

## Фотонные кристаллы с заданной шириной запрещенной зоны

В. В. Абрамова, А. С. Синицкий<sup>1)</sup>, Ю. Д. Третьяков

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 2007 г.

Предложен новый метод создания фотонных кристаллов с тщательно контролируемой шириной фотонной запрещенной зоны. Метод основан на синтезе фотонного кристалла типа  $A_{1-x}B_x$  с контролируемым значением параметра  $x$  на основе двух изоструктурных фотонных кристаллов А и В, таких, что ширина фотонной запрещенной зоны кристалла А меньше, а кристалла В – больше требуемой. Метод продемонстрирован на примере инвертированного опала состава  $(100 - x)$  мол. %  $SiO_2 - x$  мол. %  $ZnO$ , для которого относительная ширина стоп-зоны монотонно возрастала при увеличении параметра  $x$ .

PACS: 42.70.Qs

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают *фотонные кристаллы* – пространственно упорядоченные структуры со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости на субмикронном масштабе [1, 2]. Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение *фотонных запрещенных зон* – спектральных областей, в пределах которых распространение света в фотонном кристалле подавлено либо во всех (полная фотонная запрещенная зона), либо практически во всех (псевдозона), либо в некоторых избранных направлениях (стоп-зона). Важно отметить, что благодаря зонной структуре энергетического спектра фотонные кристаллы часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников [3].

Из-за аналогии свойств фотонных кристаллов и полупроводников многие идеи, возникшие несколько десятилетий назад применительно к полупроводникам, теперь с успехом переносятся на фотонные кристаллы. Во многом поэтому развитие физики полупроводников и физики фотонных кристаллов идет по схожим путям. В частности, современное многообразие электронных компонентов было бы невозможным без создания технологий глубокой очистки полупроводников [4], в первую очередь – кремния. Первые технологические шаги в области фотонных кристаллов были направлены на разработку методов их синтеза с минимальным содержанием структурных дефектов [5–7]. Вслед за созданием сверхчистых полупроводников возникли технологии их легирования, позволяющие путем контролируемого введения в полупроводниковые кристаллы примесей создавать в запрещенной зоне дефектные уровни и таким обра-

зом изменять их электрические свойства [4]. Аналогичным образом, в последнее время стали появляться работы, в которых заданные дефекты – точечные, протяженные, планарные – создавались в фотонных кристаллах искусственно [8, 9], что весьма перспективно с точки зрения возможности создания оптических микрорезонаторов и волноводов.

Подобных аналогий можно привести достаточно много. В то же время, многие технологические приемы, известные в физике полупроводников, пока еще не адаптированы к фотонным кристаллам. В частности, хорошо известно, что на основе двух изоструктурных полупроводников А и В с запрещенными зонами  $E_{gA}$  и  $E_{gB}$  путем синтеза твердых растворов типа  $A_{1-x}B_x$  нередко удается создать полупроводник, запрещенная зона которого изменяется в пределах от  $E_{gA}$  до  $E_{gB}$  в зависимости от величины параметра  $x$ . В качестве яркого примера можно привести твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , в которых при изменении содержания олова сначала происходит монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны от значения, характерного для  $PbSe$ , до нуля, а затем – увеличение до значения, характерного для  $SnSe$  или  $SnTe$  [10–12]. Таким образом, путем увеличения значения  $x$  от 0 до 1 можно получить все промежуточные состояния с различной шириной запрещенной зоны, включая бесщелевое состояние, соответствующее  $E_g = 0$ .

