# МИКРОСТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Выпуск 1.

## Наноструктурированные материалы

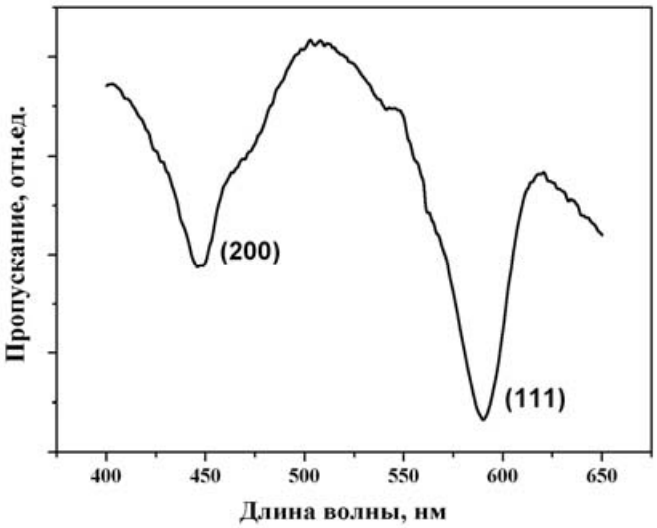
**МГУ им.М.В.Ломоносова**
**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**
**Москва**
**2006**

# Фотонные кристаллы

Бурный прогресс в микроэлектронике и грандиозные проекты развития информационных технологий в последнее время все ближе сталкиваются с проблемой существования фундаментальных ограничений быстродействия полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее число исследований посвящается разработке принципиальных основ альтернативных полупроводниковой электронике областей – микроэлектронике сверхпроводников, спинтронике и фотонике.

Основой многих устройств фотоники могут служить фотонные кристаллы – пространственно упорядоченные системы со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах). Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение фотонной запрещенной зоны – спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях (будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла). Наличие фотонной запрещенной зоны обуславливает эффект локализации света, что позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри фотонного кристалла и открывает путь к созданию низкопороговых лазерных излучателей для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Кроме того, использование фотонных кристаллов при конструировании телекоммуникационных систем может привести к снижению коэффициента затухания в оптических волокнах и созданию не имеющих аналогов сверхбыстрых, полностью оптических, переключателей потоков информации.

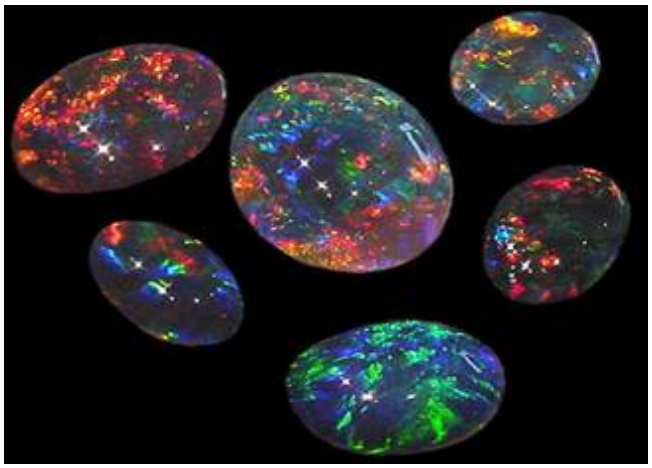
Разработка этого направления началась в 1987 году и очень быстро стала модной для многих ведущих лабораторий мира. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов (в их числе многочисленные статьи в журналах Nature, Science, Advanced Materials и др.) ежегодно удваивается. В последние годы созываются специализированные представительные международные конференции, целиком посвященные этой тематике. Лаборатории ведущих компаний и университетов мира (IBM, NEC, Sandia National Laboratories, MIT, и др.) в течение последних 10 лет прикладывают серьезные усилия для изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако, используя даже самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления, к настоящему моменту удалось искусственно изготовить фотонные кристаллы с толщиной менее 10 структурных ячеек.




