85% состоящие из ГЦК-фрагментов. С другой стороны, в работе [13] было

показано, что приложение переменного электрического поля в плоскости подложки приводит к увеличению размера упорядоченных областей в образующейся структуре. В настоящей работе предложено объединить эти два способа получения КК, одновременно прикладывая постоянное электрическое поле перпендикулярно подложке и переменное электрическое поле параллельно ей, с целью создания высококачественных фотонных кристаллов.

2. Синтез и исследование образцов

Исследуемые образцы представляли собой пленки коллоидных кристаллов, состоящие из полистирольных микросфер (диаметр 530 ± 25 nm) на проводящей подложке из ИТО (стеклянная пластина с проводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)_x$). Пленки ФК получали как методом вертикального осаждения с приложением постоянного электрического поля перпендикулярно подложке (PhC-1, $E_{\perp} = 0.25$ V/cm), так и новым методом, отличающимся дополнительным приложением переменного электрического поля в плоскости подложки (PhC-2, $E_{\perp} = 0.25$ V/cm, $E_{\parallel} = 0.5$ V/cm с частотой 2 Hz). Синтез коллоидных кристаллов проводили при температуре 45°C из водной суспензии полистирольных микросфер с концентрацией 0.2 vol.%.

Исследование оптических свойств полученных ФК проводили методом спектроскопии отражения в видимом и ближнем ИК-диапазонах на приборе Perkin Elmer Lambda 950 в диапазоне длин волн от 500 до 1700 nm при различных углах падения света на образец: от 8 до 52° (относительно нормали к пленке).

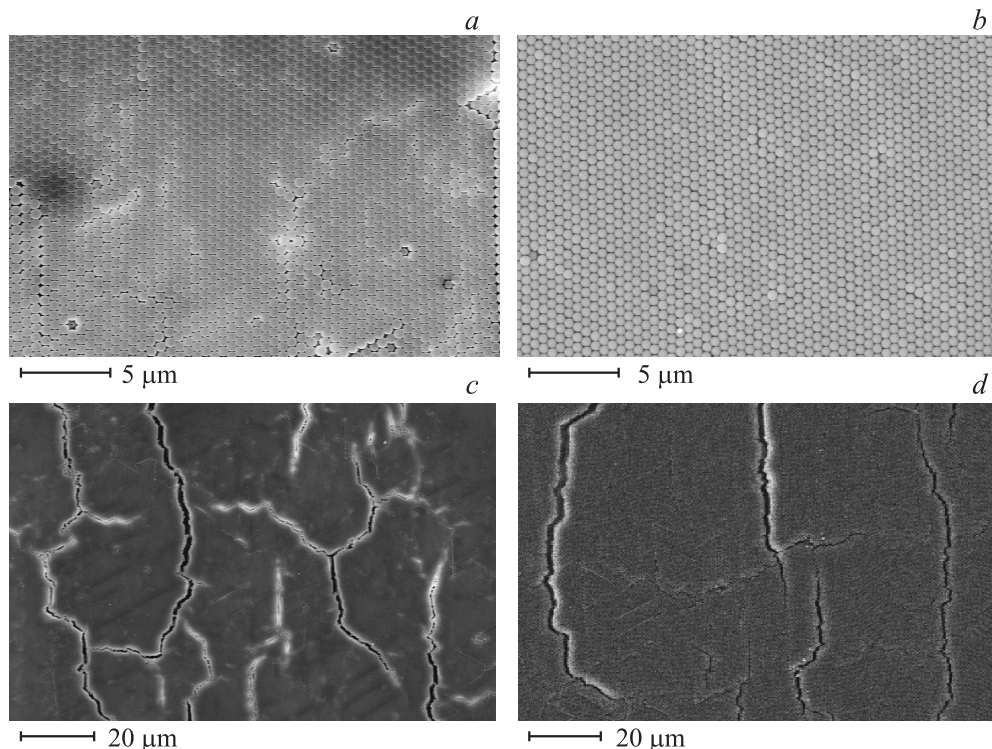


Рис. 1. РЭМ-изображения внешней поверхности коллоидных кристаллов. *a, c* — PhC-1, *b, d* — PhC-2.

Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения проводили на установке DUBBLE Европейского центра синхронных исследований (ESRE, Франция). Для исследований использовали монохроматический пучок рентгеновского излучения сечением $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$, длиной волны $\lambda = 0.98 \text{ \AA}$ и расходимостью 10 mrad . Дифракционные картины регистрировали двумерным детектором (Photonic Science) с разрешением 4008×2671 точек с размером $9 \times 9 \mu\text{m}$, расположенным на расстоянии 8 m за образцом [17].

3. Результаты и их обсуждение

Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1) свидетельствуют о том, что синтезированные образцы коллоидных кристаллов состоят из плотноупакованных гексагональных слоев, расположенных параллельно подложке. На микрофотографиях при меньшем увеличении (рис. 1, *c, d*) видно, что каждый из образцов разделен на „домены“. Здесь и далее под „доменами“ подразумеваются малодефектные области, разделенные трещинами, образующимися при усадке КК в процессе испарения растворителя. На рис. 1, *a, b* приведены наименее дефектные области коллоидных кристаллов PhC-1 и PhC-2 соответственно. Визуальный анализ большого количества микрофотографий, полученных для разных точек поверхности, позволяет на качественном уровне утверждать, что КК, синтезированный при приложении электрического поля и в плоскости под-

ложки, и в перпендикулярном ей направлении (PhC-2), имеет меньшее количество дефектов. По данным РЭМ со скола пленок КК толщины образцов PhC-1 и PhC-2 сопоставимы и равны 21 ± 3 и 17 ± 3 слоев соответственно. В качестве ошибки указано стандартное отклонение от средней величины, полученное при статической обработке набора микрофотографий.

Для количественного изучения структуры были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения, подробно данная методика изложена в работе [11]. На рис. 2 приведены дифракционные картины, полученные при нормальном падении рентгеновского излучения на образцы PhC-1 и PhC-2.

Большинство из наблюдаемых рефлексов могут быть отнесены к ГЦК-структуре. Соответствующие индексы приведены на дифрактограммах. Отметим, что кроме проиндексированных рефлексов на дифракционных картинах присутствуют также и отражения (отмечены „hex“), которые не могут возникать в идеальной ГЦК-структуре. Наиболее вероятно, что эти рефлексы

Параметры, рассчитанные из данных малоугловой дифракции рентгеновского излучения

Параметр	PhC-1	PhC-2
Мозаичность, °	7.4	6.2
$I_{\{\text{hex}\}}/I_{\{220\}}$	0.7	0.4
$\Delta q_{220} \cdot 10^3, \text{nm}^{-1}$	1.1	0.9

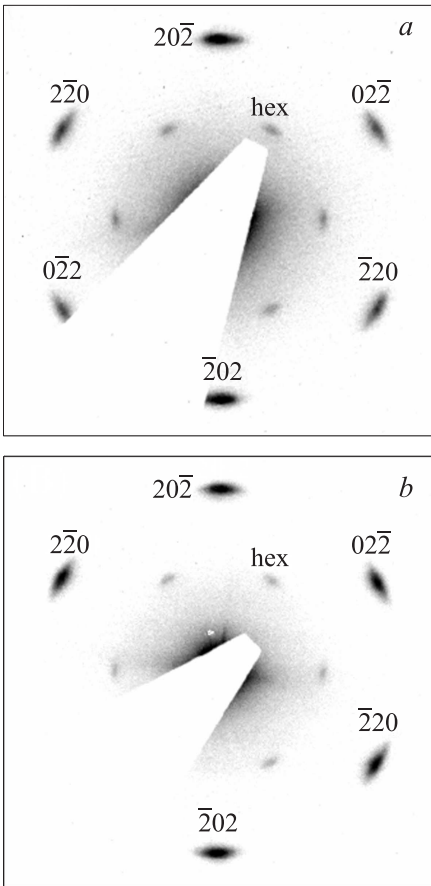


Рис. 2. Данные малоугловой дифракции для пленок PhC-1 (a) и PhC-2 (b) при нормальном падении рентгеновского излучения на образец. Рефлексы проиндексированы для ГЦК-структуры.