В настоящей работе мы показываем, что данный подход можно с успехом использовать и для синтеза фотонных кристаллов с контролируемой шириной фотонной запрещенной зоны. Если рассмотреть два изоструктурных фотонных кристалла А и В с различными запрещенными зонами, то путем синтеза фотонного кристалла типа  $A_{1-x}B_x$  можно добиться любого промежуточного значения ширины запрещенной зоны в зависимости от величины параметра  $x$ . Те-

<sup>1)</sup>e-mail: sinitsky@inorg.chem.msu.ru

оретически и экспериментально было показано, что при заданной структуре фотонного кристалла ширина фотонной запрещенной зоны тем больше, чем выше отношение коэффициентов преломления его компонентов (см., например, [13, 14]). Поэтому в настоящей работе в качестве “узкозонного” фотонного кристалла А мы рассматривали инвертированный опал на основе диоксида кремния ( $n(\text{SiO}_2) \sim 1.45$ ), тогда как в качестве “широкозонного” фотонного кристалла В – инвертированный опал на основе оксида цинка ( $n(\text{ZnO}) \sim 2.01$ ).

Инвертированные опалы были синтезированы темплатным методом. На первом этапе сферические полистирольные частицы со средним диаметром  $d = 420$  нм и относительным стандартным отклонением размеров от среднего  $\sigma < 5\%$  были синтезированы методом гетерофазной безэмульгаторной полимеризации стирола с использованием персульфата калия в качестве инициатора полимеризации [15]. На втором этапе на основе полученных частиц были выращены коллоидные кристаллы методом осаждения на вертикальную подложку [6]. Для этого в 0,5 вес.% водную суспензию полистирольных микросфер вертикально помещали тонкие тщательно очищенные стеклянные пластины размером  $20 \times 20$  мм и выдерживали до высыхания при температуре  $50 \pm 1$  °C [16, 17].

В качестве прекурсоров диоксида кремния и оксида цинка использовали тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Aldrich, 98%) и нитрат цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а.), соответственно. Для синтеза инвертированного опала на основе  $\text{SiO}_2$  использовали следующую реакционную смесь: 6 мл тетраэтоксисилана, 4 мл этилового спирта, 3 мл дистиллированной воды и 1 мл концентрированной соляной кислоты. Для синтеза фотонных кристаллов состава  $(100 - x)$  мол.%  $\text{SiO}_2 - x$  мол.%  $\text{ZnO}$  ( $x = 20, 40, 50$  и  $60$ ) были использованы аналогичные реакционные смеси, с той лишь разницей, что в 3 мл дистиллированной воды предварительно растворяли требуемое количество нитрата цинка. Для синтеза инвертированного опала на основе  $\text{ZnO}$  в качестве реакционной смеси использовали концентрированный водно-спиртовой (5 мл  $\text{H}_2\text{O} - 5$  мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) раствор нитрата цинка. Пленки из полистирольных частиц пропитывали соответствующим раствором, высушивали на воздухе в течение суток, после чего нагревали со скоростью  $0.1$  °/мин до температуры  $550$  °C и изотермически отжигали в течение 10 ч. Температурная обработка приводила к удалению полистирола и упрочнению пористого оксидного каркаса.

Электронно-микроскопический анализ образцов проводили на микроскопе LEO SUPRA 50 VP при ускоряющем напряжении 5 кВ, изображения получали во вторичных электронах. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с помощью термоанализатора Perkin Elmer PYRIS Diamond в платиновых тиглях, на воздухе; образцы нагревали со скоростью  $5$  °/мин в температурном интервале  $25 - 800$  °C. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре DRON-3M в отфильтрованным  $\text{CoK}\alpha$  излучении. Оптические свойства фотонных кристаллов исследовались с помощью двухлучевого спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35 (рабочий диапазон длин волн –  $190 - 1100$  нм).

Согласно результатам РФА, все образцы находились в рентгеноаморфном состоянии, что свидетельствует не только об отсутствии кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , но также продуктов их взаимодействия. Отсутствие кристаллических фаз согласуется с результатами ДТА, согласно которым в исследуемом интервале температур отсутствовали пики, соответствующие кристаллизации компонентов. Таким образом, в настоящей работе мы полагали, что полученные инвертированные фотонные кристаллы состояли из смеси аморфных оксидов кремния и цинка.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, качество микроструктуры для всех полученных инвертированных фотонных кристаллов (средний размер доменов, степень заполнения областей между воздушными пустотами оксидным материалом и т.д.) было сопоставимым. В качестве примера на рис.1 представлено изображение образца промежуточного состава 50 мол.%  $\text{SiO}_2 - 50$  мол.%  $\text{ZnO}$ .

