

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Саполетова Н.А., Напольский К.С.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

В настоящее время исследования фотонных кристаллов (ФК) принадлежат к числу молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры обладают оптической запрещенной зоной, возникновение которой является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости [1]. Широко распространенным примером ФК могут служить коллоидные кристаллы, обычно состоящие из сферических частиц полистирола, полиметилметакрилата или оксида кремния. Теоретический расчет [2] показывает, что для достижения полной запрещенной зоны фотонный кристалл должен обладать гранецентрированной кубической структурой (ГЦК) с высоким оптическим контрастом и состоять из элементов несферической формы. Выполнение всех этих условий возможно при получении инвертированных фотонных кристаллов. При формировании такой структуры пористую матрицу, состоящую из микросфер, заполняют требуемым материалом, а затем проводят удаление сферических частиц. Среди большого количества методов получения инвертированных ФК следует выделить электрохимическое осаждение. Данный метод обладает рядом преимуществ, а именно: высокой степенью заполнения пустот требуемым веществом, отсутствием объемного расширения/сжатия при синтезе, приводящем к образованию трещин, а также возможностью мониторинга процесса электроосаждения методом хроноамперо/кулонометрии и прецизионным контролем толщины получаемого материала.

В рамках данной работы предложен метод получения коллоидных кристаллов на проводящих подложках и оптимизирован процесс электрохимического формирования инвертированных структур (Ni, Co, Pd) на их основе.

На первом этапе настоящей работы был разработан новый метод получения ФК на основе полистирольных микросфер (ПМ) на проводящих подложках, представляющий собой вертикальное осаждение микросфер при наложении внешнего электрического поля. В качестве подложек использовали ИТО (стекло с проводящим слоем индий-оловянного оксида), слюду и монокристаллический кремний (001) с проводящим золотым покрытием.

Следует отметить, что коллоидные кристаллы формировались как на аноде, так и на катоде, несмотря на отрицательный заряд микросфер (см. рис. 1). В обоих случаях на всей поверхности подложки образуются достаточно однородные пленки, причем их толщина на катоде меньше, чем на аноде. На основании результатов трехмерной реконструкции обратного пространства показано, что формируемые на катоде покрытия из отрицательно заряженных полистирольных микросфер характеризуются