связаны с наличием дефектов упаковки — нарушением чередования слоев, состоящих из плотноупакованных микросфер, в идеальной трехслойной упаковке, ...ABCABC..., свойственной ГЦК-структуре [18]. Относительная интенсивность „запрещенных“ рефлексов „hex“ (отношение интенсивностей $I_{\text{hex}}/I_{\{220\}}$) больше для образца PhC-1 (см. таблицу), что свидетельствует о наличии в его структуре большего количества дефектов упаковки. Указанное соотношение уменьшается для КК, синтезированного при одновременном приложении электрического поля и в перпендикулярном направлении, и в плоскости пленки, что соответствует формированию более совершенной структуры образца.

Мозаичность структуры, определенная как азимутальное уширение наиболее интенсивных дифракционных рефлексов типа $\{220\}$, для образца PhC-2 оказывается на 1.2° меньше, чем для образца PhC-1, что свидетельствует о меньшей разупорядоченности „доменов“ в случае приложения переменного электрического поля, направленного параллельно подложке, в процессе формирования коллоидного кристалла. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $d = 2\pi/\Delta q_{220}$, рассчитанный из уширения дифракционных рефлек-

сов $\{220\}$ в радиальном направлении (Δq_{220}), равен 5.7 и $7.0 \mu\text{m}$ для образцов PhC-1 и PhC-2 соответственно. Значительное расхождение между величиной ОКР и размером „доменов“, наблюдаемых по микрофотографиям (рис. 1), объясняется наличием точечных дефектов, дислокаций, а также дефектов упаковки внутри областей коллоидного кристалла, разделенных трещинами. Тем не менее отчетливо видно, что образец, характеризующийся большим размером ОКР, содержит меньше дефектов и по данным РЭМ.

На рис. 3 представлены спектры отражения для образцов PhC-1 и PhC-2. При измерении оптических спектров отражения образец ориентировали таким образом, чтобы сканирование по углу падения проходило вдоль направления $L \rightarrow K$ зоны Бриллюэна ГЦК-структуры (где $\Gamma \rightarrow L$ соответствует направлению $[111]$). С учетом обнаруженного нами наличия в структуре образцов как ABCABC, так и ACBACB фрагментов на исследуемой площади ($4 \times 4 \text{ mm}$) данное сканирование также соответствовало направлению $L \rightarrow U$ зоны Бриллюэна двойника ACBACB. Спектры отражения измеряли в диапазоне углов падения $8-52^\circ$, что отвечает интервалу углов $5.5-33.2^\circ$ внутри образца с учетом эффективного показателя преломления коллоидного кристалла.

Эффективный показатель преломления коллоидного кристалла, состоящего из полистирольных микросфер, рассчитывали по формуле

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

где показатель преломления полистирола $n_{\text{PS}} \approx 1.57$, показатель преломления воздуха $n_{\text{air}} \approx 1$, а f_{PS} — объемная доля пространства, занимаемая полистиролом. В случае плотнейшей шаровой упаковки микросферы занимают 74% пространства, а пустоты между ними — 26%; следовательно, $f_{\text{PS}} = 0.74$. Подставляя в уравнение (1) числовые значения, получаем $n_{\text{eff}} = 1.44$.

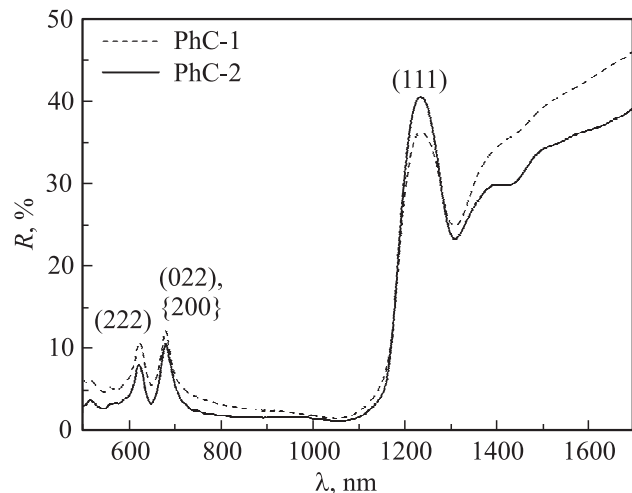


Рис. 3. Спектры отражения пленок коллоидных кристаллов PhC-1 и PhC-2 при падении света на образец под углом 8° .

