

Исследование структуры пленочных трехмерно-упорядоченных макропористых наноконкомпозитов GaN–ZnS:Mn

© Д.А. Курдюков[¶], И.И. Шишкин, С.А. Грудинкин, А.А. Ситникова, М.В. Загорянская, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 октября 2014 г. Принята к печати 5 ноября 2014 г.)

Изготовлен пленочный трехмерно-упорядоченный макропористый наноконкомпозит GaN–ZnS:Mn со структурой инвертированного опала. Проведены структурные исследования наноконкомпозита, и показано, что GaN и ZnS:Mn, введенные в поры кремнеземного опала, представляют собой разориентированные друг относительно друга нанокристаллиты. Показано, что синтезированный наноконкомпозит является структурно-совершенным трехмерным фотонным кристаллом. Подтверждена эффективность применения буфера из нанокристаллитов GaN для предотвращения взаимодействия поверхности формирующих опаловую матрицу сферических частиц α -SiO₂ с введенными в поры химически активными веществами.

1. Введение

Получение наноконкомпозитов является перспективным способом создания новых материалов с управляемой функциональностью и заданными характеристиками [1]. Распространенным способом получения наноконкомпозитов является матричный метод [2], при котором целевые вещества вводятся внутрь нанопористого материала — матрицы, определяющей топологию формируемого композита. Среди получаемых многокомпонентных наноматериалов можно выделить композиты, состоящие из различного числа элементов, и композиты, состоящие из нескольких кристаллических фаз. Получение композитов из многоэлементных веществ (бинарных, тройных и т.д.) осложняется тем, что в зависимости от условий синтеза из одних и тех же элементов могут образовываться не только целевое вещество, но и другие нежелательные соединения, которые не будут обеспечивать требуемые функциональные свойства. Синтез наноконкомпозитов, состоящих из нескольких кристаллических фаз, также сложен, поскольку выбранная технологическая схема должна обеспечивать кристаллизацию в порах матрицы соединений, имеющих различные типы кристаллических решеток, и не допускать химическое взаимодействие компонентов между собой. Кроме того, в процессе получения как многоэлементных, так и многофазных наноконкомпозитов вводимые в поры материалы не должны взаимодействовать с материалом матрицы.

Трехмерно-упорядоченные функциональные наноконкомпозиты могут быть созданы, в частности, на основе синтетических опалов, состоящих из плотноупакованных в гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку монодисперсных сферических частиц (МСЧ) аморфного кремнезема (α -SiO₂) и имеющих регулярную подрешетку пор. При точечных контактах между МСЧ диаметр вписанных в поры гипотетических сфер составляет: для октаэдрической поры $\sim 0.41 D$, для тетраэдрической $\sim 0.23 D$ (D — диаметр частицы α -SiO₂) [3,4]. Диоксид кремния обладает высокой химической и температурной

стойкостью [5–7], поэтому в порах опалов может быть осуществлен высокотемпературный (до $\sim 1000^\circ\text{C}$) синтез материалов без искажения топологии пор. Материал матрицы α -SiO₂ может быть селективно вытравлен растворами плавиковой кислоты или щелочей, в результате чего получают так называемые инвертированные опалы. К настоящему моменту на основе матриц кремнеземных опалов получены однокомпонентные (Si [8–10], Ge [11], C [12–14], Pb [15], W [16], Fe [17], Co [17]), двухкомпонентные (CdS [7,18], TiO₂ [7,19], Sb₂S₃ [20], GaAs [21], GaN [22], InP [23], GaP [24], InSb [25], AgI [25], VO₂ [26], Fe₃O₄ [17]) и многокомпонентные (Si–Ge [27], SiC–C [28], InGaAs [21], ZnS:Mn [29]) трехмерно-упорядоченные макропористые наноконкомпозиты (инвертированные опалы), проявляющие фотонно-кристаллические свойства [30].

