

Инвертированный опал на основе полимерного наполнителя и трансформация его оптических характеристик

© П.В. Долганов, В.М. Масалов, Н.С. Сухинина, В.К. Долганов, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: masalov@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2013 г.)

Получены опалоподобные фотонные кристаллы на основе опала и инвертированного опала, демонстрирующие смещение полосы селективного отражения как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону относительно дифракционной полосы исходного опала из SiO₂-сфер. Определен вклад каркасов, образующих трехмерные периодические структуры, и наполнителей в спектральное положение дифракционных полос.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-02-33124-мол_а_вед.

Опалоподобные структуры привлекают к себе повышенное внимание благодаря их необычным оптическим свойствам и возможностям технического применения [1–5]. Опал образует гранецентрированную кубическую структуру с четырьмя SiO₂-микросферами в элементарной ячейке. Разработка методов получения синтетических опалов привела к возможности создания структур с периодом от 100 до 3000 нм. Такие структуры представляют собой фотонные кристаллы с трехмерной модуляцией показателя преломления. Из-за пространственной периодичности свет, падающий на опал под определенным углом, испытывает брэгговскую дифракцию. При этом происходит пространственная и спектральная трансформация светового излучения. Как правило, рост опаловых структур происходит в направлении [111]. Плоскость роста (111) представляет собой плотноупакованную гексагональную структуру. Длина волны селективного отражения $\lambda = 2d\bar{n} \sin \theta$ при фиксированном угле дифракции θ определяется межплоскостным расстоянием d и средним (эффективным) показателем преломления опалоподобной структуры \bar{n} . Привлекательной особенностью опалоподобных структур является возможность изменять их оптические характеристики, заполняя пустоты между сферами различными веществами, меняя тем самым эффективный показатель преломления \bar{n} . Следует, однако, отметить, что при использовании традиционных материалов с показателем преломления n в пределах 1.3–1.6 возможности перестройки длин волн ограничены, поскольку большую часть объема опала занимает аморфный диоксид кремния. Пустоты, которые можно заполнить материалом-наполнителем и таким образом изменить показатель преломления \bar{n} , занимают меньшую часть от общего объема опала. Другое ограничение связано с тем, что при заполнении пустот средний показатель преломления увеличивается, и длина волны селективного отражения может быть сдвинута только в длинноволновую сторону.

В последние годы интенсивно разрабатываются методы получения опалоподобных структур с использова-

нием инвертированного опала [6–10]. Инвертированный опал представляет собой структуру, в которой пустоты заполнены органическим или неорганическим материалом и являются каркасом опалоподобной структуры, а SiO₂-микросферы отсутствуют. Использование инвертированного опала существенно расширяет возможности модификации фотонных структур. Каркасом опалоподобной структуры могут быть материалы с различными оптическими характеристиками. Пустоты занимают значительную часть кристалла: таким образом, их заполнение в большей степени может влиять на оптические свойства.

При исследованиях свойств фотонных кристаллов используют опаловые структуры в виде объемных матриц или тонких пленок с количеством плотноупакованных слоев монодисперсных сферических частиц диоксида кремния от одного до нескольких десятков [11–14]. Объемные матрицы получают естественным осаждением частиц или центрифугированием суспензий. В обоих случаях осадки имеют столбчатую структуру из разориентированных вертикальных доменов (около 1 мкм в поперечнике) в объеме матрицы и практически монодоменную структуру поверхности. Разориентация доменов в объеме матрицы приводит к сдвигу максимума пиков отражения от различных участков образца (разных доменов) ввиду наличия угловой зависимости спектра отражения у фотонных кристаллов. Для формирования монодоменных участков с большой площадью (до нескольких квадратных сантиметров) используют различные методы получения пленочных опаловых структур. Пленочные структуры получают на подложках из стекла, кварца, кремния, сапфира. Однако формирование пленочных опаловых структур связано с рядом технических сложностей. Полученные из суспензий осадки подвержены растрескиванию или даже отслаиванию от подложки при дальнейшей их сушке вследствие значительной (до 5%) усадки структуры. Эту проблему частично удается решить при помощи предварительного отжига частиц [15]. Однако дальнейший отжиг пленок, необходимый для их

