

УДК 681.7.066

І.М. ЧЕРНЕНКО, І.Г. КАЮН, С.Г. КАЛАШНИКОВ, О.П. МИСОВ

ФОТОКРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ: МАТЕРІАЛИ, СИНТЕЗ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Проаналізовано різні методи отримання матеріалів для фотонних кристалів та їх особливості на окремих стадіях синтезу. Виявлені переваги і недоліки відомих методів і визначені напрями досягнення оптимальних властивостей фотонних кристалів.

В останнє десятиліття XX сторіччя був сформований новий науковий напрям хімії і фізики — фотонні кристали (ФК), які являють собою структуру з періодичним розташуванням діелектричних шарів з різними показниками заломлення. Періодичність шарів сумірна з довжиною хвиль видимого діапазону світла. Таким структурам притаманна наявність інтервалу довжин хвиль, які заборонені для розповсюдження в середовищі ФК. Це робить їх перспективними для створення різноманітних оптичних приладів, зокрема інтегральних процесорів, що відкриває шлях для побудови оптичних високоефективних комп'ютерів.

В останні роки кількість публікацій з ФК з часом зростає за експоненціальною залежністю. У зв'язку з цим виникає необхідність у впорядкуванні інформації з вказаної теми. В цій роботі поставлена мета описати відомі на сьогоднішній час дані про матеріали і методи створення фотонних кристалів, які дотепер ще не узагальнені.

При отриманні фотонних кристалів потрібно забезпечити: наявність повної фотонної забороненої зони, певні розміри фотонного кристалу, достатню механічну міцність отриманого матеріалу, можливість керування спектром пропускання [1]. Вирішення названих задач є предметом досліджень вітчизняних і закордонних науковців.

В роботах [2,3] осадженням колоїдних частинок під дією сили гравітації отримані фотонні кристали, які формують опалову структуру навіть при використанні мікросфер із значним розбігом за їх розмірами. Недоліком такого методу, на нашу думку, є велика тривалість процесу, що становить кілька місяців. Інтенсифікація цього процесу шляхом розбавлення суспензії на першому етапі не призводить до суттєвого загального прискорення осадження. Інші шляхи — введення електроліту та випаровування фільтрату, теж не вирішують проблеми. Підвищити швидкість формування опалової структури без втрати якості вдалося шляхом використання посудин з відтоком фільтрату в нижній частині [2].

Особливістю іншої методики самозбирання є застосування поверхнево активних речовин на різних етапах отримання ФК [4]. Заміна дисперсійного середовища диметилсульфаксидом здійснюється після деіонізування суспензії та досягнення рН 7. Формування регулярних структур здійснюється нанесенням рівномірного шару частинок діоксиду кремнію товщиною 0,1–0,5 мм на плоску поверхню підкладки з наступним сушінням при нормальних умовах протягом 2 діб. Для збільшення рівня ліофільності підкладки використовувався ізоаміловий спирт при об'ємному співвідношенні спирт: суспензія 2:4.

Запропоновано [5] прискорити процес формування колоїдного кристалу шляхом центрифугування. Однак, якість отримуваних матеріалів гірша у порівнянні з [2,3].

Встановлена оптимальна швидкість седимен-

тації шляхом варіації розміру частинок при отриманні фотонних кристалів, необхідна для формування бездефектної надмолекулярної структури, яка становить максимум 10 мм/добу [6]. При більш високих швидкостях відбувається порушення впорядкованої структури, що пов'язано, на нашу думку, із зміною режиму обтікання частинок рідиною з ламінарного на турбулентний та, як наслідок, значно гіршу сепарацію частинок за розмірами.

Використання електрофорезу для керування процесом осадження, дало можливість отримати фотонну структуру діоксиду кремнію з мікросферами середнього діаметра 870 та 205 нм при мінімальній та максимальній, відповідно, швидкостях процесу [7], що не вдавалося отримати раніше [2,3].

Впорядкуванням сферичних частинок методом осадження латексних колоїдних частинок на мембранах [8,9] отримані полімерні колоїдні кристали.

Дво- і тривимірні поперечношариті полімерні силіконові фотонні кристалічні структури (ФКС) отримані на автономній мембрані [10]. Контрольоване набрякання ФКС при сорбції розчинника ацетону використовується для настроювання періоду (а також товщини й, таким чином, ефективності) фотонного кристалу.

Показана можливість [11] істотного поліпшення фотонних кристалів за допомогою імплантації органічних речовин на тверді підкладки через воду лазерно-індукованим молекулярним пучком. Перенесення органічних молекул із плівкового джерела — кумарину 6 і олігомерних сполук з супр'яжними подвійними зв'язками на матеріал мішені зі скла й оксиду In—Sn відбувається через шар води із використанням індукованого лазером молекулярного пучка.

У роботі [12] авторами запропоновано проводити впорядкування полістирольних мікросфер на поверхні води лише за рахунок підвищення температури суспензії до 90°C. Необхідною вимогою для отримання впорядкованих кристалів, за міркуванням авторів, є незначна відмінність густини розчинника та мікросфер. Це робить неможливим використання цього способу для багатьох матеріалів.

Отже, методами седиментації можливо отримувати фотонні кристали значних розмірів, однак при одержанні тонких плівок товщиною в 5–50 шарів виникають труднощі, вирішення яких потребує альтернативних способів формування фотонної структури.

Так запропоновано спосіб рухливого меніску, особливістю якого є отримання тривимірних фотонних кристалів шляхом впорядкування колоїдних мікросфер діоксиду кремнію [13] або полістиролу [14] на вертикальній підкладці під дією капілярних сил. Авторами було показано, що впорядкування частинок по мірі випаровування розчинника на межі меніску колоїдної суспензії на вертикальній підкладці, призводить до утворення багатшарової плівки фотонного кристалу.