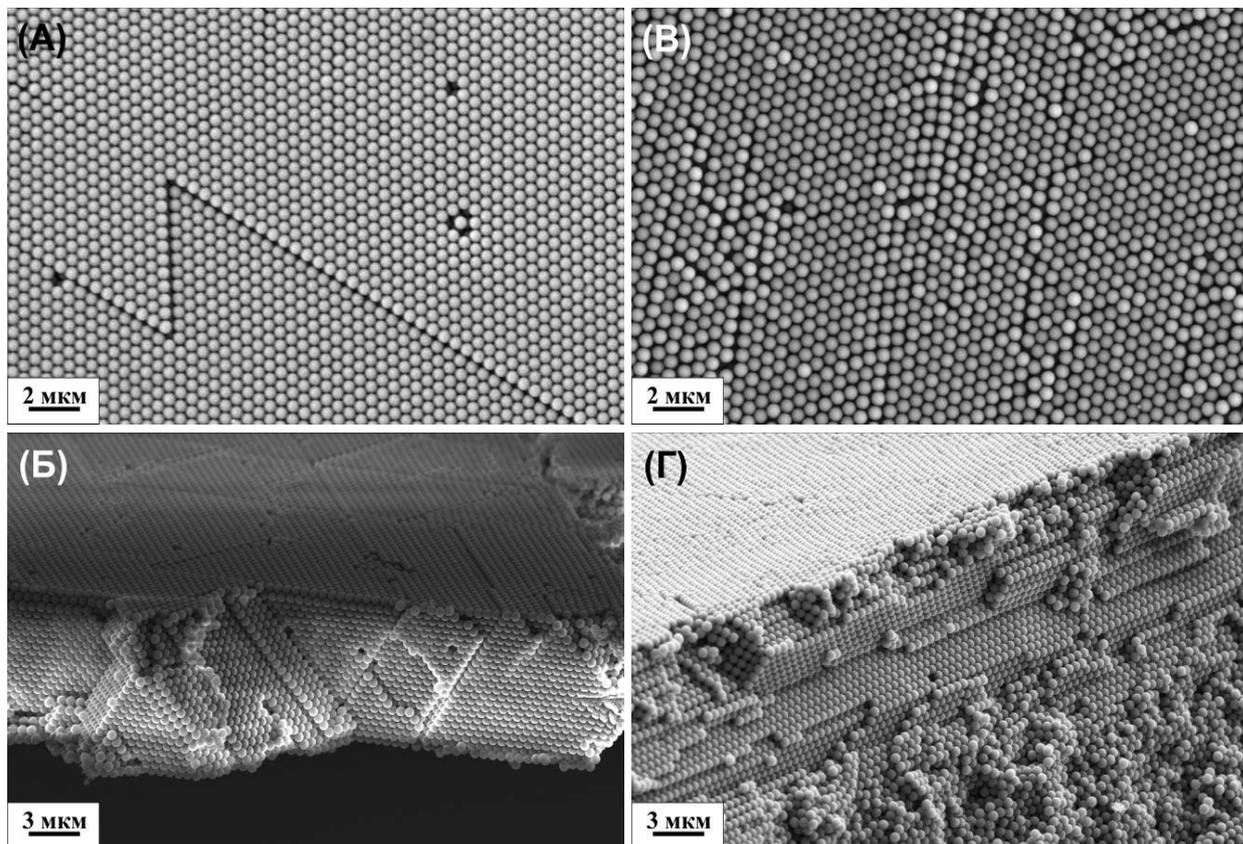


Рис. 1. Данные растровой электронной микроскопии для образцов коллоидных кристаллов на ИТО, полученных методом вертикального осаждения при наложении внешнего электрического поля. Образец синтезирован на катоде при напряжении 1,5 В (А, Б), на аноде при напряжении 3 В (В, Г).

преимущественно ГЦК структурой, тогда как пленки, образующиеся на аноде, представляют собой случайную гексагональную плотнейшую упаковку частиц. Анализ уширений дифракционных рефлексов для коллоидных кристаллов, полученных при разных напряжениях, свидетельствует, что при уменьшении катодной и увеличении анодной поляризации дефектность структуры (мозаичность, дисперсия межплоскостных расстояний) усиливается.

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза инвертированных структур путем электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах коллоидных кристаллов из полистирольных микросфер с последующим растворением матрицы в толуоле. Следует отметить, что использованный подход позволяет добиться наиболее полного заполнения пустот ФК требуемым веществом, что не достижимо при использовании стандартных методов пропитки. На регистрируемых хроноамперограммах при потенциостатическом осаждении никеля в пустотах коллоидных кристаллов наблюдается осциллирующее поведение плотности тока с постепенно уменьшающейся амплитудой. Осцилляции связаны с периодической модуляцией площади пор в коллоидном кристалле. Их наблюдение возможно лишь при одновременном выполнении двух условий: (1) высокое качество коллоидного кристалла, (2) ровный фронт роста вдоль всей поверхности образца. Количество минимумов на хроноамперограмме в точности соответствует количеству слоев металлической

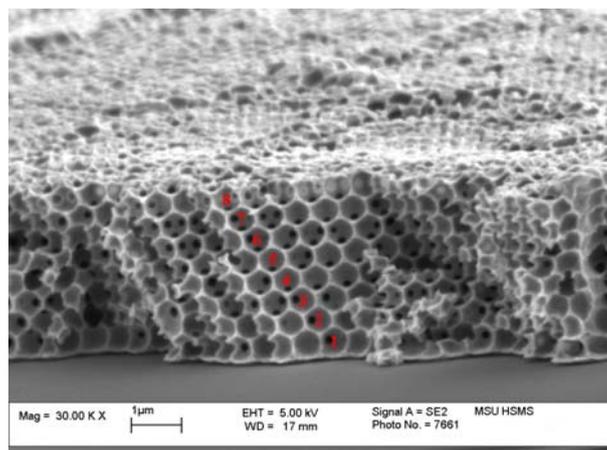
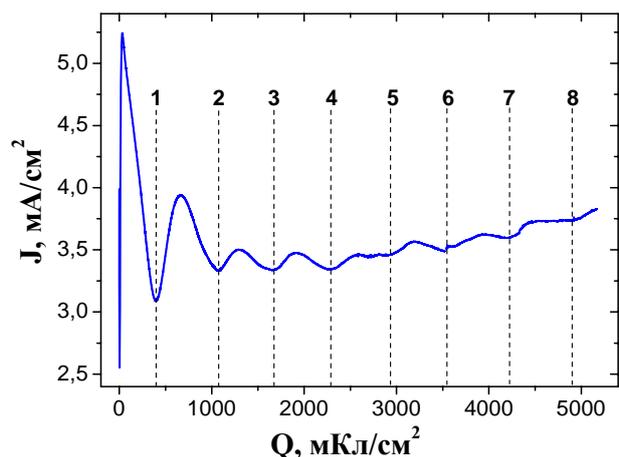


Рис. 2. (А) Хроноамперометрическая кривая осаждения никеля в пустоты пленки ФК. (Б) Данные растровой электронной микроскопии для Ni ИФК, которому соответствует хроноамперограмма на рис. 2А.

инвертированной структуры, которая однородна по толщине на большой площади (см. рис. 2).

Таким образом, хроноамперометрические кривые, получаемые в процессе заполнения пустот ФК, содержат информацию, как о структуре исходной матрицы, так и о самом процессе заполнения. Установлено, что оптические свойства металлических инвертированных фотонных кристаллов чрезвычайно чувствительны к однородности пленок по толщине, а свет проникает в структуру ИФК не более чем на два слоя.