Дешевыми, эффективными и универсальными методами введения веществ в поры матриц являются методы заполнения из водных растворов, в частности метод chemical bath deposition (CBD) и его разновидности. Метод CBD успешно использовался для создания на основе опалов однокомпонентных [31], двухкомпонентных [5,7,22,32–34] и трехкомпонентных [35,36] наноконкомпозитов.

Ранее на основе объемного (bulk) опала методом CBD был получен трехмерный (3М) фотонный кристалл (ФК) опал–GaN–ZnS:Mn, обладающий яркой анизотропной видимой электролюминесценцией [37,38]. Нитрид галлия, нанесенный на поверхность МСЧ, использовался в качестве буферного материала, предотвращающего химическую реакцию между матрицей α -SiO₂ и люминофором ZnS:Mn во время высокотемпературного процесса его синтеза и активации. Разработка метода синтеза аналогичного пленочного наноконкомпозита позволила бы существенно расширить его функциональность. Пленочные 3М фотонно-кристаллические композиты перспективны для создания полностью оптических планарных микроустройств (интегральные схемы, фильтры, волноводы, суперпризмы и т.п.). Технология изготовления пленочных 3М фотонно-кристаллических композитов на

[¶] E-mail: kurd@gvg.ioffe.ru

основе опаловых матриц должна обеспечивать отсутствие повреждений поверхности пленки опала, и на ней не должен осажаться массивный материал.

В настоящей работе получен пленочный трехмерно-упорядоченный макропористый наноккомпозит GaN–ZnS:Mn, имеющий топологию инвертированного опала. Проведены структурные исследования материала на различных этапах его получения. Показано, что синтезированный наноккомпозит является структурно-совершенным 3М ФК и обладает яркой катодолюминесценцией с максимумом при 2.12 эВ.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В качестве трехмерных пространственно-периодических матриц в работе были использованы пленки синтетических кремнеземных опалов. Синтез сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ диаметрами 250 и 310 нм проведен методом гидролиза тетраэтоксисилана в этанолю-водно-аммиачной среде. Среднеквадратичное отклонение диаметров частиц не превышало 4%. Для удаления органических веществ синтезированные МСЧ были отожжены на воздухе при 900°C, затем ретиспергированы в деионизованной воде. Пленки синтетических опалов толщиной ~25 монослоев были выращены из водной суспензии МСЧ на подложках плавленого кварца методом вертикального осаждения. Подробно методика синтеза частиц и выращивания пленок опалов описана в работе [39].

Целевые вещества синтезированы в порах пленок опалов в несколько этапов, сначала вводился GaN, затем ZnS:Mn. Прекурсорами для синтеза служили 1М водные растворы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (соотношение концентраций $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{Mn}^{2+}] = 200:1$) соответственно. Для введения нитратов в поры матрицы использован разработанный нами ранее способ заполнения вертикально установленных опаловых пленок водными растворами солей под действием капиллярных сил в латеральном направлении, который практически исключает присутствие раствора на внешней поверхности пленки [34]. Для того чтобы растворы оставались внутри пор опала, скорости процессов капиллярной конденсации и испарения растворителя (воды) должны быть равны. Если скорость испарения выше, будет происходить неконтролируемое высыхание верхней части пленки. Если скорость конденсации выше, то на внешней поверхности коллоидной пленки появятся макроскопические капли жидкости. Поэтому для поддержания динамического равновесия между процессами испарения и капиллярной конденсации растворителя в порах опаловой пленки относительная влажность в установке составляла $(96 \pm 1)\%$. Расчет равновесного значения давления водяного пара выполнен по уравнению Кельвина [34].