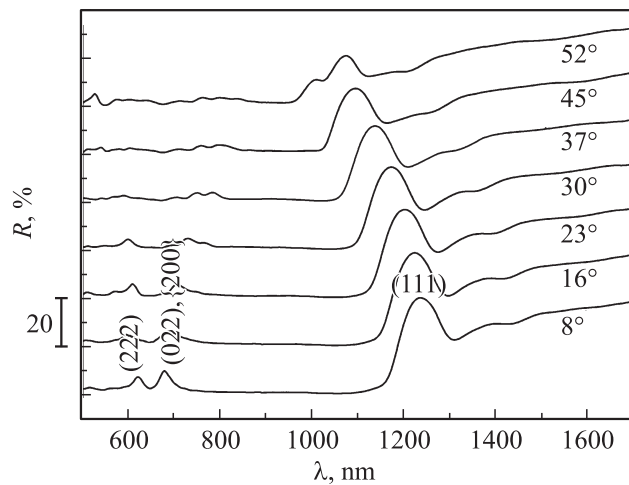


Рис. 4. Спектры отражения коллоидного кристалла PhC-2 при различных углах падения света на поверхность образца.

Интерпретацию спектров проводили на основании сопоставления экспериментально наблюдаемых и рассчитанных по формуле Брэгга для случая ГЦК-решетки [19] положений максимумов отражения

$$\lambda_{hkl}(\theta_{hkl}) = 2d_{111}n_{\text{eff}} \left[\frac{3}{h^2 + k^2 + l^2} \right]^{0.5} \cos \theta_{hkl}, \quad (2)$$

где λ_{hkl} — положение (длина волны) соответствующей стоп-зоны, d_{111} — межплоскостное расстояние между кристаллографическими плоскостями (111), θ_{hkl} — угол между падающим лучом света и нормалью к плоскости (hkl). Отнесение линий в диапазоне 600–1000 nm осуществлялись с привлечением угловой зависимости положения максимумов отражения (рис. 4), учитывая знак и абсолютное значение производной при изменении угла падения света на образец [19]. Интерпретация полос в коротковолновой области спектра ($\lambda < 600$ nm) в рамках настоящей работы не проводилась ввиду сложности учета угловых зависимостей интенсивности отражения от различных плоскостей и множественного пересечения дисперсионных ветвей.

Наиболее интенсивный максимум отражения в оптических спектрах обоих образцов наблюдается при 1235 nm и отвечает стоп-зоне (111). При этом образец с более совершенной структурой (полученный при приложении электрического поля как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ей направлению) проявляет лучшие оптические свойства: интенсивность отражения оказывается на 4% выше. Следует отметить, что форма пиков брэгговского отражения в коллоидных кристаллах с малым (менее 20–40) числом слоев зависит не только от их структурного совершенства, но и от толщины пленки [20,21]. Согласно литературным данным, при уменьшении количества слоев в пленках с одинаковым совершенством структуры полуширины пиков отражения увеличиваются, а их интенсивность уменьшается. Следовательно, наблюдаемый в эксперименте несколько

большой сигнал брэгговского отражения, соответствующий стоп-зоне (111), в образце PhC-2 с меньшим числом слоев позволяет сделать заключение о лучшем структурном совершенстве данной пленки, что хорошо согласуется с данными малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

При увеличении угла падения света на ФК стоп-зоны (111) и (222) сдвигаются в высокоэнергетическую область спектра, что подтверждает дифракционный характер наблюдаемых явлений. Кроме того, максимум отражения при $\lambda = 680$ nm ($\theta = 8^\circ$) с увеличением угла падения света на образец сдвигается в сторону меньших энергий и расщепляется, что, по-видимому, определяется различной дисперсионной зависимостью полос, отвечающих стоп-зонам (020), (002), (022) и (200) [19]. Осцилляции, наблюдаемые в длинноволновой области, связаны с интерференцией лучей, отраженных от нижней и верхней поверхностей пленки (так называемые осцилляции Фабри–Перо). Наличие таких особенностей в спектре отражения свидетельствует об однородности образца по толщине по крайней мере на масштабе облучаемой области (4×4 mm). Из положения максимумов интенсивности можно оценить толщину образца h

$$h = \frac{\lambda_1}{2n_{\text{eff}} \cos \theta \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)}, \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 — положение двух соседних максимумов отражения ($\lambda_1 < \lambda_2$), θ — угол между падающим излучением и нормально к плоскости пленки.