Для підвищення однорідності плівки фотонного кристалу рідина з суспензії реакційного середовища видалялася насосом із заданою продуктивністю [15]. При цьому товщина отриманої плівки залежить від швидкості видалення рідини та концентрації монодисперсних сфер.

Відомий модифікований метод [16] рухливого меніску, відмінність якого полягає у корекції протилежно діючих сил міжчасткової взаємодії до квазірівноважного стану. При цьому площа поверхні отриманих плівок досягає 4–5 см² при товщині 0,5–10 мікрметрів (від 2 до 25 шарів монодисперсних сферичних частинок кремнезему), коефіцієнт відбиття складає 90%, коефіцієнт пропускання – 10%, відносна ширина стоп-зони – 6,2%.

Цим же методом [16] отримані гетероструктури, що складаються із двох монокристалічних плівок з діаметрами частинок 260, 235 нм відповідно, які впорядковані в кожному шарі. У сумарному спектрі відбиття цього матеріалу привалюють лінії, що характерні спектра відбиття плівки оберненої до світлового променя.

Формування опалових плівок на похилій скляній підкладці за рахунок дії гравітаційних сил і стоку частинок по похилій поверхні на границі фазового розділу приводить до пошарового східчастого росту плівки [17]. При цьому одержуваній плівці властиві дефекти: дислокації, вакансії, утворення ґрат різних типів.

Інший підхід до керування процесом самозбірки заснований на одержанні фотонних кристалів на вертикально закріпленій провідній підкладці під дією постійного електричного поля, прикладеного перпендикулярно її поверхні. Було встановлено [18], що на катоді утворюються малодефектні колоїдні кристали, що на 85% складаються із гранецентрованої кубічної (ГЦК) структури. У роботі [19] було показано, що прикладення змінного електричного поля в площині підкладки призводить до збільшення розміру впорядкованих областей у структурі, що утворюється. Об'єднати ці два способи одержання фотонного кристала запропоновано в роботі [20], одночасно прикладаючи постійне електричне поле перпендикулярно підкладці й змінне електричне поле паралельно їй, що дозволяє зменшити мозаїчність структури й кількість дефектів упакування й збільшити розмір «доменів». Поліпшення якості структури, що формується, приводить до збільшення інтенсивності відбиття світла в області стоп-зони фотонного кристалу на 4%.

Відомий інший спосіб [21], особливістю якого є рівномірний розподіл суспензії по підкладці, яка обертається з великою швидкістю в горизонтальній площині, та формування колоїдного кристалу, товщина якого залежить від швидкості обертання та концентрації частинок у суспензії.

Впорядкування мікросфер між двома паралельними пластинками, що знаходяться одна від одної на відстані в кілька мікрметрів, запропоно-

вано авторами [22]. Із пластин формується камера, герметична з трьох сторін та з отворами на четвертій стороні, причому розмір отворів менше діаметра використовуваних колоїдних мікросфер. Суспензію мікросфер вприскують в простір між пластинками. Упорядкуванню мікросфер сприяє безперервна подача азоту, при цьому отвори не перешкоджають проходженню рідини, однак затримують мікросфери.

При зануренні готових фотонно-кристалічних плівок на основі монодисперсних сферичних частинок кремнезему в спиртовий нанозоль кремнезему (суміш тетраетоксисилану з водяним розчином HCl, етиловим спиртом і цетилтриметиламонію хлорид) відбувається їх зміцнення. У результаті твердість зростає до 3,5–4,0 одиниць по шкалі Мооса, а механічна міцність, стає порівнянною з міцністю склоподібного силікагелю [23]. Однак, на нашу думку, це призводить до зміни порушення структури і, як наслідок, до погіршення оптичних характеристик фотонного кристалу.

Отже, нанокристалом опалу, отриманим методом рухливого меніску, притаманні дефекти, загальною причиною яких є особливості їх зростання з «шорсткою фазовою межею», при якій приєднання частинок здійснюється до будь-якого центру формування поверхні. Інший недолік – коагуляційна нестійкість суспензій при введенні барвників.

Таким чином методами седиментації та рухлого меніску вдається отримувати фотонні кристали лише з обмеженого переліку синтезованих монодисперсних полімерів, розмір сферичних частинок яких повинен бути порівняним із довжиною хвилі опромінення. Однак, формування забороненої зони та керування її положенням можливі у фотонних кристалах, синтез яких цими методами, пов'язаний із значними труднощами.

Запропоновано метод темплатного синтезу фотонного кристалу із діоксиду титану [24]. Особливістю методу є гідроліз тетрабутилтитанату в полімерній матриці, отриманої шляхом просочування опалової структури із діоксиду кремнію, водною сумішшю N,N-диметилакриламід, 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти, N,N'-метиленбісакриламід, персульфату калію з подальшим нагріванням до завершення полімеризації та наступним видаленням матриці діоксиду кремнію плавиковою кислотою. Недоліком цього методу, на нашу думку, є висока ймовірність виникнення дефектів кристалічної решітки, пов'язаних з тим, що всі вади отриманої матриці будуть накопичуватись на кожному з етапів формування нової структури. До цього можуть додаватись дефекти, пов'язані з термічними обробленнями.

В роботі [25] у міжпоровий простір матриці, сформованої з полістирольних сфер, ввели наночастинки германію з фотозатверджуючою речовиною методом інфільтрації при кімнатній температурі з подальшим видаленням полістирольної мат-

риці. В результаті заповнення міжпорового простору матриці досягло 49 об. %.