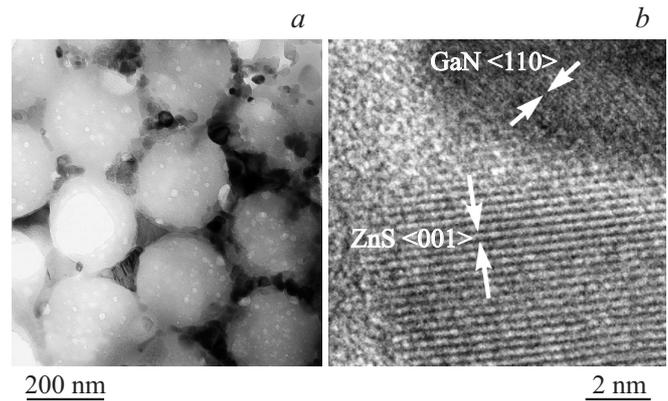


Рис. 1. ПЭМ- (а) и ПЭМВР- (b) изображения пленочного наноккомпозита опал–GaN–ZnS:Mn ($D = 250$ нм). Белые стрелки показывают межплоскостные расстояния в кристаллитах ZnS и GaN.

После пропитки пор опала раствором соли проводилась термообработка образцов при 300°C, во время которой нитраты разлагались до оксидов. Стадии латерального заполнения раствором и термообработки повторялись циклически для достижения требуемой степени заполнения пор Ga_2O_3 или $\text{ZnO}:\text{Mn}$. Применяемая методика позволяла контролируемо изменять степень заполнения пор опаловой пленки оксидами в пределах 0–60 об%. Контроль степени заполнения осуществлялся с помощью гравиметрических измерений реперного объемного образца опала, который размещался рядом с опаловой пленкой и также заполнялся Ga_2O_3 или $\text{ZnO}:\text{Mn}$.

Для синтеза GaN образцы, содержащие в порах Ga_2O_3 , отжигались в потоке NH_3 при 850°C. Нитрид галлия был выбран в качестве буферного материала, так как он является химически стойким в различных агрессивных (в том числе газовых) средах. Кроме того, галлий не образует силикатов, поэтому не реагирует с материалом матрицы.

Для синтеза ZnS:Mn образцы опал–GaN–ZnO:Mn отжигались в потоке H_2S при 800°C.

Детальное исследование структуры заполнения пор опаловой пленки было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Jeol JEM-2100F. Образцы для ПЭМ были приготовлены по стандартной методике, которая заключалась в плоскопараллельной шлифовке до толщины ~ (20–30) мкм с последующим травлением ионными пучками с двух сторон до появления перфорации. На ПЭМ-изображении наноккомпозита опал–GaN–ZnS:Mn (рис. 1, а) видно, что заполнение пор является равномерным и наполнитель в порах опала имеет зернистую структуру. На полученных изображениях с высоким разрешением (ВР) видно, что включения являются монокристаллами и не имеют выраженного направления ориентации. Наблюдаемое на приведенной ПЭМВР-микрофотографии (рис. 1, b) периодическое расположение полос отвечает семейству

атомных плоскостей $\langle 001 \rangle$ в ZnS (межплоскостные расстояния $d_{002} = 0.313$ нм) и $\langle 110 \rangle$ в GaN (межплоскостные расстояния $d_{220} = 0.159$ нм). По размерам кристаллиты можно разбить на две группы: мелкие (6–18 нм) и крупные (25–50 нм), причем последние имеют, как правило, не сферическую форму (треугольную либо форму усеченной трапеции). Результаты ПЭМВР-исследований позволяют сделать вывод, что мелкие нанокристаллиты — это преимущественно GaN, а крупные — ZnS. Средний размер нанокристаллитов GaN, синтезированного ранее в порах опала, определенный из ширины на полувысоте дифракционных рефлексов 101 и 100, составлял (18 ± 2) нм [32], что сопоставимо с размером наиболее крупных нанокристаллитов нитрида галлия, наблюдаемых на ПЭМВР-изображениях нанокompозита опал–GaN–ZnS:Mn. Отметим, что GaN находится в образце не в виде монокристаллического слоя, изолирующего поверхность МСЧ. Несмотря на это, нитрид галлия выполнил роль буфера и предотвратил взаимодействие ZnS:Mn в порах с материалом матрицы α -SiO₂. Фазы силиката цинка в образце не обнаружено. Предположительно, нанокристаллиты нитрида галлия, который вводился в поры первым, осаждались в местах, имеющих наибольшую кривизну поверхности, и тем самым снижали химическую активность α -SiO₂.

