

Анализ дефектности опалоподобных фотонных кристаллов, синтезированных на проводящих подложках

© А.В. Васильева, С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева*, А.А. Мистонов*, К.С. Напольский**, Н.А. Саполетова**, А.В. Петухов***, Д.В. Белов***, А.А. Елисеев**, Д.Ю. Чернышов****, А.И. Огороков

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

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

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

*** Debye Institute, Utrecht University,
Utrecht, Netherlands

**** European Synchrotron Radiation Facility,
Grenoble, France

E-mail: vasilieva@ins.pnpi.spb.ru

Методом малоугловой дифракции синхротронного излучения с микрорадианным разрешением исследованы тип и степень дефектности опалоподобных фотонных кристаллов на проводящих подложках. Показано, что самосборка полистирольных сфер методом вертикального осаждения на подложку слюда/Au приводит к образованию ГЦК-структуры, а на стеклянную подложку с проводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ — к случайной плотнейшей гексагональной упаковке.

Работа выполнена при поддержке Федерального центра научно-технических программ (гранты № 02.513.11.3120, 02.513.11.3318 и 02.513.11.3186).

1. Введение

Повышенный интерес к фотонным кристаллам (ФК) обусловлен возможностью их использования в качестве основы для создания высокоэффективных светоизлучающих элементов, низкопороговых лазеров, волноводов нового типа, сверхбыстрых оптических переключателей и других перспективных устройств [1–4]. В настоящее время предложены многочисленные подходы к созданию ФК, основанные на использовании литографии, интерференционной голографии и самосборки коллоидных частиц. Методы, основанные на самосборке монодисперсных сферических коллоидных частиц, считаются весьма перспективными, поскольку они не требуют сложного и дорогостоящего оборудования для химического синтеза и не имеют фундаментальных ограничений ни на линейные размеры образцов, ни на количество ФК, производимых за один технологический цикл. Важнейшими параметрами ФК, определяющими возможность их практического применения, являются ширина и глубина фотонной запрещенной зоны, которые напрямую зависят от степени дефектности структуры фотонно-кристаллической пленки. При этом чаще всего для анализа качества полученных ФК используют метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) дающий информацию лишь о поверхности образца и не позволяющий исследовать дефекты упаковки коллоидных частиц в объеме кристалла.

В настоящей работе методом ультрамалоуглового рассеяния синхротронного излучения были исследованы дефекты упаковки ФК, возникающие на этапе осаждения коллоидных сфер на проводящие подложки. В качестве

объектов исследования использовались ФК на основе полистирольных микросфер, осажденные на пластину слюды с напыленным на нее проводящим слоем золота (слюда/Au) и на стеклянную пластину с проводящим слоем оксида индия, легированного оксидом олова (ИТО).

2. Описание образцов

Исследуемые образцы представляли собой пленки коллоидных кристаллов площадью 10×10 mm, толщиной $10 \mu\text{m}$. Пленки ФК на проводящих подложках получали методом вертикального осаждения полистирольных микросфер диаметром 520 ± 10 nm из водной суспензии при температуре 60°C [5]. В качестве проводящих подложек использовали пластину слюды толщиной $500 \mu\text{m}$ с напыленным слоем золота и стеклянную пластину с проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Эксперименты по рассеянию синхротронного излучения с микрорадианным разрешением (Ultra-SAXS) проводили на установке DUBBLE Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Франция). Для исследований использовался монохроматический рентгеновский пучок сечением 0.5×0.5 mm, длиной волны $\lambda = 0.98 \text{ \AA}$ и расходимостью $10 \mu\text{rad}$. Дифракцию синхротронного излучения регистрировали двумерным детектором, в качестве которого использовались двенадцатититанная CCD-камера (Photonic Science) с разрешением