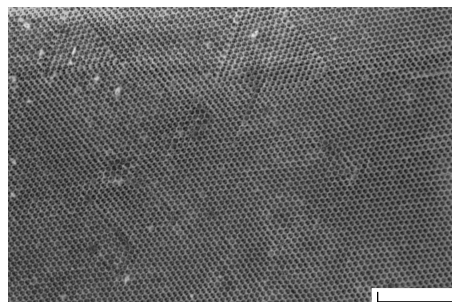


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение инвертированного фотонного кристалла состава 50 мол.%  $\text{SiO}_2 - 50$  мол.%  $\text{ZnO}$ . Шкала – 5 мкм

Спектры пропускания синтезированных фотонных кристаллов в направлении, перпендикулярном поверхности образцов (направление  $\langle 111 \rangle$ ), представлены на рис.2. На каждом спектре наблюдается стоп-

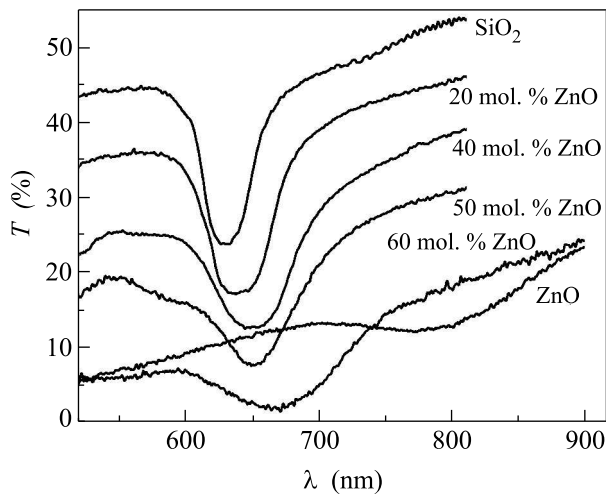


Рис.2. Спектры пропускания инвертированных фотонных кристаллов состава  $(100-x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$  ( $x = 0, 20, 40, 50, 60$  и  $100$ ). Спектры, соответствующие  $x = 40$  и  $50$  смещены в вертикальном направлении для наглядности

зона – минимум пропускания, соответствующий дифракции света на семействе плоскостей  $(111)$ . При нормальном падении света спектральное положение  $\lambda$  стоп-зоны определяется модифицированным законом Брэгга–Вульфа

$$\lambda = 2dn, \quad (1)$$

где  $d$  – расстояние между плоскостями  $(111)$  фотонного кристалла, а  $n$  – его эффективный коэффициент преломления. Последний определяется из соотношения

$$n = \sqrt{n_{ox}f_{ox} + n_{air}(1 - f_{ox})}, \quad (2)$$

где  $n_{ox}$  и  $n_{air} \approx 1$  – коэффициенты преломления смеси оксидов  $\text{SiO}_2$ – $\text{ZnO}$  и воздуха, соответственно, а  $f_{ox}$  – объемная доля оксидной фазы в фотонном кристалле. Очевидно, что по мере увеличения содержания оксида цинка в фотонном кристалле  $n_{ox}$  будет монотонно возрастать от  $n(\text{SiO}_2) \sim 1.45$  до  $n(\text{ZnO}) \sim 2.01$ , что приведет к наблюдаемому сдвигу положения стоп-зоны фотонного кристалла  $(100-x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$  в длинноволновую область. В то же время, несмотря на общую тенденцию спектрального сдвига стоп-зоны, мы не проводили соответствие между положением минимума пропускания и составом образца. Дело в том, что при отжиге инвертированных опалов происходит сжатие оксидного каркаса из-за удаления летучих компонентов (в основном оксидов углерода и азота). В зависимости от локальных особенностей микроструктуры (растрескивание, наличие двойниковых дефектов и т.д.) сжатие могло быть неравномерным – в частности,

несферическая форма пустот на некоторых участках образца наблюдается на рис.1. Поэтому для различных участков образца структурная деформация была различной и, как следствие, на спектрах пропускания, полученных с различных участков образца, спектральное положение стоп-зоны также могло быть различным.