**Оптический спектр фотонного кристалла. Минимумы на спектре пропускания соответствуют фотонным запрещенным зонам в различных направлениях.**

Для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств, весьма перспективными считаются самопроизвольно формирующиеся синтетические опалы и материалы на их основе. Видимым проявлением существования фотонных запрещенных зон является иризация опалов, образованных монодисперсными микросферами $SiO_2*xH_2O$ диаметром 150-900 нм, упакованными в кубическую гранецентрированную решетку. Важность разработки данного направления связана с отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств. В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых запрещенная зона лежит в видимой (400 – 700 нм) или в ближней инфракрасной (1 – 1.5 мкм) областях. Создание трехмерного фотонного кристалла с запрещенной зоной в указанном выше интервале длин волн

остается на протяжении последних десяти лет одной из главных задач материаловедения.



**Фотография природных опалов**

С точки зрения материаловедения, опаловые матрицы представляют собой материалы, получение которых основано на принципах самосборки, в ряде случаях – на процессах самоорганизации в сложных системах с многоуровневыми взаимодействиями между составляющими ее объектами – коллоидными частицами. Для фотонных кристаллов принципиально важен тщательный контроль как физико-химических, геометрических и диэлектрических характеристик материала «строительных блоков» (самособирающихся коллоидных частиц), так и разработка новых методик их получения, обеспечивающих существенное сокращение времени синтеза, минимальное содержание различного рода дефектов, в том числе границ блоков мозаики, а также дающих возможность легкой модификации свойств, в частности, возможность создания полифункциональных фотонных кристаллов за счет кросс-корреляции оптических, магнитных, электрических и др. характеристик полученного материала. Являясь в определенной степени аналогом обычных кристаллов, фотонные кристаллы чрезвычайно интересны и с методической точки зрения как модель формирования упорядоченных структур на основе плотнейших шаровых упаковок, в которых могут проявляться и легко визуализироваться аналоги точечных и протяженных дефектов, характерных для твердых тел с «атомарным» строением. Для практического использования бездефектные области в фотонном кристалле должны превышать 1000 мкм$^2$. Поэтому проблема упорядочения сферических частиц является одной из важнейших при создании фотонных кристаллов. В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов “сборки” фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц, такие как естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центростремительных сил и ряд других. Сферические кварцевые микрочастицы на искусственно созданном рельефе рассматриваются в качестве “опаловых чипов” (opal chips) – элементов для оптических интегральных схем на основе фотоники.

В лаборатории неорганического материаловедения Химического Факультета МГУ проводятся систематические исследования по разработке новых подходов к получению совершенных фотонных кристаллов в виде объемных и пленочных образцов с улучшенными оптическими характеристиками. В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны фотонные кристаллы на основе микросфер диоксида кремния и полистирола, а также материалы на их основе.

**асп. А.С.Синицкий,**
**ст. В.В.Абрамова,**
**группа функциональных материалов**

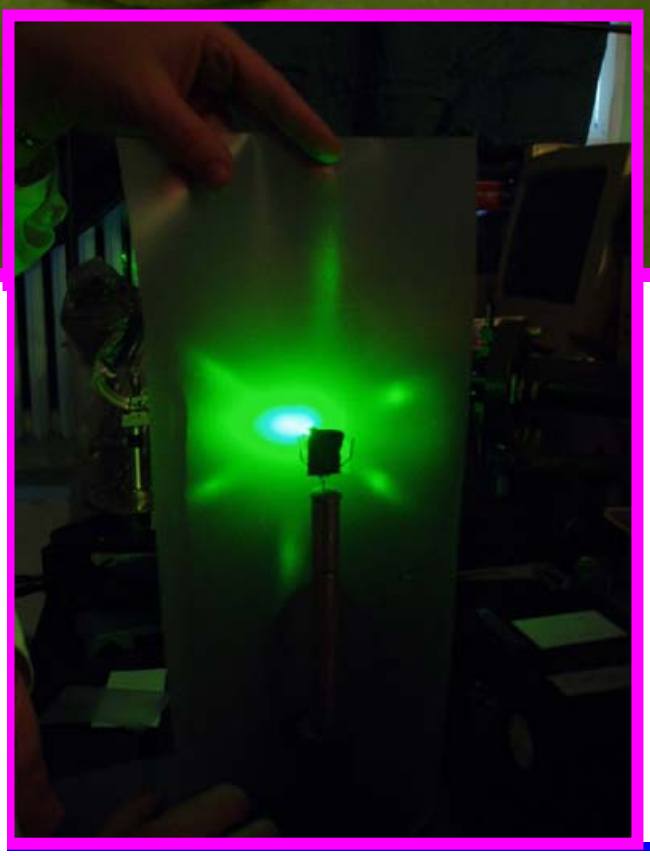
E.Yablonovich. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 2059.