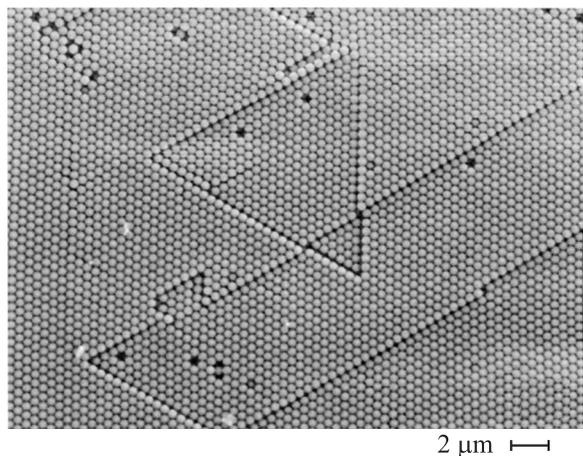


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ с поверхности фотонного кристалла на подложке слюда/Au.

4000 × 2700 ячеек при размере ячейки $22 \times 22 \mu\text{m}$, расположенная по оси Y на расстоянии 8 м за образцом [6]. Угловое разрешение $\sim 10 \mu\text{rad}$ было достигнуто благодаря системе фокусирующих бериллиевых линз, расположенных перед образцом. Пленки ФК устанавливали перпендикулярно падающему пучку в плоскости (XZ) . Карты дифракции синхротронного излучения получали для различных углов поворота коллоидной пленки вокруг вертикальной оси Z . Как показано в [6,7], дифракция синхротронного излучения высокого разрешения является эффективным инструментом для структурного анализа кристаллов с субмикронным периодом решетки.

Микрофотографии, полученные СЭМ с поверхности образцов на подложках слюда/Au и ПТО, демонстрируют гексагональный порядок полистирольных сфер в слое на поверхности пленки (рис. 1). При этом поверхность образца разбита на структурные домены и имеет точечные дефекты. Наблюдаемый верхний слой образца может соответствовать либо плоскости (111) ГЦК-решетки, где слои чередуются в порядке $ABCABC\dots$, либо плоскости (0001) гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) с чередованием слоев $(ABABAB\dots)$, либо внешней поверхности некой структуры, образованной произвольным чередованием плотноупакованных слоев — случайная гексагональная плотнейшая упаковка (СГПУ). Хорошо известно, что ГЦК-структура является наиболее энергетически выгодной упаковкой сфер, а любые отклонения (дефекты) от „правильного“ чередования слоев $(ABCABC\dots)$ уменьшают глубину фотонной запрещенной зоны ФК [8], тем самым ухудшая оптические характеристики образца.

В наших экспериментах сфера Эвальда с радиусом $k = 2\pi/\lambda$ ($\lambda = 0.98 \text{ \AA}$) много больше периода решетки фотонного кристалла. Иначе говоря, сфера Эвальда практически плоская, и мы наблюдаем целые сечения обратной решетки, а не малые количества узлов. При вращении узлы решетки ФК пересекают сферу, вследствие чего возникают рефлексы на дифрактограмме. Тип

структурного упорядочения удобно определять, анализируя дифракционные карты, полученные при распространении волнового вектора синхротронного излучения \mathbf{k} вдоль главных кристаллографических направлений. В случае ГЦК-структуры такими направлениями могут быть пространственные диагонали куба — четыре оси $[111]$, ребра куба — оси $[100]$, $[010]$ и $[001]$ или диагонали граней куба — оси $[110]$, $[011]$ и $[101]$, так как в этом случае рефлексы будут иметь максимальное значение интенсивности. Если синхротронное излучение направить перпендикулярно подложке (вдоль оси $[111]$ ФК), а ось вращения образца направить вдоль оси $[202]$ ФК и принять такую ориентацию ФК, как положение с углом вращения $\omega = 0^\circ$, то другими „замечательными“ углами будут $\omega = 19.5^\circ$ ($\mathbf{k} \parallel [111]$), $\omega = -35.3^\circ$ ($\mathbf{k} \parallel [110]$) и $\omega = 54.7^\circ$ ($\mathbf{k} \parallel [100]$). Отметим также, что для упаковок $ABCABC\dots$ и $ACBACB\dots$ наблюдается инверсно-симметричное расположение узлов обратной решетки. Если при повороте кристалла на одинаковые, но противоположные по знаку углы ω получается одинаковая дифракционная картина, то в образце одновременно присутствуют обе фазы и образец имеет плоскости двойникования.