Количество слоев в коллоидных кристаллах PhC-1 и PhC-2, рассчитанное из анализа осцилляций Фабри–Перо, составляет 18 и 17 слоев соответственно, что в пределах ошибки согласуется с толщиной образцов, полученной по данным РЭМ (21 ± 3 и 17 ± 3 слоев).

4. Заключение

В работе проведено сравнение коллоидных кристаллов, полученных различными методами: вертикальным осаждением в присутствии постоянного электрического поля, приложенного перпендикулярно подложке, и новым методом, отличающимся от упомянутого выше наличием переменного электрического поля в плоскости образующейся пленки. Показано, что предложенный подход позволяет уменьшить мозаичность структуры и количество дефектов упаковки и увеличить размер „доменов“. Улучшение качества формирующейся структуры приводит к увеличению интенсивности отражения света в области стоп-зоны (111) фотонного кристалла на 4%. Полученные пленки коллоидных кристаллов могут быть использованы для формирования высококачественных инвертированных структур на их основе.

Российские авторы благодарны Giuseppe Portale за помощь в подготовке экспериментального оборудования и Европейскому центру синхронных исследований (ESRF, Франция) за гостеприимство.

Список литературы

- [1] E. Yablonovich. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] K. Busch, S. John. Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
- [4] C.M. Soukoulis. Physica Scripta **T66**, 146 (1996).
- [5] L. Bechger, P. Lodahl, W.L. Vos. J. Phys. Chem. B **109**, 9980 (2005).
- [6] S.A. Rinne, F. Garcia-Santamaria, P.V. Braun. Nature Photon. **2**, 52 (2008).
- [7] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. E **61**, 5784 (2000).
- [8] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, Phys. Rev. E **71**, 016615 (2005).
- [9] A.V. Petukhov, D.G. Aarts, I.P. Dolbnya, E.H. De Hoog, K. Kassapidou, G.J. Vroege, W. Bras, H.N. Lekkerkerker. Phys. Rev. Lett. **88**, 208301 (2002).
- [10] V. Thijssen, A.V. Petukhov, D.C. 't Hart, A. Imhof, C.H.M. van der Werf, R.E.I. Schropp, A. van Blaaderen. Adv. Mater. **18**, 1662 (2006).
- [11] В.В. Абрамова, А.С. Синицкий, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, Д.В. Белов, А.В. Петухов, А.А. Мистонов, А.В. Васильева, Ю.Д. Третьяков. ЖЭТФ **136**. 37 (2009).
- [12] А.А. Елисеев, Д.Ф. Горожанкин, К.С. Напольский, А.В. Петухов, Н.А. Саполетова, А.В. Васильева, Н.А. Григорьева, А.А. Мистонов, Д.В. Белов, В.Г. Байвман, К.О. Квашнина, Д.Ю. Чернышов, А.А. Босак, С.В. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **90**, 297 (2009).
- [13] H.J. Schope. J. Phys.: Cond. Matter **15**, L 533 (2003).
- [14] K.Q. Zhang, X.Y. Liu. Nature **429**, 739 (2004).
- [15] Y.J. Huang, C.H. Lai, P.W. Wu. Electrochem. Solid State Lett. **11**, 20 (2008).
- [16] K.S. Napolskii, N.A. Sapoletova, D.F. Gorozhankin, A.A. Eiseev, D.Y. Chetnyshov, D.V. Byelov, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, W.G. Bouwman, K.O. Kvashnina, A.V. Lukashin, A.A. Snigirev, A.V. Vassilieva, S.V. Grigoriev, A.V. Petukhov. Langmuir **26**, 2346 (2010).
- [17] A.V. Petukhov, J.H.J. Thijssen, D.C. 't Hart, A. Imhof, A. van Blaaderen, I.P. Dolbnya, A. Snigirev, A. Moussaid, I. Snigireva. J. Appl. Cryst. **39**, 137 (2006).
- [18] W. Loose, B.J. Ackerson. J. Chem. Phys. **101**, 7211 (1994).
- [19] M.V. Rybin, K.B. Samusev, M.F. Limonov. Photon. Nanostruct.: Fundam. Appl. **5**, 119 (2007).
- [20] J.F. Bertone, P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, V.L. Colvin. Phys. Rev. Lett. **83**, 300 (1999).
- [21] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López. Phys. Rev. B **68**, 115109 (2003).