Інверсні фотонні кристали із титанату барію-стронцію отримані [26] диспергуванням гелю титанату барію-стронцію в змішаному розчиннику із 2-метоксіетанола та ацетилацетону з наступною інфільтрацією частинок у міжпоровий простір матриці із полістиролу та видаленням самої матриці.

Іншим матеріалом для інверсного фотонного кристалу є полімеризований гідроксіетілметакрилат. Автори пропонують в якості темплату використовувати опалову матрицю із діоксиду кремнію з подальшим її витравленням плавиковою кислотою. Створений таким чином фотонний кристал, за твердженням авторів, можна використовувати в якості сенсорних матеріалів для визначення концентрації етанолу. Однак, кінетика встановлення рівноваги дуже повільна через наднизьке значення константи дифузії протонів. Залежність довжини хвилі дифракції даних фотонних кристалів змодельована за теорії Флорі [27].

Запропоновано метод [28] одержання інверсних фотонних кристалів нанесенням мікрочастинок (12 нм) діоксидів кремнію, титану й церію на ГЦК матрицю поліметилметакрилату, отриманих методами седиментації. Інший спосіб синтезу інверсних фотонних кристалів на основі діоксиду титану запропоновано проводити шляхом просочування полістирольного кристалу алкоголятом титану $Ti(OC_2H_5)_4$ з подальшим видаленням темплату шляхом термічної деструкції або розчиненням у толуолі [29].

Здатність змінювати спектр пропускання світла в залежності від прикладеної напруги (катодний електрохромізм) проявляється в фотонних кристалах із WO_3 . Отримання ФК запропоновано [30] виконувати розчиненням металічного вольфраму в суміші пероксиду водню H_2O_2 (30%) та оцтової кислоти. Спиртовим розчином триоксиду вольфраму просочують полістирольну матрицю з подальшим її видаленням шляхом термічної деструкції. Інший спосіб, заснований на електрохімічному осадженні WO_3 на полістирольну матрицю з подальшим її видаленням і введенням в пори катіонів літію електрохімічним методом, запропоновано авторами [31].

Фотонні кристали з VO_2 виявляють в різних спектральних інтервалах як катодний так і анодний електрохромізм. Особливістю синтезу такого кристалу [32] є просочування опалової матриці з діоксиду кремнію нітратом ванадію з подальшим термічним обробленням до отримання VO_2 . Сама ж матриця витравлюється плавиковою кислотою.

Фотонні кристали з люмінесцентними властивостями, одним з яких є композити опал- $GaPn$ та опал- GaP , запропоновано здійснювати шляхом заповнення оксидом галію (III) міжпорового простору опалової матриці із діоксиду кремнію [33]. Випалення при температурі близько $900^\circ C$ в атмосфері

суміші гідридів азоту й фосфору отриманий опал — $GaPn$. Випал в атмосфері тільки гідридів фосфору призводить до утворення опалу — GaP . Ступінь заповнення пор матриці становить 20–30%.

Отримано композит ZnO -опал [34] інфільтрацією оксиду цинку в тривимірну опалову решітку методом хімічного осадження з розчину. Являючись повним аналогом нітриду галію за оптичними, електричними і структурними параметрами, оксид цинку істотно простіший в технології одержання й більш стійкий в експлуатації. Більш того, енергія зв'язку вільного екситону в $Zn \sim 60$ мєВ [35], що в 2 рази більше, ніж у нітриді галію. У результаті екситонне випромінювання є домінуючим каналом рекомбінації в ZnO при кімнатній температурі.

Запропоновано виконувати одержання інверсного фотонного кристалу із оксиду цинку [36] електрохімічним осадженням оксиду цинку на полістирольну опалову матрицю з подальшим її видаленням.

Для одержання фотонних [37] та інверсних фотонних [38] кристалів з керованим спектром відбиття запропоновано проводити заповнення міжпорового простору опалової матриці рідкими кристалами. Авторами [39] отриманий інверсний фотонний кристал з подібними функціями шляхом введення в нього як наповнювача рідких кристалів з фотохромним барвником.

Істотне збільшення діелектричної проникності у порівнянні з рідкими кристалами при фазових переходах отримано при введенні в опалову матрицю фероелектричних матеріалів. Так, використання нітриду натрію [40] дало значне збільшення цього параметра. Інші фероелектричні матеріали, що використовуються у кварцових фотонних кристалах, такі як титанати барію [41], стронцію та свинцю [42], помірно впливають на фотонні властивості. Такі ж результати отримані для інверсних опалів із барію титанату [43].

Запропонований процес [44] самоорганізації з використанням олігомерних силоксанових попередників з алкільними ланцюгами, $C_nH_{2n+1}Si(OSi(OMe)_3)_3$, у присутності полістирольних опалових матриць. У результаті отримані нові ієрархічно впорядковані гібридні структури на основі силоксану з добре визначеними макропорами й мезоструктурованими пористими стінками. Залежно від довжини алкільного ланцюга попередників ($n=10$ й 16) утворюються або двовимірні гексагональні, або пластинчасті структури, відповідно. В обох типах мезоструктури орієнтовані уздовж сферичної матриці й зберігаються після її видалення. Прожарювання двовимірних гексагональних гібридів призводить до впорядкованого пористого SiO_2 з макро- і мікропористістю.

Інверсні фотонні кристали отримані електрохімічним осадженням α - і β - PbO_2 на полістирольну матрицю із ГЦК структурою, зібрану на підкладці

із золота з мікросфер діаметром 500 й 750 нм із наступним видаленням її шляхом розчинення в толуолі [45].