Гораздо важнее отметить, что вне зависимости от спектрального положения минимумов пропускания они становились шире по мере перехода к составам с большим содержанием  $\text{ZnO}$  (см. рис.2). Поскольку положение стоп-зон на различных спектрах на рис.2 различно, корректно сравнивать величину  $\Delta\omega/\omega$ , где  $\omega$  – частота, соответствующая минимуму пропускания, а  $\Delta\omega$  – его ширина на полувысоте. Монотонное увеличение относительной ширины стоп-зоны фотонного кристалла  $(100-x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$  при увеличении параметра  $x$  представлено на рис.3. Из данной зависимости следует, что в

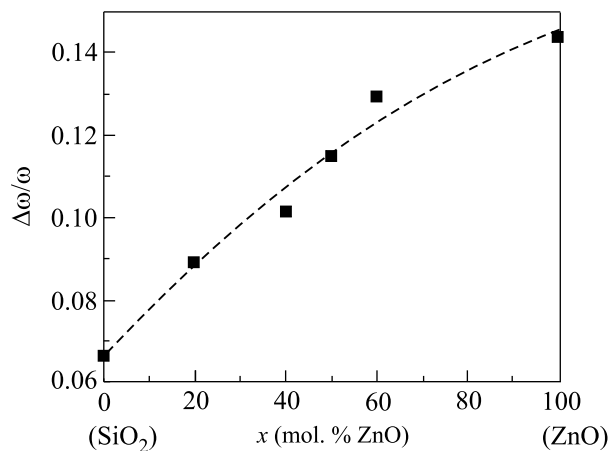


Рис.3. Зависимость относительной ширины стоп-зоны фотонного кристалла  $(100-x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$  от величины параметра  $x$ . Точки – экспериментальные данные, штриховая линия – их описание полиномом второго порядка

системе  $(100-x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$  путем экспериментального подбора величины параметра  $x$  можно синтезировать фотонный кристалл с заданной относительной шириной стоп-зоны в интервале  $\Delta\omega/\omega$  от 0.065 до 0.145. Таким образом, при переходе от составов с малым содержанием  $\text{ZnO}$  к составам с большим содержанием  $\text{ZnO}$  относительная ширина стоп-зоны может быть увеличена в 2 раза и более.

Важно отметить, что ширина стоп-зоны зависит не только от соотношения показателей преломления компонентов фотонного кристалла (в данном случае – оксидного каркаса и системы воздушных пустот), но также от степени заполнения объема материала ок-

сидной фазой и дефектов микроструктуры. Однако согласно результатам электронной микроскопии, степень заполнения и дефектность были сопоставимы для всех синтезированных образцов, что позволяет полагать, что основным параметром, ответственным за увеличение ширины стоп-зоны фотонного кристалла при переходе от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{ZnO}$ , был именно показатель преломления оксидного каркаса, хотя вклад других параметров в уширение минимумов пропускания также возможен.

Отметим, что эксперименты с фотонными кристаллами, имевшими различное отношение коэффициентов преломления компонентов, описаны в [18]. Авторы работы определяли коэффициент преломления микросфер, образующих синтетические опалы, путем пропитки образцов различными жидкостями и изменения их спектров пропускания – в том случае, если коэффициенты преломления микросфер и жидкости были близки, минимум пропускания, соответствующий фотонной стоп-зоне, вырождался. Впрочем, задачи, поставленные в настоящей работе и в работе [18], были принципиально различны, поскольку авторы последней не стремились продемонстрировать изменение ширины стоп-зоны при изменении отношения коэффициентов преломления компонентов фотонного кристалла. Кроме того, в отличие от замещения  $\text{SiO}_2$  на  $\text{ZnO}$ , заполнение образцов жидкостями должно приводить не к увеличению, а уменьшению этого отношения.