Структура поверхности пленок исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием микроскопа NT-MDT Smena. На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхностей незаполненной пленки опала и инвертированного нанокompозита опал–GaN–ZnS:Mn. Для получения инвертированной структуры нанокompозит помещался в 0.3 М раствор HF, при этом происходило селективное вытравливание частиц α -SiO₂. Структура пор, образовавшихся в материале после инвертирования, является репликой ГЦК структуры плотноупакованных МСЧ в исходной опаловой пленке. На АСМ-изображении поверхности инвертированного нанокompозита отсутствуют признаки массивов материала, что обуслов-

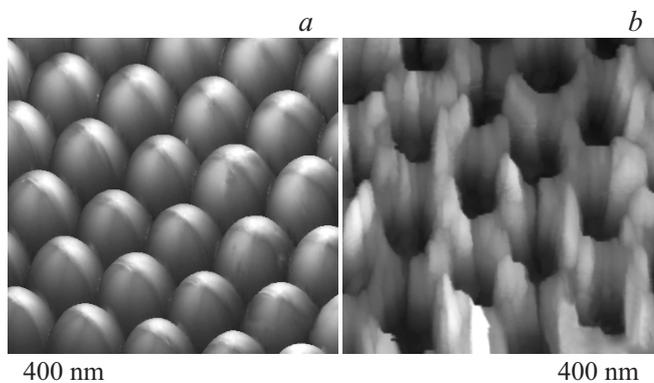


Рис. 2. АСМ-изображения: *a* — поверхность (111) незаполненной пленки опала ($D = 310$ нм), *b* — трехмерно-упорядоченная макропористая пленка GaN–ZnS:Mn со структурой инвертированного опала.

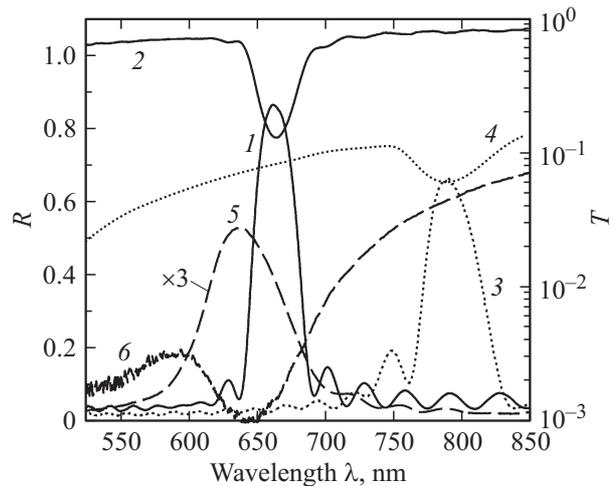


Рис. 3. Спектры отражения $R(\lambda)$ (1, 3, 5) и пропускания $T(\lambda)$ (2, 4, 6) пленки опала (1, 2), пленочного нанокompозита опал–GaN–ZnS:Mn (3, 4), инвертированного опала GaN–ZnS:Mn (5, 6). $D = 310$ нм.

лено использованием метода латерального заполнения, позволяющего вводить вещества только в поры пленок опалов. АСМ-исследования не выявили трещин в пленках, несмотря на то что в процессе введения в поры компонентов нанокompозита пленка опала многократно подвергалась воздействию высоких температур и агрессивных сред. Это свидетельствует о высокой температурной и химической стойкости пленок опалов, выращенных из предварительно отожженных при 900°C сферических частиц α -SiO₂.