С помощью подобного рассмотрения можно показать, что для идеальной ГПУ микросфер должны наблюдаться максимумы сопоставимой интенсивности, соответствующие углам $\omega = 0, \pm 27.9$ и $\pm 46.7^\circ$ [9]. Таким образом, из анализа дифракционной картины исследуемых образцов и угловой зависимости интенсивности дифракционных рефлексов можно сделать заключение о типе структурного упорядочения и степени дефектности исследуемых образцов фотонных кристаллов.

Дифракционные карты рассеяния синхротронного излучения с микрорадианным разрешением для образцов на подложках слюда/Au и ПТО представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Система координат XYZ связана с геометрией постановки эксперимента, система координат abc — с кристаллографической структурой образца. Видно, что дифракционные карты имеют точечный вид, а наличие отражений дальних порядков свидетельствует об упорядоченности структуры полученных образцов на макромасштабе. Экспериментальное значение величины вектора обратной решетки q для рефлекса $20\bar{2}$ ГЦК-структуры составляет $q_{20\bar{2}} = 0.023 \pm 0.002 \text{ nm}^{-1}$ и для ФК на подложке слюда/Au, и для ФК на ПТО-подложке, что совпадает с расчетным значением $a_{20\bar{2}}^{\text{cal}} = 0.0232 \pm 0.0005 \text{ nm}^{-1}$ при диаметре полистирольных шаров $\sim 520 \pm 10 \text{ nm}$.

При повороте образца на угол $\omega \neq 0^\circ$ происходит изменение как внешнего вида дифракционной картины, так и относительной интенсивности отдельных рефлексов. Большая часть брэгговских пиков была проиндексирована с применением модели идеальной ГЦК-структуры. Пики, не соответствующие ГЦК, обозначены как „hex“, а их появление обусловлено конечной толщиной барьеров. Действительно, по данным СЭМ количество гексагонально-упорядоченных слоев не превышает 15 в

график ведет себя абсолютно симметрично относительно $\omega = 0^\circ$, поэтому мы приводим вид зависимости только для $-10 \leq \omega \leq 70^\circ$. Из рис. 2, *e* видно, что максимумы зависимостей соответствуют значениям $\omega \approx 0, \pm 19, \pm 35, \pm 55^\circ$ с погрешностью $\pm 0.5^\circ$, а симметрия графика относительно $\omega = 0^\circ$ свидетельствует о том, что фотонный кристалл на подложке слюда/Au имеет плоскости двойникования. При внимательном рассмотрении рис. 2, *c* между рефлексами, обусловленными отражением от семейства плоскостей $\{111\}$ и $\{020\}$, хорошо видны соединяющие их линии — дифракционные стержни вдоль осей типа $[111]$. Проявление стержней на дифракционных картинах связано с нарушением чередования гексагонально-упорядоченных плоскостей вдоль направлений $[111]$ фотонного кристалла. Видимо, плоскость двойникования лежит как раз между соседними плоскостями из семейства $\{111\}$. Такой вывод отчасти подтверждается данными СЭМ на рис. 1, где на поверхности образца хорошо видны линии планарных дефектов, выходящих на поверхность образца.

