

УДК 544.22 538.958

**Бондаренко Евгений Алексеевич, Михнев Леонид Васильевич,
Вакалов Дмитрий Сергеевич, Валюхов Дмитрий Петрович,
Горлов Александр Владимирович, Блинов Андрей Владимирович**

ПОЛУЧЕНИЕ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZnO

В статье рассказывается, как темплатным методом получены фотонно-кристаллические структуры на основе ZnO. Проведено исследование по влиянию температуры формирования опалоподобных кристаллов на их структурные особенности.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, оксид цинка, спектры отражения.

**Bondarenko Evgeniy A., Mikhnev Leonid V., Vakalov Dmitriy S.,
Valukhov Dmitriy P., Gorlov Alexandr V., Blinov Adrey V.**

OPAL-LIKE STRUCTURE PRODUCTION BASED ON ZnO

The template method has been employed to produce ZnO-based photon-crystal structures. There has been a study conducted investigating the impact of the temperature of developing opal-like crystals on their structural features.

Keywords: photon crystals; zinc oxide; reflection specters.

В настоящее время в науке и технике важное внимание уделяется методам формирования и исследованию свойств фотонно-кристаллических структур. Периодичность структуры фотонных кристаллов (ФК) определяет их основное свойство: наличие отражения в спектральном диапазоне, сравнимом с периодом их структуры, вследствие брэгговской дифракции на границах раздела фазовых пространств (областей, отличающихся величиной показателя преломления). В результате в определенном диапазоне спектра возникает фотонная стоп-зона (ФСЗ), запрещающая распространение излучения в направлении, перпендикулярном периодическим плоскостям структуры.

С точки зрения простоты изготовления наиболее перспективно использование опалоподобных фотонных кристаллов (коллоидные ФК), которые представляют собой трехмерные структуры, состоящие из монодисперсных микросфер диоксида кремния или полистирола, плотноупакованных в гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК). В таких ФК спектры отражения сформированы главным максимумом (брегговское отражение от семейства плоскостей (111) ГЦК структуры плотноупакованных микросфер) и мелкими интерференционными, которые наблюдаются лишь в достаточно тонких слоях и пленках. Положение, величина и полуширина брегговского максимума отражения зависят от диаметра микросфер и показателя преломления составляющего их материала.

С точки зрения функциональных возможностей в настоящее время наиболее перспективны инвертированные ФК, представляющие собой аналогичные опалоподобным, ГЦК структуры с той разницей, что на месте пустот расположен тот или иной материал (металлы, полупроводники, диэлектрики), а на месте микросфер сформированы сферические пустоты [1]. Использование концепции инвертированных ФК существенно расширяет области их применения, которые в этом случае определяются не только оптическими параметрами материала кристалла, но и его физико-химическими свойствами. В частности наличие ФСЗ в ФК, сформированных на основе люминесцирующих материалов приводит к возможности управления процессами, приводящими к излучению квантов. Это открывает перспективы для создания нового класса квантовых и оптоэлектронных приборов – высокоэффективных люминесцентных структур, светодиодов с высоким КПД и лазеров с низким порогом генерации [2, 3].

Одним из наиболее интересных люминесцентных материалов, перспективных для оптоэлектроники является оксид цинка. Большая ширина электронной запрещенной зоны (3,37 eV при комнатной температуре) и высокая энергия связи экситонов (60 meV) делает его эффективным излучателем в ближней УФ области спектра [4]. Показатель преломления оксида цинка ($n=2,2$) мал для возникновения полной (то есть, всенаправленной) фотонной запрещенной зоны, но достаточный для формирования направленных ФСЗ. Поэтому в настоящее время значительные усилия исследователей сконцентрированы на способах формирования низкоразмерных структур ZnO, а в частности инвертированных ФК.

Так в работе [5] низкоразмерный ZnO был получен в порах опаловой матрицы. Показано, что при попадании полосы люминесценции оксида цинка в стоп-зону фотонного кристалла нанокompозита ZnO-опал происходит увеличение излучательного времени жизни. Также указывается на то, что этот эффект можно использовать для создания лазеров с распределенной обратной трехмерной связью на основе оксида цинка.