Важной особенностью синтезированного нанокompозита является наличие у него фотонно-кристаллических свойств [30]. Спектры отражения и пропускания пленки опала из 26 слоев МСЧ, а также пленок той же толщины на различных этапах синтеза многокомпонентного трехмерно-упорядоченного макропористого нанокompозита GaN–ZnS:Mn представлены на рис. 3. Спектры отражения, $R(\lambda)$, и пропускания, $T(\lambda)$, были измерены при нормальном падении света с помощью спектрометра Ocean Optics USB 4000. Регистрация брэгговского дифракционного провала в спектрах пропускания и соответствующего пика в спектрах отражения, а также изменение их спектрального положения при заполнении пор веществами и последующем инвертировании нанокompозита позволила оценить степень заполнения пор пленки опала. Положение экстремума спектральной линии, обусловленной дифракцией света на семействе плоскостей (111) ГЦК решетки нанокompозитов при нормальном падении света (λ_{111}), описывается формулой Брэгга $\lambda_{111} = 2d_{111}\sqrt{\langle \epsilon \rangle}$, d_{111} — межплоскостное расстояние, $\langle \epsilon \rangle$ — средняя диэлектрическая проницаемость нанокompозита, $\langle \epsilon \rangle = \sum \epsilon_i f_i$ [4,10,34], где ϵ_i и f_i — диэлектрическая проницаемость и объемная доля i -го компонента в композите соответственно. Диэлектрические проницаемости GaN и ZnS в рассмат-

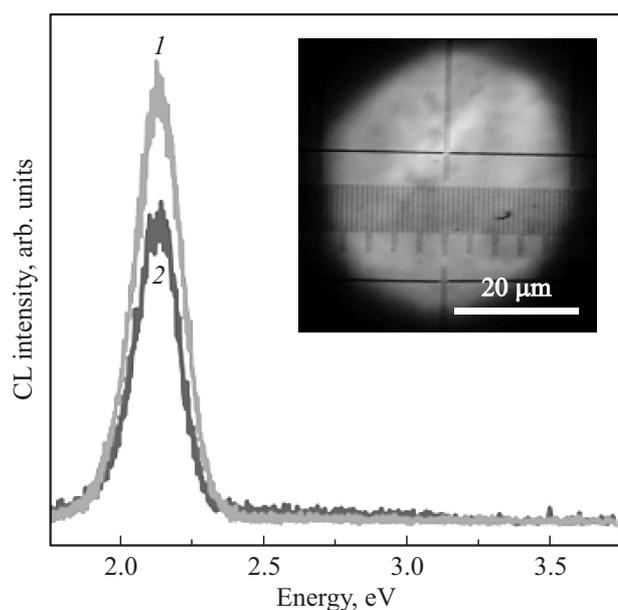


Рис. 4. Спектры катодоллюминесценции (CL): 1 — пленочный наноккомпозит опал–GaN–ZnS:Mn ($D = 310$ нм), 2 — трехмерно-упорядоченная макропористая пленка GaN–ZnS:Mn со структурой инвертированного опала. На вставке — катодоллюминесцентное изображение инвертированного наноккомпозита, полученное с помощью оптического микроскопа.

риваемой спектральной области близки (~ 5.7), поэтому из положения максимумов дифракционных полос может быть рассчитана суммарная степень заполнения пор опала GaN и ZnS:Mn. Полученное значение суммарной степени заполнения пор составило 60 об%. По результатам гравиметрических измерений реперного объемного образца опала степень заполнения пор GaN составила 20 об%, а ZnS:Mn — 40 об%. Таким образом, результаты расчета степени заполнения пор, полученные из оптических и гравиметрических измерений хорошо согласуются друг с другом.

На рис. 4 приведены спектры катодоллюминесценции (КЛ) наноккомпозита опал–GaN–ZnS:Mn до и после инвертирования. Наблюдаемая яркая оранжевая КЛ с максимумом при 2.12 эВ обусловлена внутрицентровым электронным переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в 3d-оболочке ионов Mn^{2+} , находящихся в сульфиде цинка [40]. Энергия перехода зависит от симметрии кристаллического поля, в котором находится ион марганца [41]. Поэтому результаты исследования пленочных наноккомпозитов опал–GaN–ZnS:Mn и инвертированных структур методом КЛ однозначно свидетельствуют об отсутствии в материале фазы силиката цинка Zn_2SiO_4 , в котором излучение иона Mn^{2+} имеет максимум при 2.4 эВ [42]. Отсутствие следов силиката цинка в образце подтверждает эффективность применения нанокристаллического GaN в качестве буферного материала, предотвращающего химическое взаимодействие ZnS и α -SiO₂. Ин-