A.S.Sinitskii, A.V.Knot’ko, Yu.D.Tretyakov. Silica photonic crystals: synthesis and optical properties. Solid State Ionics, Vol. 172, 2004, p. 477-479.

A.S.Sinitskii, S.O.Klimonsky, A.V.Garshev, A.E.Primenko, Yu.D.Tretyakov. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals., Mend. Comm., Vol. 14, 2004, p. 165-167.

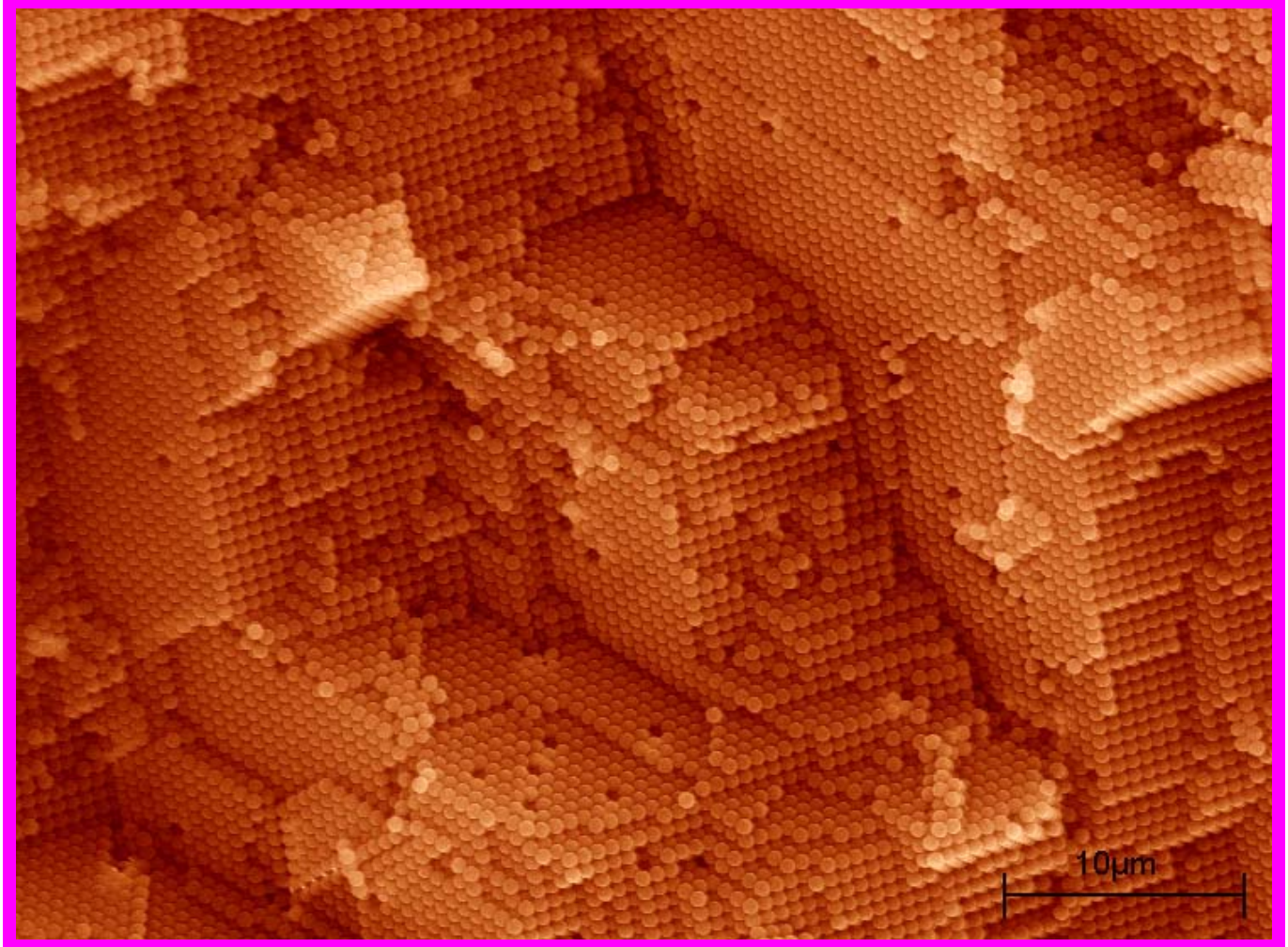
A.S.Sinitskii, A.V. Knot’ko, Yu.D. Tretyakov. Synthesis of Photonic Crystals via Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Microspheres. Inorg. Mater., Vol. 41, 2005, No. 11, p. 1001-1007.