Отримано тривимірні фотонні кристали Cu_2O шляхом електроосадження закису міді на полімерну матрицю, яка отримана багатопучковою інтерференційною літографією й наступним її травленням [46].

Використанням процесів лазерної абляції й високотемпературного випалу зразків здійснено введення наночастинок золота в пори опалових матриць [47]. При відбитті широкопорожнистого випромінювання галогенної лампи від поверхні отриманих зразків спостерігався зсув максимуму інтенсивності відбитого випромінювання в довгохвильову область спектра.

Інверсні фотонні кристали із нікелю отримано шляхом електроосадження металу на опалову матрицю із діоксиду кремнію, отриману методом седиментації з подальшим її витравленням плавиковою кислотою [48].

Однак, внаслідок слабого проникнення світла в ФК з металевих частинок в опаловій структурі, характер спектрів в інфрачервоному діапазоні нікелевих інверсних кристалів з відносно великим періодом структури, визначається взаємодією світла тільки з кількома верхніми шарами [49]. Отже, дифракція світла відбувається не в тривимірній періодичній решітці фотонного кристалу, а на плоских двомірних в межах кожного із верхніх щільноупакованих шарів.

Використання металевих сфер з діелектричним ядром [50,51] також не дозволили одержати ФК, у яких дифракція світла здійснюється в тривимірній періодичній решітці без поглинання світла.

Запропоновано модифікувати оптичні властивості опалів шляхом нанесення тонкої металеві півки на їх поверхню. Такий метод використовується для одержання профільованих металевих півок, здатних до аномального пропускання світла за рахунок порушення в півці поверхневих плазмон-поляритонів та їх тунелювання через півку [52,53]. За основу обрані моношари регулярно упакованих діелектричних сфер. У спектрах таких гібридів характерні мінімуми пропускання заміняються на смуги збільшеного пропускання, а власні моди 2D ФК мають суттєве значення у формуванні смуг пропускання згаданих гібридних структур [54].

Зберегти енергетичну зонну структуру для фотонів в опалі й сполучити її з аномальним проходженням світла через профільовану металеву півку запропоновано авторами [55], шляхом використання багатошарової півки опалу з напилюванням на її поверхню тонкого металевого шару. Оптичне пропускання такої гібридної структури суттєво зменшується за рахунок значного відбиття металеву півкою, а спектри містять як смуги ослаблення пропускання, що відповідають фотонним зонам у кристалі опалу, так і смуги посиленого пропускання, що відповідають радіаційній релаксації плазмон-по-

ляритонів, що тунелювали через металеву півку.

Модифіковані гібридні ФК із півкою золота між шарами отримані в роботі [56]. Між півками опалу, сформованих на скляній підкладці у рухомому меніску із сфер поліметилакрилату діаметром 431 нм і зміцнених спіканням при $110^{\circ}C$, напилені шари золота товщиною 50 нм й SiO_2 товщиною 10 нм.

Ключовим етапом синтезу фотонних кристалів методами седиментації, рухливого меніску та просочування є отримання сферичних частинок заданого розміру з відхиленням діаметра від середнього менше ніж 5%. Відомі кілька таких методів. Так додавання до аміачного розчину гелеутворюючих агентів — водного розчину силікату натрію та спиртового розчину оцтової кислоти дає можливість отримувати малоагреговані частинки кремнезему в інтервалі розмірів 200–500 нм [57].

Вирощування сфер кремнезему тривалістю близько ста годин здійснюють шляхом концентрування водних розчинів SiO_2 [58]. На першій стадії золь кремнезему готують шляхом пропускання розчину Na_2SiO_3 через іонообмінну колонку до рН 4,5. Потім у приготований очищений золь для стабілізації вводиться NaOH до рН 9. Наступною операцією є нагрівання до $100^{\circ}C$ та підтримання такої температури отриманого золя і додавання (за мірою випаровування води) NaOH та нового розчину Na_2SiO_3 , пропущеного через іонообмінну колонку.

Недоліком обох методів є великий розкид за розмірами отримуваних частинок. Тому необхідною операцією є відокремлення однорідних частинок потрібного розміру.

Гідроліз тетраетилортосилікату дозволяє отримувати тільки 5% частинок SiO_2 від загального числа синтезованих сфер, відхилення від середнього діаметра яких не більше ніж 8% [59]. Реакція проходить при кімнатній температурі протягом 30 хв.

Іншим варіантом описаного методу є багатоступеневе вирощування сфер діоксиду кремнію до досягнення заданого розміру [60]. Однак створити структури з високим ступенем упорядкування для частинок з розмірами 100–120 нм, отриманих описаними методами [59,60], не вдається.

Проблема вирішується гідролізом тетраетоксисилану в присутності амінокислот [61,62]. При цьому можна одержати частинки діаметром менше 50 нм із високим ступенем монодисперсності (відхилення діаметра становить не більше 3–5%). Недоліком методу є тривалість процесу синтезу (5–7 доби) і неоднорідність поверхні одержуваних частинок.

Комбінований метод синтезу частинок діоксиду кремнію [63] передбачає використання продукту гідролізу тетраетоксисилану в присутності амінокислот [61,62] в якості монодисперсних затравок, а дорощування їх до заданого розміру здійснюється багатоступеневим вирощуванням сфер діоксиду кремнію до досягнення заданого розміру [60]. Це дозволяє одержувати частинки діаметром від 100 нм і вище з вузьким розподілом за розміром

(відхилення по діаметру — менш 3%), практично досконалої сферичної форми й гладкою поверхнею.