упрочнения, и пропитка жидкими растворами также часто приводят к отслаиванию пленок от подложек ввиду их различных коэффициентов термического расширения и влияния капиллярных сил жидкостей, действующих на опаловую структуру. Получение инвертированных опалов из пленок на подложках во многих случаях затруднено, так как вытравливание шаров диоксида кремния производят в плавиковой кислоте, что разрушает большинство типов подложек. Эти проблемы можно решить, используя в качестве подложки объемную опаловую матрицу. Процесс получения пленок в этом случае значительно упрощается, а их механические свойства улучшаются. Для этого мы использовали способность верхнего слоя частиц на осажденной объемной опаловой структуре упорядочиваться путем самоорганизации за счет капиллярных сил, действующих на поверхности объемного осадка в слое суспензии, оставленной для этого при декантации осветленной жидкости. В результате получается упорядоченная монодоменная пленка толщиной от несколько десятков слоев до порядка миллиметра на разупорядоченной столбчатой структуре объемного опала. После сушки и отжига верхний слой объемного опала требуемой толщины срезают и используют в дальнейшем для создания композитов и инвертированных опаловых матриц.

В настоящей работе были синтезированы опалоподобные структуры разного состава с различными оптическими характеристиками: „прямой опал“ из SiO_2 -сфер, „инвертированный опал“ с каркасом из полимера, инвертированный и прямой опалы, заполненные материалом с показателем преломления, отличным от показателя преломления несущего каркаса. Полученные опалоподобные материалы демонстрировали смещение пиков отражения оптического спектра в широком интервале длин волн как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону относительно полосы селективного отражения прямого опала из SiO_2 -сфер.

Монодисперсные микросферы аморфного SiO_2 получали комбинированным методом синтеза, включающим получение затравочных частиц гетерогенным синтезом по реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии аминокислоты (концентрация *L*-аргинина 7–7.5 мМ, концентрация ТЭОС 0.3–0.4 М, температура синтеза 50–60°C) с дальнейшим их доращиванием модифицированным методом Штобера–Финка–Бона в спирто-водном растворе в присутствии гидроксида аммония (50 vol.% этилового спирта, 1.0 М аммиака) [16,17]. Диаметр полученных сферических частиц составил величину $D = 255 \pm 10$ nm. Исходный синтетический опал получали седиментацией частиц SiO_2 в водной среде. Упрочнение осадков проводили в несколько стадий, включающих первоначальную сушку при комнатной температуре в течение нескольких суток, сушку при температуре 150°C (120 h) и отжиги при температуре 600°C (4 h). Сушка при температуре 150°C обеспечивает удаление адсорбированной воды из структуры опаловой матрицы, а отжиг при температуре 600°C

позволяет удалить из матрицы химически связанную воду и остатки органических веществ без существенного изменения пористости структуры при некотором ее упрочнении [18].

Плотность и пористость образцов исследовались методом гидростатического взвешивания. При этом определялись масса сухого образца (m), масса образца, насыщенного жидкостью, взвешенного на воздухе (m_1) и взвешенного в той же жидкости (m_2). Эффективная плотность $\rho_{\text{эф}}$, кажущаяся плотность $\rho_{\text{ар}}$ и открытая пористость P_0 опаловых матриц рассчитывались по формулам

$$\rho_{\text{эф}} = m\rho_L / (m - m_2), \quad \rho_{\text{ар}} = m\rho_L / (m_1 - m_2),$$

$$P_0 = (m_1 - m) / (m_1 - m_2) \cdot 100\%,$$

где ρ_L — плотность жидкости. В качестве пикнометрических жидкостей использовали воду и бутанол. Полноту заполнения опаловой матрицы жидкостями контролировали по изменению веса матрицы в зависимости от времени пропитки и по значению $\rho_{\text{эф}}$, рассчитанному по указанной выше формуле. Выход веса на постоянную величину и приближение $\rho_{\text{эф}}$ к величине истинного значения плотности каркаса матрицы (~ 2.22 g/cm³ для аморфного кремнезема и 1.23 g/cm³ для олигомера ЭД-20) являлись критерием полноты заполнения матрицы жидкостью и отсутствия посторонних фаз в структуре матрицы.