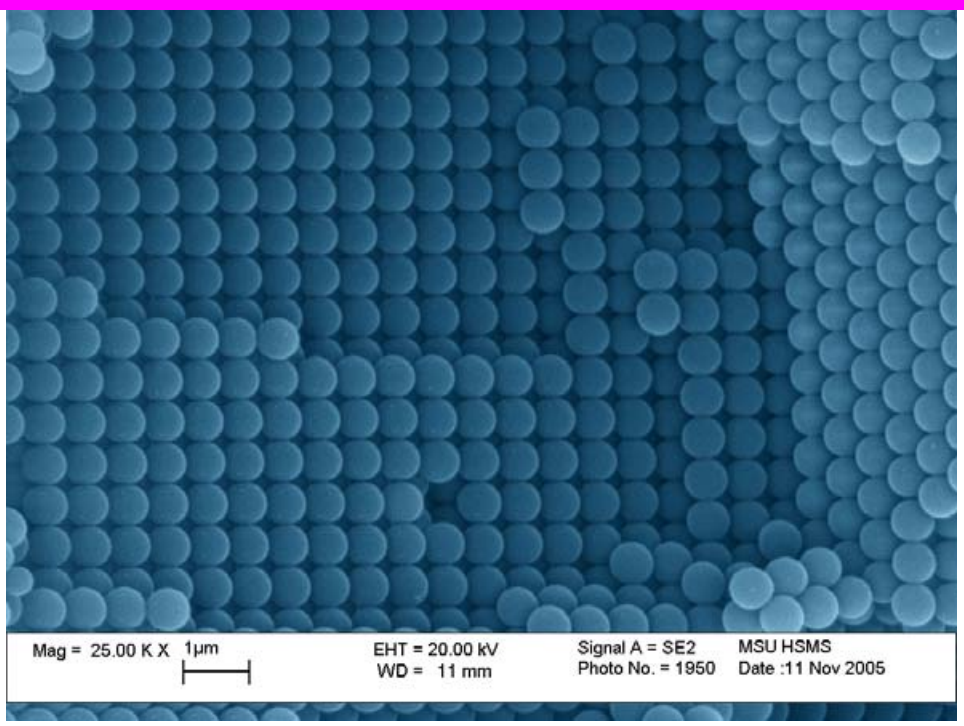
**«Опалы из пробирки». Искусственные опалы - аналоги одних из наиболее популярных полудрагоценных камней**, основные месторождения которых находятся в Австралии. Характерная для опалов необычная игра света делает этот камень непохожим ни на один другой. На фотографии изображены опалы, синтезированные в лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ. Хорошо видна характерная для опалов специфическая игра света – под определенным углом съемки образцы интенсивно отражают красный свет.



Необычная игра света, характерная для опалов, имеет дифракционную природу. Однако дифракцию света на образцах опалов удается наблюдать лишь в редких случаях на наиболее совершенных образцах. На рисунке справа представлена фотография эксперимента по визуализации дифракционной картины лазерного излучения, проведенного совместно сотрудниками каф. неорг. химии Химфака и каф. физики полимеров Физфака МГУ.