Для зменшення дисперсії отримуваних частинок застосовують попередню підготовку реагентів [6]. Так тетраетилортосилікат спочатку двічі переганяють у температурному інтервалі 166–174°C, а потім піддають фракційній перегонці, у результаті якої одержують дві фракції 166–168°C й 168–174°C, які використовуються для одержання частинок діоксиду кремнію.

Як альтернативний спосіб зменшення дисперсії запропоновано виконувати легування SiO₂ рідкоземельними елементами [64,65]. При цьому забезпечення однорідності відбувається шляхом дорощування монодисперсних наносфер, сформованих у лужному середовищі.

Відомий спосіб [66] синтезу полістирольних сферичних частинок шляхом гетерофазної беземульгаторної полімеризації. Отримані мікросфери мають відхилення діаметра від середнього менше 5%.

Показана [67] можливість одержання методами дисперсійної й беземульгаторної емульсійної радикальної сополімеризації стиролу й трет-бутилоксікарбоніл-4-аміностиролу з наступним зняттям трет-бутилоксікарбонільного захисту функціоналізованих полімерних частинок, що містять на поверхні реакційноздатні аміногрупи. Частинки зменшувалися з 2 мкм до субмікронного розміру при переході до дисперсійної беземульгаторної емульсійної сополімеризації. Цим же методом отримані частинки типу ядро/оболонка з використанням у якості затравочних ядер монодисперсних частинок сополімерів стиролу з метакриловою кислотою або N-вінілформаміда в реакційній суміші. При цьому розподіл частинок по розмірах стає більш однорідним і підвищується стійкість латексу при наступній модифікації приєднанням хромофорних угруповань до його ароматичних аміногруп. У спектрі відбиття отриманих плівок присутній пік фотонної забороненої зони, що свідчить про їхню тривимірнопорядковану фотонно-кристалічну структуру.

Запропоновано спосіб синтезу сферичних частинок поліметилметакрилату заданого діапазону (а саме 280–415 нм) [68]. Відповідно до якого змішувалась вода та метилметакрилат з послідовним продуванням азоту та додаванням 2-метілпропіонамідін дігідрохлориду. Отримані сферичні частинки мали індекс полідисперсії менше 0,04. Поліметилметакрилат за коефіцієнтом заломлення близький до кварцу.

Структуровані фотонні кристали з безліччю смуг затримання отримані струминним друком [69] з використанням суспензій полімерного латексу як друкувальної фарби.

ФК на основі GaAs зі структурою типу «дров'яна поліниця» створені літографічними методами [70–72]. Спочатку формується плівка GaAs необхідної товщини, потім за допомогою літографії й травлення плівку перетворюють у послідовність

паралельних і еквідистантно розташованих брусків однакового розміру. Багатошарова система формується таким чином, щоб бруски сусідніх шарів були перпендикулярні один одному. Після спікання в атмосфері водню зайву підкладку стравлюють. Для одержання багатошарових ФК описані процедури повторюють відповідне число разів, причому при кожному сполученні шарів GaAs бруски необхідно зміщувати на півперіод. Подібна методика використана для одержання ФК зі структурою «дров'яна поліниця» на основі In [73], Al₂O₃ [74], Si [75], W [76].

Різновид літографічного методу для одержання двовимірних ФК запропонований авторами [77]. На першому етапі на поверхні напівпровідника методом літографії створюється маска, утворена шаром полімеру із системою впорядкованих отворів необхідної геометрії. На другому етапі здійснюється травлення напівпровідника.

За допомогою глибокого реактивного іонного травлення в Si отримані двовірні терагерцові ФК, що мають квадратні отвори 80–100 мкм із постійної кристалічної решітки 100–125 мкм [78]. Стоп-зони ФК із пропусканням менше 1% і шириною більше 200 ГГц спостерігалися поблизу 1 ТГц для світла з вектором електричного поля, поляризованому в площині пластинки.

Стереолітографія, як різновид літографічного методу [79], дозволяє створювати ФК із довільними структурами. При цьому створення останньої відбувається пошарово за допомогою сканування поверхні рідкої фоточутливої смоли сфокусованим лазерним променем. Після оброблення лазером смола локально полімеризується й твердне, створюючи елемент решітки майбутнього ФК, на який додається невеликий об'єм фоточутливої смоли, що використовується для формування наступного шару.

Таким чином, процес створення тривимірних фотонних кристалів зводиться до наступних етапів: синтез сферичних частинок з дисперсією менше 8%; впорядкування частинок в опалові структури методами седиментації (під дією сили гравітації, центрифугуванням, з використанням електрофорезу), рухомого меніску, нанесення на мембрани; зневоднення опалової структури. Отримання інверсних фотонних кристалів додатково потребує просочування опалової матриці, затвердіння матеріалу та видалення вихідної матриці.

Висновки

На сьогоднішній час відомо багато різноманітних матеріалів і методів створення на їх основі фотонних кристалів. В узагальнюючому вигляді відомі методи можна зачислити до одної із трьох груп: методи, основані на самозбірці монодисперсних колоїдних частинок, літографічні та інші методи. До інших методів створення ФК можна віднести електрохімічні, голографічні, нанокмпозитні та інші. Ці методи є специфічними і знахо-

дяться в стадії оптимізації їх застосування.

Методи кожної групи мають певні переваги і недоліки. Так методи самозбірки найбільш прості і дають змогу створювати достатньо великорозмірні ФК, але не дозволяють отримувати бездефектні фотонні кристали. Літографічними методами отримують найбільш досконалі за структурою ФК, але для цього необхідно унікальне обладнання (електронний мікроскоп, фоторезисти, вакуумне устаткування), яке повинно експлуатуватись протягом великого відрізка часу.