В экспериментах использовались пластинки опала толщиной 1–8 mm. Поверхность пластин была параллельна плоскости (111) кубической структуры опала. Вблизи этой поверхности структура опала получается наиболее совершенной. Для приготовления инвертированного опала исходная решетка опала заполнялась эпоксидной смолой ЭД-20 (олигомером на основе диглицидилового эфира и дифенилолпропана), содержащей инициатор полимеризации — изометилтетрагидрофталевый ангидрид. В предварительно нагретую до температуры около 100°C для снижения вязкости смолу добавляли отвердитель и проводили пропитку опаловой матрицы полученной смесью. Полимеризацию эпоксидной смолы осуществляли в следующем режиме: 2 h при $T = 100^\circ\text{C}$, затем 10 h при $T = 150^\circ\text{C}$. Образующийся полимер ЭД-20 имел показатель преломления $n = 1.55$. Для получения инвертированного опала избыток полимера на поверхности образцов удаляли растворением в дихлорэтано с последующей промывкой в этиловом спирте, после чего сферы диоксида кремния удаляли из композита опал–полимер выдерживанием образцов в плавиковой кислоте в ультразвуковой ванне в течение суток. Эффективная плотность $\rho_{\text{эф}}$ полученных образцов инвертированного опала составила величину 1.232 g/cm³, что соответствует истинной плотности полимера ЭД-20 (1.2–1.25 g/cm³) и свидетельствует о полном удалении диоксида кремния из состава композита. Кажущаяся плотность $\rho_{\text{ар}}$ инвертированного опала составила величину 0.335 g/cm³, а его пористость —