В работе [6] продемонстрирована технология получения инвертированных опалов на основе ZnO путем заполнения опаловых структур ионами цинка под действием электрического поля и последующим отжигом на воздухе.

Альтернативой этой технологии являются методы, основанные на пропитке полистирольных матриц раствором прекурсора [7], который и был реализован в настоящей работе. В настоящее время существует ряд соединений цинка, пригодных для этой процедуры, среди них нитрат цинка, стеарат цинка, метилацетат цинка и ацетат цинка. В тоже время наличие крупных углеродных радикалов в молекулах стеарата, метилацетата и ацетата цинка препятствует их проникновению в малые поры. Поэтому образцы полистирольных матриц темплатов пропитывали нитратом цинка. Стоит отметить, что в работе не изучалось влияние количества циклов пропитки на структуру инвертированных ФК, так как изначально была поставлена задача получить упорядоченные структуры в результате одной пропитки прекурсором.

Для изготовления темплатов на основе монодисперсных микросфер полистирола, использовали сферы диаметром 415 нм с полидисперсностью не более 2 %. Темплаты были получены испарением (50°C) водной суспензии содержащей 0,2 вес. % микросфер полистирола и осаждением последних на вертикальную подложку под действием капиллярных сил. Далее проводили сушку образцов при температуре 100 °C, для придания им механической прочности.

Как показали результаты электронно-микроскопических исследований полученные темплаты имеют гексагональную кубическую структуру с ростовой плоскостью (111) параллельной поверхности подложки (рис. 1).

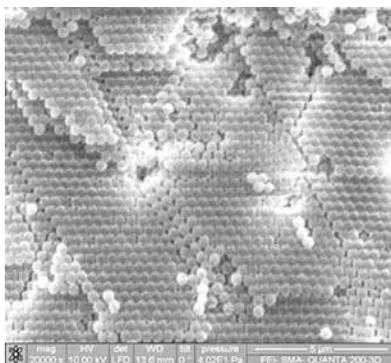


Рис. 1. Микрофотография поверхности прямого опал на основе монодисперсных микросфер полистирола

Из рисунка также видно, что в поверхностном слое образца присутствуют такие дефекты как вакансии и их скопления с концентрацией порядка одного дефекта на 2 мкм^2 . В некоторых случаях, наблюдаются характерные для атомных кристаллов дислокации.

Инvertированный опал формировали пропиткой темплата насыщенным водно-спиртовым раствором нитрата цинка (раствор-прекурсор). Чтобы избежать деформацию и улучшить степень заполнения темплата, пропитка проходила при температуре раствора 80°C , ниже температуры стеклования полистирола.

Сферы полистирола были удалены путем последовательного нагрева темплата со скоростью $0,3^\circ\text{C}/\text{мин}$ и термического отжига при 250°C , 350°C , 450°C и 550°C в течение 10 часов. Одновременно с этим происходило разложение нитрата цинка до оксида цинка.

Образцы без предварительной обработки были помещены в камеру РЭМ Quanta 200 (FEI). Исследование образцов проводилось в режиме низкого вакуума при давлении остаточных паров воды $0,5 \text{ Торр}$. Данный режим позволяет без дополнительной подготовки исследовать в РЭМ диэлектрические объекты. Для каждого образца было получено несколько снимков в режиме сбора истинно-вторичных электронов при различных увеличениях. Результаты этого исследования поверхности показаны на рис. 2.