вертирование наноккомпозита не приводит к изменению положения максимума и формы спектра КЛ. Визуально наблюдаемая в оптический микроскоп КЛ от инвертированного образца обладает высокой равномерностью распределения интенсивности сигнала по поверхности (рис. 4, вставка).

3. Заключение

Разработан метод синтеза пленочного многокомпонентного трехмерно-упорядоченного макропористого наноккомпозита GaN–ZnS:Mn со структурой инвертированного опала, включающий латеральное заполнение пор пленок синтетического опала растворами солей галлия, цинка и марганца, синтез GaN и ZnS:Mn в порах, селективное вытравливание материала матрицы α -SiO₂. Исследована структура наноккомпозита на различных этапах синтеза методами АСМ, ПЭМ, КЛ, спектроскопии отражения и пропускания. Показано, что разработанная методика позволяет однородно заполнять поры опаловой матрицы и не осаждают массивное вещество на поверхность пленки. Введенные в поры GaN и ZnS:Mn являются нанокристаллическими. Методами КЛ и ПЭМ не обнаружено примесных фаз силиката цинка. Показано, что синтезированный наноккомпозит является структурно-совершенным трехмерным фотонным кристаллом. Подтверждена эффективность применения нанокристаллитов GaN в качестве буфера, предотвращающего взаимодействие химически активных веществ в порах с материалом опаловой матрицы — аморфным SiO₂.

Авторы выражают признательность Е.Ю. Стовпяга за помощь в изготовлении образцов.

Список литературы

- [1] L. Merhari. *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications* (Springer–Verlag, 2009).
- [2] Д.А. Курдюков. *Нанотехника*, **4**, 18 (2007).
- [3] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. *Кристаллография*, **38**, 111 (1993).
- [4] S.G. Romanov, A.V. Fokin, R.M. De La Rue. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 3593 (1999).
- [5] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B*, **72**, 205 115 (2005).
- [6] G.M. Gajiev, D.A. Kurdyukov, V.V. Travnikov. *Nanotechnology*, **17**, 5349 (2006).
- [7] L. Zhou, D.S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien. *J. Exp. Nanosci.*, **1**, 221 (2006).
- [8] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsate, S. John, S.W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel. *Nature (London)*, **405**, 437 (2000).