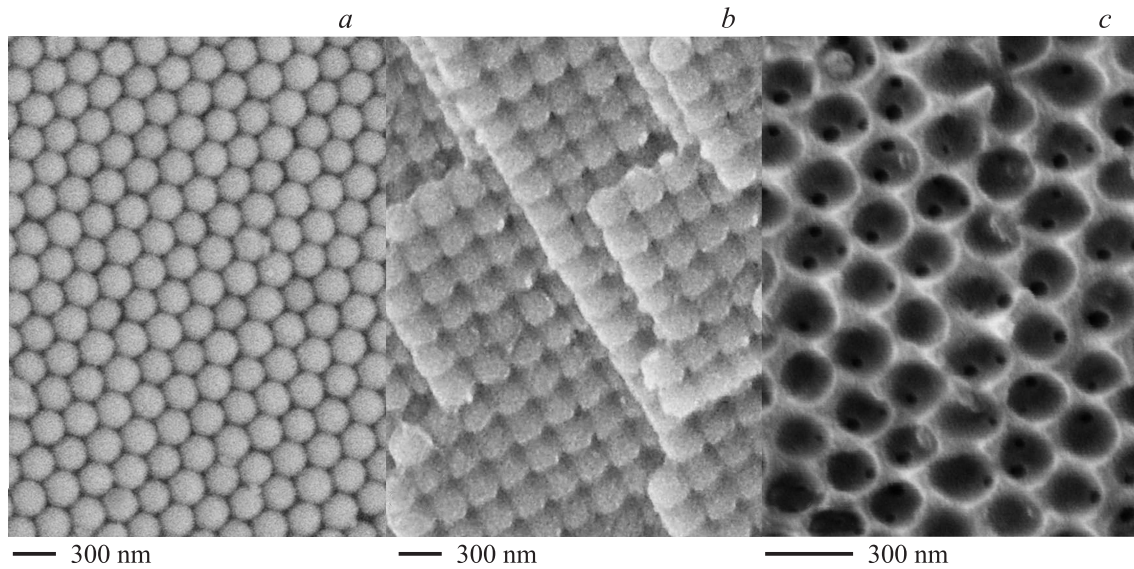


Рис. 1. СЭМ-изображения исходной опаловой матрицы, образованной сферами диоксида кремния диаметром $D = 255 \pm 10$ nm (ориентация поверхности (111)) (a), композита полимер ЭД-20–опал с ориентацией (100) (b) и инвертированного опала из полимера ЭД-20 (ориентация поверхности (111)) (c).

соответственно 72.8%, что близко к доле объема, занимаемой сферами (74% в исходной опаловой матрице). Следует отметить, что олигомер ЭД-20 не проникает внутрь пористых сфер диоксида кремния ввиду того, что размеры его молекул превышают характерные размеры пор самих частиц [19].

На рис. 1, a представлена микрофотография исходной опаловой матрицы, сделанная при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-изображение). Матрица сложена из плотноупакованных сфер диоксида кремния диаметром $D = 255 \pm 10$ nm. На рис. 1, b и c показаны соответственно СЭМ-изображения композита полимер ЭД-20–опал и инвертированного опала из полимера ЭД-20.

Для получения образцов с различным положением длин волн селективного отражения прямой и инвертированный опалы пропитывались жидкостью, показатель преломления которой отличался от показателя преломления каркаса.

Измерение дифракции проводилось от поверхности, параллельной плоскости роста (111) при отражении „назад“, при этом длина волны селективного отражения $\lambda = 2d\bar{n}$. В направлении [111] межплоскостное расстояние $d = D(2/3)^{1/2}$, таким образом, длина волны селективного отражения связана с диаметром микросфер соотношением $\lambda = 2D(2/3)^{1/2}\bar{n}$. Параметр решетки фотонного кристалла $a = d(3)^{1/2}$. Рефлекс [111] — наиболее интенсивный в опале, поскольку наибольшая оптическая плотность в структуре в плоскости, перпендикулярной направлению [111] и проходящей через центр сфер, наименьшая посередине. Контроль качества поверхности образцов проводился в отраженном свете с использованием микроскопа Olympus BX51. Спектры измерялись для участка образца с поперечными размера-

ми $L \approx 50 \mu\text{m}$ с использованием спектрометра Avaresp-2048L. Приведенные в работе спектры представляют собой спектры дифракции, деленные на спектр лампы. Спектральное разрешение было значительно меньше, чем ширина дифракционных полос.

В элементарной ячейке опала доля пустот между сферами составляет величину 0.2595 от общего объема. Известно, что в опале сферы SiO_2 имеют внутреннюю субструктуру, состоящую из более мелких сферических частиц [20–24], между которыми существуют пустоты. В связи с этим эффективный показатель преломления сфер меньше, чем показатель преломления аморфного кремнезема SiO_2 ($n \approx 1.45$). Считая, что более мелкие частицы плотноупакованы [18,25], получим, что доля пустот в опале порядка 0.452 и доля аморфного кремнезема 0.548. Эти величины в дальнейшем будем использовать в расчетах. Заполнение пустот наполнителем может происходить не только между сферами, образующими кубическую структуру, но и за счет части пустот внутри больших сферических частиц. Спектральное положение дифракционных полос зависит только от величин d и \bar{n} и не зависит от особенностей внутренней структуры SiO_2 -сфер. Средний показатель преломления зависит от доли объема каркаса, образующего трехмерную структуру f_1 , наполнителя f_2 , воздуха f_3 и их показателей преломления

$$\bar{n} = \left(\sum f_i n_i^2 \right)^{1/2}. \quad (1)$$

На рис. 2 (кривая 1) показан спектр дифракции исходного опала (длина волны селективного отражения 545 nm). Из соотношения (1) и $\lambda = 2d\bar{n}$ получим межплоскостное расстояние в опале $d \approx 215$ nm. Этой величине отвечает параметр решетки $a = 372$ nm и диаметр сфер $D = 263$ nm.