Незважаючи на великий обсяг досліджень, лишається багато невирішених питань, а саме: дослідження особливостей отримання фотонних кристалів з керованим спектром відбиття, інтенсифікація методів самозбірки та зменшення дефектності ФК. Додаткових досліджень потребує поширений метод Стобера, зокрема, термодинаміка гідролізу тетраетоксисилану, встановлення впливу чистоти вихідних реагентів та їх співвідношення на розміри та дисперсію отримуваних частинок.

Оскільки велика кількість наукових організацій і фірм прикладають зусилля для вирішення технологічних проблем створення високоефективних ФК, слід очікувати, що в найближчий час фотонні кристали отримають широке і ефективне застосування в різноманітних областях техніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* / J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. — Princeton University Press. — Singapore, 2008. — 305 p.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. *Благородные опалы, их синтез и генезис в природе.* — Новосибирск: Наука, 1980. — 65 с.
3. Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. *Ювелирные камни* / Ред. Н.И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1982. — 239 с.
4. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. *Новый метод получения ФК-опаловых пленок путем укладки монодисперсных сферических частиц кремнезема в регулярную структуру в среде поверхностно-активного вещества* // Российские нанотехнологии. — 2009 — Т.4. — № 5-6. — С.131-137.
5. *Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals* / Johnson N.P., McComb D.W., Richel A. et al. // *Synthetic Metals*. — 2001. — Vol.116. — № 1-3. — P.469-473.
6. Потапов В.В., Камашев Д.В. *Синтез благородного опала в гидротермальном растворе* // *Физика и химия стекла*. — 2006. — Т.32. — № 1. — С.124-136.
7. *Electrophoretic deposition to control artificial opal growth* / Holgado M., Garcia-Santamaria F., Blanco A. et al. // *Langmuir*. — 1999. — Vol.15. — № 14. — P.4701-4704.
8. *Materials: A less of porous metallic nanostructures* / O.D. Velev, P.M. Tessier, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler // *Nature*. — 1999. — Vol.401. — № 6753. — P.548-548.
9. *Microstructured porous silica obtained via colloidal*

crystal templates / O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff // *Chemistry of Materials*. — 1998. — Vol.10. — № 11. — P.3597-3602.

10. *Tunable photonic crystals on a freestanding polymer membrane* / Wang Yongjin, Monch Wolfgang, Aatz Bernd, Zappe Hans // *J. Micromech. and Microeng.* — 2010. — Vol.20. — № 1. — P.015003/1-015003/6.

11. *Implantation of organic matter through water onto solid substrates by a laser induced molecular jet* / Y. Pihosh, M. Goto, A. Kasahara, M. Tosa // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol.516. — № 9. — P.2507-2512.

12. *Three-dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface: a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals* / S.H. Im, Y.T. Lim, D.J. Suh, O.O. Park // *Advanced Materials*. — 2002. — Vol.14. — № 19. — P.1367-1369.

13. *Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness* / P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V. Colvin // *Chemistry of Materials*. — 1999. — Vol.11. — № 8. — P.2132-2140.

14. *Optical properties and orientation of arrays of polystyrene spheres deposited using convective self-assembly* / Wostyn K., Zhao Y., Yee B. et al. // *J. of Chemical Physics*. — 2003. — Vol.118. — № 23. — P.10752-10757.

15. *Zhou Z., Zhao X.S. Opal and Inverse Opal Fabricated with a Flow-Controlled Vertical Deposition Method* // *Langmuir*. — 2005. — Vol.21. — № 10. — P.4717-4723.

16. Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. *Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур* // *Российские нанотехнологии*. — 2006. — Т.1. — № 1-2. — С.245-251.

17. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. *Послойный ступенчатый механизм роста фотонно-кристаллических опаловых пленок при их выращивании методом подвижного мениска* // *ДАН*. — 2008. — Т.420. — № 2. — С.179-181.

18. *Fabrication of Artificial Opals by Electric-Field-Assisted Vertical Deposition* / Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Gorozhankin D.F. et al. // *Langmuir*. — 2010. — Vol.26. — № 4. — P.2346-2351.

19. *Schore H.J. Formation of dried colloidal monolayers and multilayers under the influence of electric fields* // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — Vol.15. — № 33. — P.533-540.

20. *Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля* / Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С. и др. // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т.53. — № 6. — С.1064-1068.

21. *Centrifugation and spin-coating method for fabrication of three-dimensional opal and inverse-opal structures as photonic crystal devices* / Y. Xu, G.J. Schneider, E.D. Wetzel, D.W. Prather // *J. of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems*. — 2004. — Vol.3. — № 1. — P.168-173.

22. *Park S.H., Dong Q., Younan X. Crystallization of mesoscale particles over large areas* // *Advanced Materials*. — 1998. — Vol.10. — № 13. — P.1028-1032.

23. *Пат. 2399586 Россия, МКИ С01В33/14 С01В33/18 В82В1/00. Способ упрочнения фотонно-кристаллических пленок на основе монодисперсных сферических*