- [9] Y.A. Vlasov, X.-Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris. *Nature* (London), **414**, 289 (2001).
- [10] 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*, **299/302**, 1062 (2002).
- [11] L.K. Vugt, A.F. Driël, R.W. Tjerkstra, L. Bechger, W.L. Vos, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly. *Chem. Commun.*, **18**, 2054 (2002).
- [12] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. *Science*, **282**, 897 (1998).
- [13] H. Kajii, H. Take, K. Yoshino. *Synthetic Metals*, **121**, 1315 (2001).
- [14] 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).
- [15] A.E. Aliev, S.B. Lee, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. *Physica C*, **453**, 15 (2007).
- [16] K.A. Arpin, M.D. Losego, P.V. Braun. *Chem. Mater.*, **23**, 4783 (2011).
- [17] J.C. Kim, Y.N. Kim, N.H. Hur, W. S. Kim, Y.G. Kang. *Phys. Status. Solidi B*, **241**, 1585 (2004).
- [18] A. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer, C. López, F. López-Tejeira, J. Sánchez-Dehesa. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3181 (2001).
- [19] S.-L. Kuaia, G. Badera, A. Hachéa, V.-V. Truonga, X.-F. Hub. *Thin Solid Films*, **483**, 136 (2005).
- [20] B.H. Juárez, M. Ibisate, J.M. Palacios, C. López. *Adv. Mater.*, **15**, 319 (2003).
- [21] E.C. Nelson, N.L. Dias, K.P. Bassett, S.N. Dunham, V. Verma, M. Miyake, P. Wiltzius, J.A. Rogers, J.J. Coleman, X. Li, P.V. Braun. *Nature Mater.*, **10**, 676 (2011).
- [22] G. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, A.V. Selkin, V.V. Travnikov. *Phys. Status Solidi B*, **231**, R7 (2002).
- [23] H.M. Yates, M.E. Pemble, E. Palacios-Lindón, F. García-Santamaría, I. Rodríguez, F. Meseguer, C. López. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 411 (2005).
- [24] E. Palacios-Lidón, H.M. Yates, M.E. Pemble, C. López. *Appl. Phys. B*, **81**, 205 (2005).
- [25] D.A. Kurdyukov, N.F. Kartenko, V.G. Golubev. *J. Alloys Compd.*, **492**, 611 (2010).
- [26] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Боейнк. *ФТП*, **36**, 1122 (2002).
- [27] F. García-Santamaría, M. Ibisate, I. Rodríguez, F. Meseguer, C. López. *Adv. Mater.*, **15**, 788 (2003).
- [28] G.A. Emelchenko, A.A. Zhokhov, V.M. Masalov, M.Yu. Maximuk, T.N. Fursova, A.V. Bazhenov, I.I. Zverkova, S.S. Khasanov, E.A. Steinman, A.N. Tereshenko. *Nanotechnology*, **21**, 475 604 (2010).
- [29] J.S. King, C.W. Neff, C.J. Summers, W. Park, S. Blomquist, E. Forsythe, D. Morton. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2566 (2003).
- [30] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. 2nd edn. (Princeton Univ. Press, 2008).
- [31] A.L. Pokrovsky, V. Kamaev, C.Y. Li, Z.V. Vardeny, A.L. Efros, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *Phys. Rev. B*, **71**, 165 114 (2005).
- [32] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. *Nanotechnology*, **11**, 291 (2000).
- [33] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова. *ФТТ*, **39**, 586 (1997).
- [34] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17 855 (2008).
- [35] T.V. Murzina, E.M. Kim, R.V. Kapra, I.V. Moshnina, O.A. Aktsipetrov, D.A. Kurdyukov, S.F. Kaplan, V.G. Golubev, M.A. Bader, G. Marowsky. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 022 501 (2006).
- [36] A.V. Baryshev, T. Kodama, K. Nishimura, H. Uchida, M. Inoue. *J. Appl. Phys.*, **95**, 7336 (2004).
- [37] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, V.G. Golubev. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071 108 (2005).
- [38] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.G. Badalyan, V.G. Golubev. *Phot. Nano. Fund. Appl.*, **5**, 37 (2007).
- [39] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоид. журн.*, **73**, 535 (2011).
- [40] H.E. Gumlich. *J. Lumin.*, **23**, 73 (1981).
- [41] H.K. Perkins, M.J. Sienko. *J. Chem. Phys.*, **46**, 2398 (1967).
- [42] T. Minami, T. Miyata, S. Takata, I. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 117 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural study of three-dimensionally ordered macroporous GaN—ZnS:Mn nanocomposite films

D.A. Kurdyukov, I.I. Shishkin, S.A. Grudinkin, A.A. Sitnikova, M.V. Zamoryanskaya, V.G. Golubev

Ioffe Physicotechnical Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Three-dimensionally ordered macroporous GaN—ZnS:Mn nanocomposite film with a structure of inverted opal has been fabricated. Structural studies of the nanocomposite have been carried out. It is shown, that GaN and ZnS:Mn infiltrated into the opal pores are nanocrystallites with different orientations. The synthesized nanocomposite is demonstrated to be a perfect three-dimensional photonic crystal. The buffer of GaN nanocrystallites is proven to be effective enough to prevent chemical interaction of the surface of SiO₂ spherical particles forming the opal matrix with aggressive substances embedded in the pores.