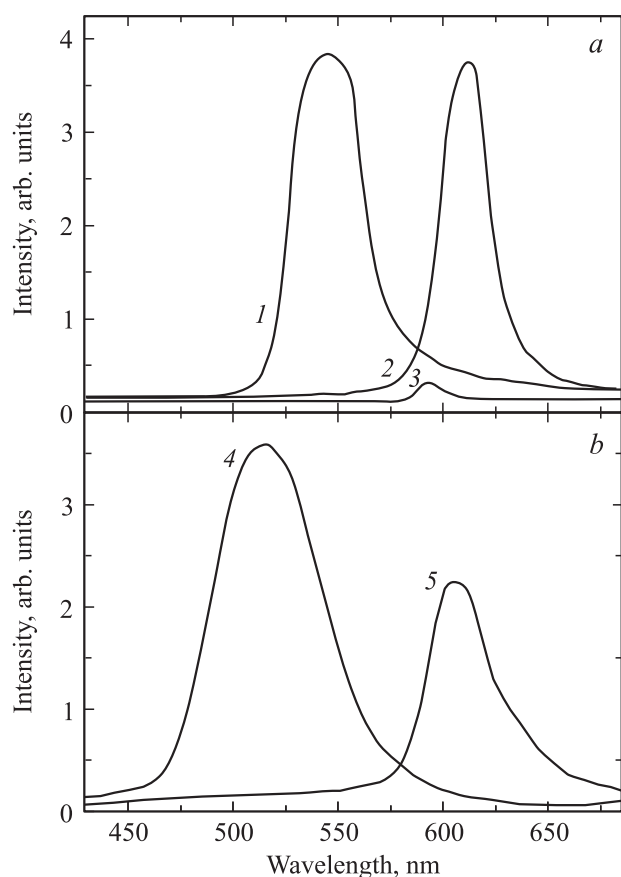


Рис. 2. Спектр дифракции вдоль направления [111] для структур на основе прямого (а) и инвертированного (b) опала. 1 — спектр исходного прямого опала. Заполнение опала полимером (2) или пропитка этиловым спиртом (3) приводит к длинноволновому сдвигу дифракционных полос. 4 — спектр инвертированного полимерного опала (сдвинут в коротковолновую область). 5 — спектр инвертированного опала, пропитанного этиловым спиртом.

Заполнение опаловой матрицы полимером приводит к длинноволновому сдвигу дифракционной полосы ($\lambda = 611$ nm, кривая 2 на рис. 2). Отношение длин волн полос селективного отражения пропорционально среднему показателю преломления $\lambda_i/\lambda_j = \bar{n}_i/\bar{n}_j$. Используя это соотношение и формулу (1), получим объемную долю полимера 0.29 и пустот (внутриглобулярных пор) 0.162. При заполнении исходного опала этиловым спиртом ($n = 1.361$) длина волны полосы селективного отражения сдвигается к $\lambda \approx 593$ nm (спектр 3 на рис. 2), что соответствует объемной доле спирта порядка 0.35 и пустот 0.1. Таким образом, как спирт, так и полимер (в меньшей степени) не только заполняют пространство между сферами, образующими периодическую структуру, но и частично проникают в поверхностные (тупиковые) поры самих сфер.

После удаления сферических частиц диоксида кремния в инвертированном опале трехмерная периодическая структура образована полимерной сеткой с боль-

шой объемной долей пустот, что приводит к уменьшению общего показателя преломления. Расчет, аналогичный проведенному для прямого опала, дает положение полосы селективного отражения инвертированного опала $\lambda \approx 511$ nm, что согласуется с экспериментальными данными (спектр 4 на рис. 2).