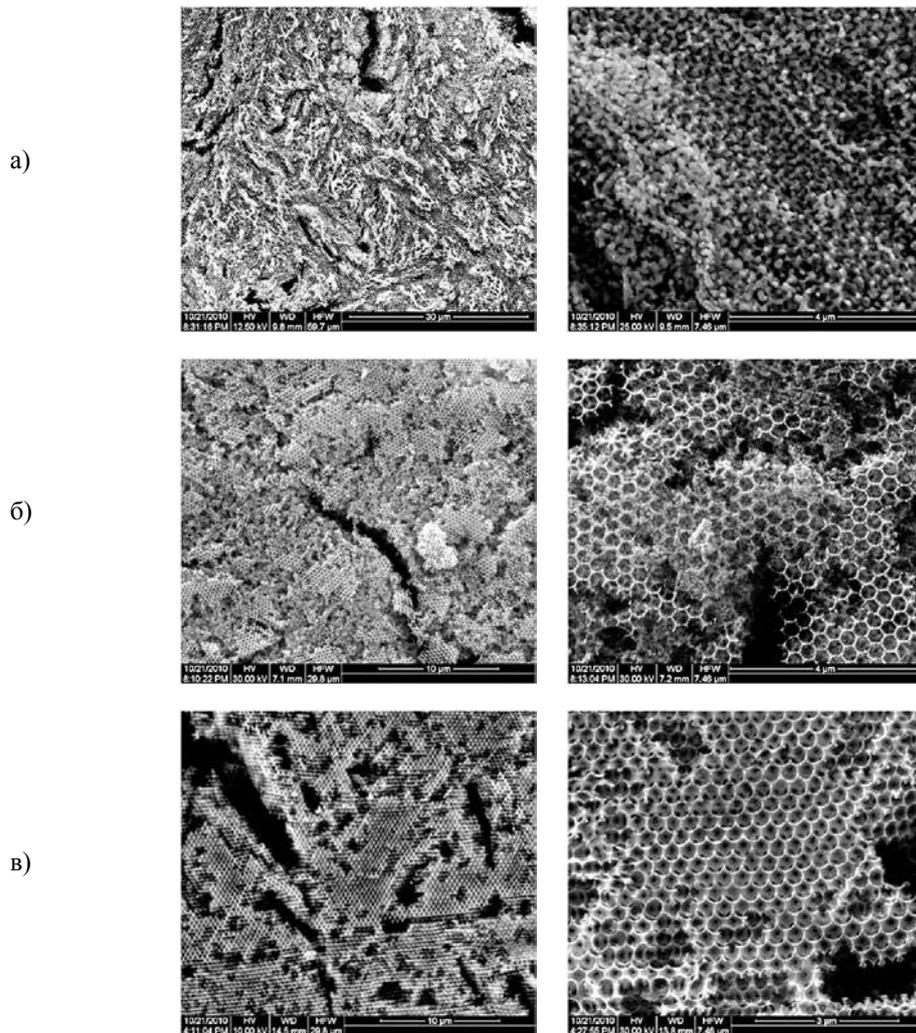


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение инвертированных ФК на основе ZnO , полученных при температуре а – 350°C , б – 450°C , в – 550°C

Стоит отметить, что у образца, полученного при температуре 250 °С, опалоподобной структуры обнаружить не удалось. По-видимому, этой температуры не достаточно для проведения синтеза.

При температуре 350 °С (рис. 2 а) начинается формирование ГЦК структуры. Однако наблюдаются неоднородности, которые могут быть связаны с включениями других фаз.

Увеличение температуры синтеза до 450 °С приводит к формированию более упорядоченного кристалла (рис. 2 б). Ближний порядок в этом случае сохраняется лишь на несколько слоев, структура характеризуется сильным растрескиванием, причиной которым могут быть механические напряжения, возникающие в результате термообработки.

Более упорядоченные структуры удается получить при термообработке 550 °С. Как видно из рис. 2, в при этой температуре образуются характерные для инвертированных опалов домены, ближний порядок в которых сохраняется на десятки слоев. Хотя и в этом случае наблюдается механические напряжения, такой степени упорядоченности вполне достаточно для формирования ФСЗ.

Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что размер сферических пустот не совпадает с исходным размером микросфер полистирола, что связано с усадкой структуры в процессе термической обработки. Так установлено, что для образцов, полученных при 550 °С и 450 °С происходит усадка структуры на 15 % и 10 % соответственно. Элементный анализ на РЭМ для этих образцов показал наличие только цинка и кислорода (рис. 3).