- частиц кремнезема / Д.В. Калинин; В.В. Сердобинцева (Россия). — № 2008152549/15; Заявл. 29.12.08; Оpubл. 20.09.10. — 2 с.
24. Jianhua R., Suxia L., Yingliang L. Template synthesis of structured titania using inverse opal gels // *Polymer*. — 2006. — Vol.47. — № 8. — P.2677-2682.
25. Room-temperature assembly of germanium photonic crystals through colloidal crystal templating / R.G. Shimmin, R. Vajtai, R.W. Siegel, P.V. Braun // *Chem. Mater.* — 2007. — Vol.19. — № 8. — P.2102-2107.
26. Fabrication of barium strontium titanate inverse opals by the sol-gel process / Li Bo, Wang Jinqing, Fu Ming et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol.90. — № 12. — P.4062-4065.
27. Xu Xiangling, Goponenko A.V., Asher Sanford A. Polymerized polyHEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials // *J. Amer. Chem. Soc.* 2008. — Vol.130. — № 10. — C.3113-3119.
28. Waterhouse I.N., Waterland M.R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization // *Polyhedron*. — 2007. — Vol.26. — № 2. — P.356-368.
29. Wijnhoven J.E.G.J., Vos W.L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania // *Science*. — 1998. — Vol.281. — № 5378. — P.802-804.
30. Badilescu S., Ashrit P.V. Study of sol-gel prepared nanostructured WO₃ thin films and composites for electrochromic applications // *Solid State Ionics*. — 2003. — Vol.158. — № 1-2. — P.187-197.
31. Electrochemical Change of the Photonic Stop Band of the Ordered Macroporous WO₃ Films / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chemistry Letters* — 2002. — Vol.31. — № 2. — P.180-181.
32. Phase transition-governed opal-VO₂ photonic crystal / Golubev V.G., Davydov V.Yu., Kartenko N.F. et al. // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol.79. — № 14. — P.2127-2129.
33. Фотонные кристаллы на основе композитов опал-GaP и опал-GaN: получение и оптические свойства / Гаджиев Г.М., Голубев В.Г., Загорянская М.В. и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2003. — Т.37. — № 12 — С.1449-1455.
34. Ультрафиолетовая люминесценция ZnO, инфльтрованного в опаловую матрицу / Масалов В.М., Самаров Э.Н., Волкодав Г.И. и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2004. — Т.38. — № 7. — С.884-889.
35. Бондар Н.В. Перколяция и люминесценция экситонов в двухфазных структурах SiO₂/ZnO с большой плотностью и случайным распределением квантовых точек по сферической поверхности // *Физика и техника полупроводников*. — 2011. — Т.45. — № 4. — С.481-487.
36. Macroporous ZnO Films Electrochemically Prepared by Templating of Opal Films / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chemistry Letters*. — 2001. — Vol.30. — № 1. — P.38-39.
37. Busch K., John S. Photonic Band Gap Formation and Tunability in Certain Self-Organizing Systems // *Journal of Lightwave Technology*. — 1999. — Vol.17. — № 11. — P.1931-1943.
38. Electric Field Tuning of the Stop Band in a Liquid-Crystal-Infiltrated Polymer Inverse Opal / M. Ozaki, Y. Shimoda, M. Kasano, K. Yoshino // *Advanced Materials* — 2002. — Vol.14. — № 7. — P.514-518.
39. Control of the Optical Band Structure of Liquid Crystal Infiltrated Inverse Opal by a Photoinduced Nematic-Isotropic Phase Transition / Kubo S., Gu Z.Z., Takahashi K. et al. // *J. of the American Chemical Society*. — 2002. — Vol.124. — № 37. — P.10950-10951.
40. Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 1996. — Vol.8. — № 12. — P.203-206.
41. Thermally tuning of the photonic band gap of SiO₂ colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO₃ / Zhou J., Sun C.O., Pita K. et al. // *Applied Physics Letters* — 2001. — Vol.78. — № 5. — P.661-663.
42. Optical characteristics of SiO₂ photonic band-gap crystal with ferroelectric perovskite oxide / Kim B.G., Parikh K.S., Ussery G. et al. // *Applied Physics Letters* — 2002. — Vol.81. — № 23. — P.4440-4442.
43. Barium Titanate Inverted Opals — Synthesis, Characterization, and Optical Properties / Soten I., Miguez H., Yang S.M. et al. // *Adv. Funct. Mater.* — 2002. — Vol.12. — № 1. — P.71-77.
44. Preparation of mesostructured siloxane-organic hybrid films with ordered macropores by templated self-assembly / Sakurai Mikako, Shimojima Atsushi, Heishi Masaru, Kuroda Kazuyuki // *Langmuir*. — 2007. — Vol.23. — № 21. — P.10788-10792.
45. Templated electrochemical deposition of nanostructured macroporous PbO₂ / Bartlett P.N., Dunford T., Ghanem M.A. et al. // *Journal of Materials Chemistry*. — 2002. — Vol.12. — № 10. — P.3130-3135.
46. Fabrication of three-dimensional photonic crystals using multibeam interference lithography and electrodeposition / M. Miyake, Y.C. Chen, P.V. Braun, P. Wiltzius // *Adv. Mater.* — 2009. — Vol.21. — № 29. — P.3012-3015.
47. Спектры отражения видимого излучения искусственных опалов, в поры которых введены наночастицы золота / Горелик В.С., Злобина Л.И., Караванский В.А. и др. // *Неорганические материалы*. — 2010. — Т.46. — № 8. — С.960-964.
48. Electrodeposited nickel and gold nanoscale metal meshes with potentially interesting photonic properties / Lianbin Xu, Weilie L. Zhou, Christoph Frommen, Ray H. Baughman // *Chemical Communications*. — 2000. — № 12. — P.997-998.
49. Filling fraction dependent properties of inverse opal metallic photonic crystals / Yu X., Lee Y.J., Furstenberg R. et al. // *Advanced Materials*. — 2007. — Vol.19. — № 13. — P.1689-1692.
50. Liang Z., Susha A.S., Caruso F. Metallo-dielectric Opals of Layer-by-Layer Processed Coated Colloids // *Advanced Materials*. — 2002. — Vol.14. — № 16. — P.1160-1164.
51. Optical properties of metallo-dielectric microspheres in opal structures / Jiang Y., Whitehouse C., Li J., et al. // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — Vol.15. —

№ 34. — P.5871.