Заполнение инвертированного опала этиловым спиртом приводит, как и в прямом опале, к длинноволновому сдвигу дифракционной полосы (спектр 5), но величина спектрального сдвига для инвертированного опала больше. Положение дифракционной полосы ($\lambda \approx 606$ nm) позволяет рассчитать с помощью описанной ранее процедуры объемную долю спирта (0.67) и воздуха (0.04) в инвертированном опале. Таким образом, объем инвертированного опала заполняется спиртом практически полностью, что позволяет осуществить заметный сдвиг положения полосы селективного отражения.

В заключение отметим, что полученные опалоподобные структуры на основе прямого опала из SiO_2 -микрофер и инвертированного опала с полимерным каркасом позволили изменять спектральные характеристики фотонных кристаллов в широких пределах, в том числе сдвигать полосы селективного отражения относительно исходного прямого опала как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону. Заполнение инвертированного опала жидкостью позволяет осуществить смещение полосы селективного отражения, превосходящее сдвиг полосы в прямом опале.

Авторы благодарят Д.В. Матвеева за помощь в электронно-микроскопических исследованиях.

Список литературы

- [1] J.V. Sanders. *Nature* **204**, 1151 (1964).
- [2] В.Н. Богомолов. *УФН* **124**, 171 (1978).
- [3] R. Biswas, C.T. Chan, M. Sigalas, C.M. Soukoulis, K.M. Ho. In: *Photonic band gap materials* / Ed. C.M. Soukoulis. Dordrecht, Kluwer (1996). P. 23.
- [4] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. *Phys. Rev. E* **55**, 7619 (1997).
- [5] T.F. Krauss. *IEE Proc. Optoelectron* **145**, 372 (1998).
- [6] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, F. Lopez-Tejiera, J. Sanchez-Deheza. *Adv. Mater.* **13**, 393 (2001).
- [7] M. Aleshyna, S. Sivakumar, M. Venkataraman, A.G. Brolo, F.C.J.M. van Veggel. *J. Phys. Chem.* **111**, 4047 (2007).
- [8] S. Kim, A.N. Mitropoulos, J.D. Spitzberg, H. Tao, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto. *Nature Photon.* **6**, 818 (2012).
- [9] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. *ФТП* **35**, 710 (2001).
- [10] В.Г. Ральченко, Д.Н. Сovyк, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. *ФТТ* **53**, 1069 (2011).
- [11] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [12] V.M. Masalov, K.A. Aldushin, P.V. Dolganov, G.A. Emel'chenko. *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 45 (2001).

- [13] B.G. Prevo, O.D. Velev. *Langmuir* **20**, 2099 (2004).
- [14] N.D. Denkov, D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, J.H. Yoshimura, K.T. Nagayama. *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- [15] A.A. Chabanov, Y. Jun, D.J. Norris. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3573 (2004).
- [16] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid. Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [17] В.М. Масалов, Н.С. Сухинина, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **53**, 1072 (2011).
- [18] Э.Н. Самаров, А.Д. Мокрушин, В.М. Масалов, Г.Е. Абросимова, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **48**, 1212 (2006).
- [19] И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, А.А. Прибылов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, И.А. Карпов, Г.А. Емельченко. *Коллоид. журн.* **68**, 25 (2006).
- [20] P.J. Darragh, A.J. Gaskin, B.C. Terrell, J.V. Sanders. *Nature* **209**, 13 (1966).
- [21] J.B. Jones, E.R. Segnit. *Mineral. Mag.* **37**, 357 (1969).
- [22] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 496 (1996).
- [23] И.А. Карпов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **47**, 334 (2005).
- [24] G.H. Bogush, C.F. Zukoski. *IV. J. Colloid. Interface Sci.* **142**, 19 (1991).
- [25] V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko. *Nanotechnology* **22**, 275 718 (2011).