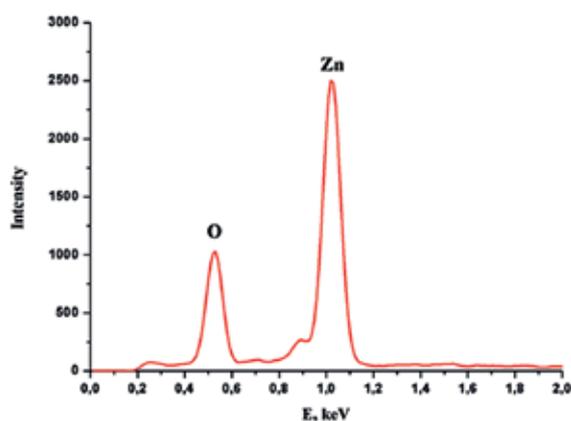


Рис. 3. Результаты исследования элементного анализа полученных образцов опалоподобных структур на основе оксида цинка

На рис. 4 показан спектр отражения наиболее упорядоченной опалоподобной структуры, полученной при температуре 550 °С.

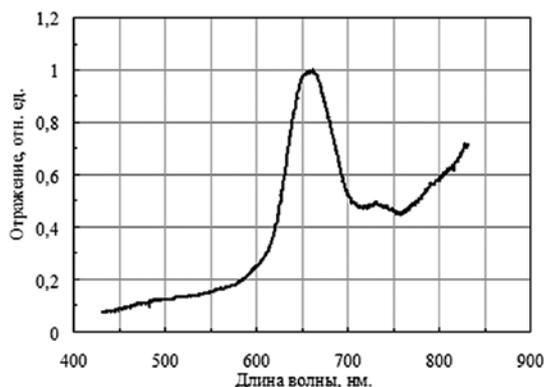


Рис. 4. Спектр отражения опалоподобной структуры на основе оксида цинка

Как видно из этого рисунка, на спектре наблюдается полоса отражения, характерная для фотонной стоп-зоны. Достаточно высокая интенсивность отражения указывает на высокую степень структурного совершенства синтезированного образца. Оценка фактора заполнения материалом оксида цинка (доля объема ZnO в общем объеме ФК), произведенная с использованием формулы Вульфа-Брэггов [8] дает значение 0,1.

Таким образом, в работе темплатным методом получены низкоразмерные опалоподобные структуры на основе оксида цинка. Показано, что ГЦК структурой обладают образцы, полученные при температуре синтеза более 350 °С. Установлено, что у наиболее упорядоченных структур на спектре отражения наблюдается полоса, связанная с наличием ФСЗ.

Описанные нами работы были выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания по проекту №2014/216.

Литература

1. Wijnhoven J. E., Vos W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania // Science 1998. № 281. P. 802–804.
2. Krauss Thomas F., De La Rue Richard M. Photonic crystals in the optical regime past, present and future // Progress in Quantum Electronics 1999. № 23. P. 51–96.
3. Frolov Sergey V., Vardeny Valy Z., Zakhidov Anvar A. et al. Laser-like emission in opal photonic crystals // Optics Communications 1999. № 162. P. 241–246.
4. Feng Y., Zhou Y., Liu Y. et al Photoluminescence spectra of nano-structured ZnO thin films // J. Lumin. 2006. Vol. 119-120. P. 233–236.
5. Грузинцев А. Н., Емельченко Г. А., Масалов В. М. Фотолуминесценция ZnO, инфильтрованного в трехмерный фотонный кристалл // Физика и техника полупроводников 2009. том 43. вып. 8. С. 1054–1059.
6. Holland B. T., Blanford C. F., Do T., Stein A. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites // Chemistry of Materials 1999. № 11. P.795–805.
7. Stein A. Sphere templating methods for periodic porous solids // Mi-croporous and Mesoporous Materials 2001. № 44. P.227–237.
8. Бондаренко Е. А., Михнев Л. В., Валюхов Д. П. и др. Влияние отжига на структурные особенности опалоподобных материалов, полученных методом самоорганизации микросфер диоксида кремния и полистирола // Вестник СКФУ. 2012. № 4. С. 6–11.