52. *Extraordinary optical transmission through metal-coated colloidal monolayers* / L. Landstrom, D. Brodoceanu, K. Piglmayer, D. Bauerle // *Applied Physics A*. — 2006. — Vol.84. — № 4. — P.373-377.

53. *Farcau C., Astilean S.* Probing the unusual optical transmission of silver films deposited on two-dimensional regular arrays of polystyrene microspheres // *J. of Optics A: Pure and Applied Optics*. — 2007. — Vol.9. — № 9. — P.345-349.

54. *Extraordinary transmission through metal-coated monolayers of microspheres* / Landstrom L., Brodoceanu D., Bauerle D. et al. // *Optics Express*. — 2009. — Vol.17. — № 2. — P.761-772.

55. *Three-dimensional photonic crystals with an active surface: Gold film terminated opals* / Ding B., Pemble M.E., Korovin A.V. et al. // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol.82. — № 3. — P.035119-035128.

56. *Romanova A.S., Korovin A.V., Романов С.Г.* Опалы с тонкопленочным металлическим дефектом — гибридные коллоидные плазмонно-фотонные кристаллы // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т.53. — № 6. — С.1097-1105.

57. *Пат. 4049781 США, МКИ C01B33/152 C01B33/16 C01B33/00.* Method of preparing loosely aggregated 200-500 millimicron silica / E.G. Asker, M.E. Winyall (США) — № 05/612041; Заявл. 10.09.75; Опубл. 20.09.77. — 6 с.

58. *Пат. 3497367 США, МКИ C 01 B 35/14.* Opaline materials and method of preparation / A.J. Gaskin, P.J. Darragh (США). — № 491427; Заявл. 29.09.65; Опубл. 24.02.70. — 5 с.

59. *Stober W., Finc A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1968. — Vol.26. — № 1. — P.62-69.

60. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.* Preparation of monodisperse silica particles — Control of size mass Fraction // *J. Non-Cryst. Solids*. — 1988. — Vol.104. — № 1. — P.95-106.

61. *Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids* / Toshiyuki Yokoi, Yasuhiro Sakamoto, Osamu Terasaki et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — Vol.128. — № 42. — P.13664-13665.

62. *Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays* / Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V. et al. // *Langmuir*. — 2008. — Vol.24. — № 5. — P.1714-1720.

63. *Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т.53. — № 6. — С.1072-1076.

64. *Klein L.C.* Sol-Gel Processing of Silicates // *Annual Review of Materials Research* — 1985. — Vol.15. — P.227-248.

65. *Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films* / L.H. Slooff, M.J.A. de Dood, A. van Blaaderen, A. Polman // *J. of Non-Crystalline Solids* — 2001. — Vol.296. —

№ 3. — P.158-164.

66. *Reese C.E., Asher S.A.* Emulsifier-free emulsion polymerization produces highly charged, monodisperse particles for near infrared photonic crystals // *J. of Colloid and Interface Science*. — 2002. — Vol.248. — № 1. — P.41-46.

67. *Якиманский А.В., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г.* Монодисперсные полимерные частицы с ковалентно присоединенными хромофорными группировками как структурные элементы фотонных кристаллов // *Российские нанотехнологии*. — 2006. — Т.1. — № 1-2. — С.183-190.

68. *Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals* / R.C. Schrodin, M. Al-Daous, C.F. Blanford, A. Stein // *Chem. Mater.* — 2002. — Vol.14. — № 8. — P.3305-3315.

69. *Fabrication of large-area patterned photonic crystals by ink-jet printing* / Cui Liying, Li Yingfeng, Wang Jingxia et al. // *J. Mater. Chem.* — 2009. — Vol.19. — № 31. — P.5499-5502.

70. *Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths* / S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan // *Science*. — 2000. — Vol.289. — № 5479. — P.604-606.

71. *Noda S.* Three-dimensional photonic crystals operating at optical wavelength region // *Physica B*. — 2000. — Vol.279. — № 1-3. — P.142-149.

72. *Noda S., Yamamoto N., Sasaki A.* New realization method for three-dimensional photonic crystal in optical wavelength region // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1996. — Vol.35. — № 7B. — P.909-912.

73. *Optical properties of three-dimensional photonic crystals based on III-V semiconductors at infrared to near-infrared wavelengths* / Noda S., Yamamoto N., Kobayashi H. et al. // *Applied Physics Letters*. — 1999. — Vol.75. — № 7. — P.905-907.

74. *Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods* / Ozbay E., Abeyta A., Tuttle G. et al. // *Physical Review B*. — 1994. — Vol.50. — № 3. — P.1945-1948.

75. *A tree-dimensional photonic crystal operation at infrared wavelengths* / Lin S.Y., Fleming J.G., Hetherington D.L. et al. // *Nature*. — 1998. — Vol.394. — № 6690. — P.251-253.

76. *All-metallic tree-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap* / Fleming J.G., Lin S.Y., El-Kady I. et al. // *Nature*. — 2002. — Vol.417. — № 6884 — P.52-55.

77. *Mack C.A.* Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication. — John Wiley and Sons Ltd. — 2007. — 534 p.

78. *Jukam Nathan, Sherwin Mark S.* Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by deep reactive ion etching in Si // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol.83. — № 1. — P.21-23.

79. *Fabrication of electromagnetic crystals with a complete diamond structure by stereolithography* / Kirihara S., Miyamoto Y., Takenaga K. et al. // *Solid State Communications*. — 2002. — Vol.121. — № 8 — P.435-439.

Надійшла до редакції 1.03.2012