Также отметим, что заполнение фотонных кристаллов иммерсионными жидкостями – это распространенный прием, позволяющий снимать с образцов оптические спектры более высокого качества за счет нивелирования рассеяния света. Впрочем, использование иммерсионных жидкостей для измерения спектров, изображенных на рис.2, с одной стороны, позволило бы понизить шум, увеличить глубину минимумов пропускания и т.д., но с другой, могло бы привести к искажению реальной ширины минимумов на спектрах.

Таким образом, в работе предложен новый метод создания фотонных кристаллов с тщательно контролируемой шириной фотонной запрещенной зоны. Метод основан на синтезе фотонного кристалла типа  $A_{1-x}B_x$  с контролируемым значением параметра  $x$  на основе двух изоструктурных фотонных кристаллов А и В, таких, что ширина фотонной запрещенной зоны кристалла А меньше, а кристалла В – больше требуемой. Метод продемонстрирован на примере инвертированного опала состава  $(100 - x)$  мол. %  $\text{SiO}_2 - x$  мол. %  $\text{ZnO}$ , для которого относительная ширина стоп-зоны  $\Delta\omega/\omega$  монотонно возрастала при

увеличении параметра  $x$  в интервале от 0.065 до 0.145. При использовании вместо  $\text{ZnO}$  материалов с большим значением коэффициента преломления (например,  $\text{TiO}_2$ ) относительная ширина запрещенной зоны может варьироваться в еще более широких пределах. В целом, метод, основанный на создании “твердых растворов” различных изоструктурных фотонных кристаллов, должен иметь широкие перспективы для дизайна фотонных кристаллов с заданными параметрами энергетического спектра.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 05-03-32778 и # 07-03-92113) и ФЦНТП. Авторы выражают благодарность Т.В. Лаптинской и Е.П. Скипетрову (Физический факультет МГУ) за ценные замечания при обсуждении работы.

1. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
2. S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
3. S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, Acta Mater. **51**, 5823 (2003)
4. *The chemistry of the semiconductor industry*, Ed. S. J. Moss and A. Ledwith, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1987.
5. S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, Adv. Mater. **10**, 1028 (1998).
6. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. Colvin, Chemistry of Materials **11**, 2132 (1999).
7. A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh et al., Chemistry of Materials **12**, 2721 (2000).
8. A. Arsenault, F. Fleischhaker, G. von Freymann et al., Adv. Materials **18**, 2779 (2006).
9. P. V. Braun, S. A. Rinne, and F. García-Santamaría, Adv. Materials **18**, 2665 (2006).
10. J. O. Dimmock, in *The physics of semimetals and narrow-gap semiconductors*, Ed. D. L. Carter and R. T. Bates, Pergamon Press, NY, 1971, pp. 319–330.
11. G. Nimtz and B. Schlicht, *Narrow-gap semiconductors*, Springer Verlag – Berlin – Heidelberg – NY – Tokio, 1983, pp. 1–117.
12. Н. Б. Брандт, Е. П. Скипетров, Физика низких температур **22**, 870 (1996).
13. K. Busch and S. John, Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
14. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak et al., Nature **405**, 437 (2000).
15. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, Colloid and Polymer Sci. **252**, 464 (1974).
16. A. S. Sinitskii, P. E. Khokhlov, V. V. Abramova et al., Mendeleev Communications **17**, 4 (2007).
17. A. Sinitskii, V. Abramova, T. Laptinskaya, and Yu. D. Tretyakov, Phys. Lett. A **366**, 516 (2007).
18. Yu. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. Z. Karimov et al., Phys. Rev. B **55**, R13357 (1997).