Из анализа дифракционных картин для образца ФК на подложке ИТО (рис. 3, *a-d*) видно, что рефлексы высоких порядков отсутствуют, а дифракционные максимумы уширены по азимутальному направлению. Интенсивности рефлексов внутреннего и внешнего кольца сравнимы для ориентации $\omega = 0^\circ$. Угловые зависимости интенсивностей брэгговских отражений (рис. 3, *e*) в диапазоне углов $-70 \leq \omega \leq 70^\circ$ симметричны относительно $\omega = 0^\circ$. Следовательно, в образце, выращенном на ИТО, так же как и в ФК, полученном на подложке слюда/Au, присутствуют плоскости двойникования структуры. Отметим, что максимумы зависимостей соответствуют значениям $\omega \approx (0 \pm 0.5), \pm(22 \pm 0.5)$ и $\pm(30 \pm 2)^\circ$, и они значительно уширены (рис. 3, *e*). На основании представленных данных невозможно идентифицировать синтезированный ФК на подложке из ИТО как ГЦК-или ГПУ-структуру. В данном случае мы имеем образец со структурой СГПУ, т.е. полистирольные сферы самоорганизуются в гексагонально-упакованные слои, а последние упорядочиваются в структуру, наслаиваясь друг на друга с большим количеством дефектов.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что фотонные кристаллы на основе полистирольных микросфер, синтезированные на различных проводящих подложках при одинаковых условиях синтеза (размеры коллоидных микросфер, их концентрация в водном растворе, температурный режим и др.), существенно отличаются друг от друга по типу и степени структурного упорядочения. Хорошо известно, что основную роль в самосборке коллоидных частиц методом вертикального осаждения играют капиллярные и конвекционные силы в поле тяжести. Предполагается, что существует так называемый „предел толщины“, т.е. при синтезе ФК, состоящих из 3–5 гексагонально-упакованных слоев, образуется

ГПУ-структура, а при увеличении количества слоев — ГЦК-структура [10].

Важно отметить, что в связи с наличием поверхностного заряда на полистирольных частицах при осаждении на проводящие подложки необходимо учитывать электростатическое взаимодействие [10–17]. При прочих равных условиях синтеза именно электростатическое взаимодействие может сыграть важную роль, определяющую тип и степень структурного упорядочения фотонных кристаллов. Для выявления влияния электростатических сил на структурное упорядочение коллоидных ФК требуются дальнейшие исследования. В частности, в процессе роста образцов к подложкам планируется прикладывать потенциал различного знака и величины.

Российские авторы благодарны А. Снегиреву и К. Квашиной за помощь в подготовке экспериментального оборудования, а Европейскому центру синхротронных исследований (ESRF, Франция) за гостеприимство.

Список литературы

- [1] T.F. Krauss, R.M. De La Rue. *Prog. Quant. Electron.* **23**, 51 (1999).
- [2] Z. Cheng, W.B. Russel, P.M. Chaikin. *Nature* **401**, 893 (1999).
- [3] Yu.V. Miklyaev, D.C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel, M. Wegener. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1284 (2003).
- [4] H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornes, A. Mifsud. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1148 (1997).
- [5] Su-Lan Kuai, Xing-Fang Hu, Alain Hache, Vo-Van Truong. *J. Cryst. Growth* **267**, 317 (2004).
- [6] A.V. Petukhov, D.G.A.L. Aarts, I.P. Dolbnya, E.H.A. de Hoog, K. Kassapidou, G.J. Vroege, W. Bras, H.N.W. Lekkerkerker. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208 301 (2002).
- [7] A.V. Petukhov, J.H.J. Thijssen, D.C. Hart, A. Imhof, A. van Blaaderen, I.P. Dolbnya, A. Snigirev, A. Moussaïd, I. Snigireva. *J. Appl. Cryst.* **39**, 137 (2006).
- [8] J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill. *Colloid Polymer Sci.* **252**, 464 (1974).
- [9] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат, М. (1950). 650 с.
- [10] L. Meng, H. Wei, A. Nagel, B.J. Wiley, L.E. Scriven, D.J. Norris. *Nano Lett.* **6**, 2249 (2006).
- [11] A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. Driel. *Nature* **405**, 437 (2000).
- [12] Y.A. Vlasov, X.-Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris. *Nature* **414**, 289 (2001).
- [13] D.J. Norris, E.G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L.E. Scriven. *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004).
- [14] P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, J.F. Bertone, V.L. Colvin. *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [15] H. Wei, L. Meng, Y. Jun, D.J. Norris. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 241 913 (2006).
- [16] X. Checoury, S. Enoch, C. López, A. Blanco. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 131 (2007).
- [17] E. Vekris, V. Kitaev, D.D. Perovic, J.S. Aitchison, G.A. Ozin. *Adv. Mater.* **20**, 1110 (2008).