**«Нанодом». Внутренняя поверхность фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола** *(цифровая сканирующая электронная микроскопия)***.**

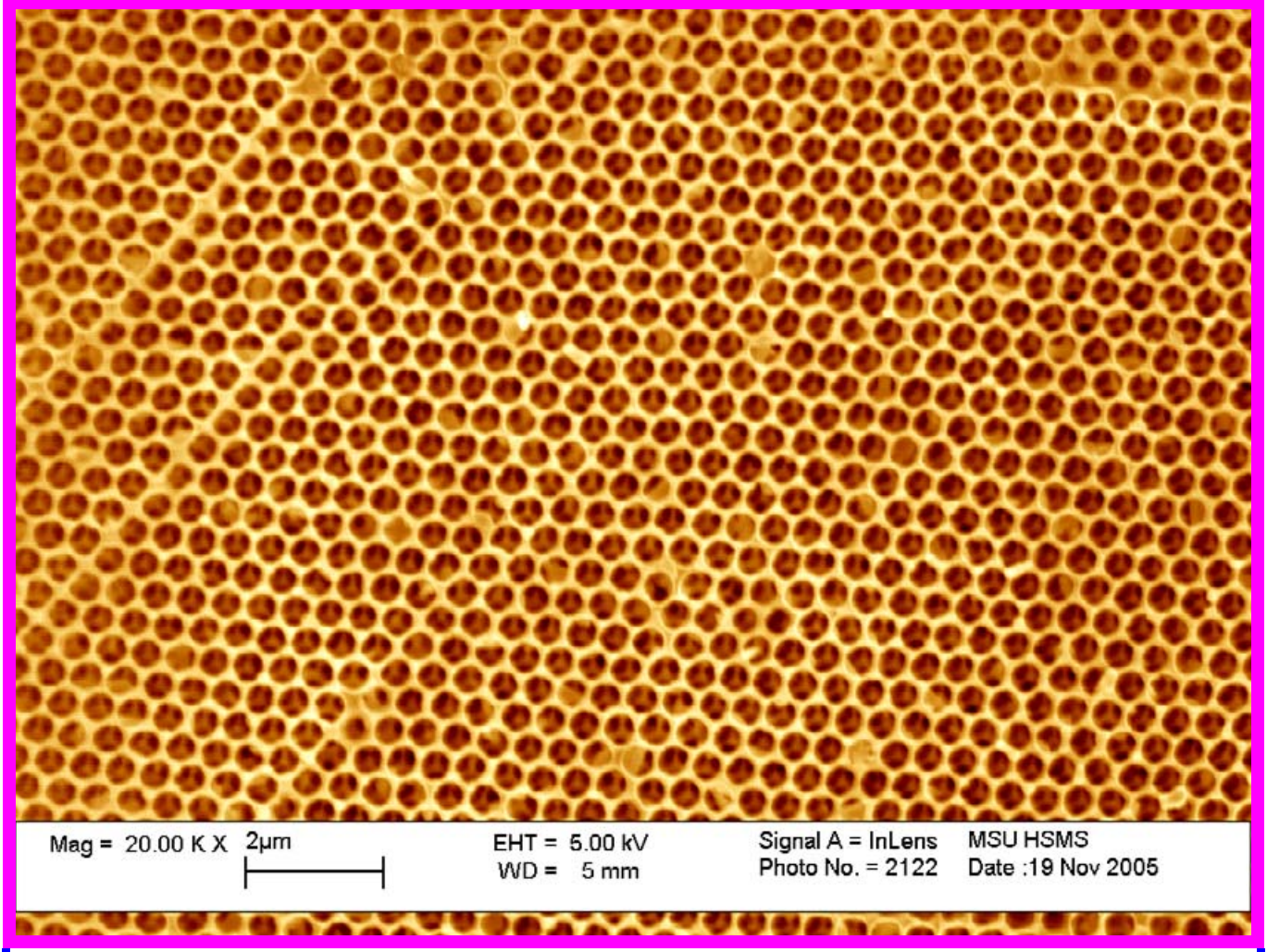



**Микрофотография фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола при большом увеличении. Кубическое упорядочение микросфер обуславливает наилучшие оптические свойства материала.**

Ключевое требование к фотонным кристаллам – это периодичность структуры на нано(микро)уровне, которая обуславливает уникальные дифракционные свойства этих материалов. Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов. На микрофотографии хорошо видны внутренние плоскости фотонного кристалла как с кубическим, так и гексагональным упорядочением. В «нанодоме» хорошо видны «наноокна» – незанятые позиции (вакансии) в упаковке микросфер.

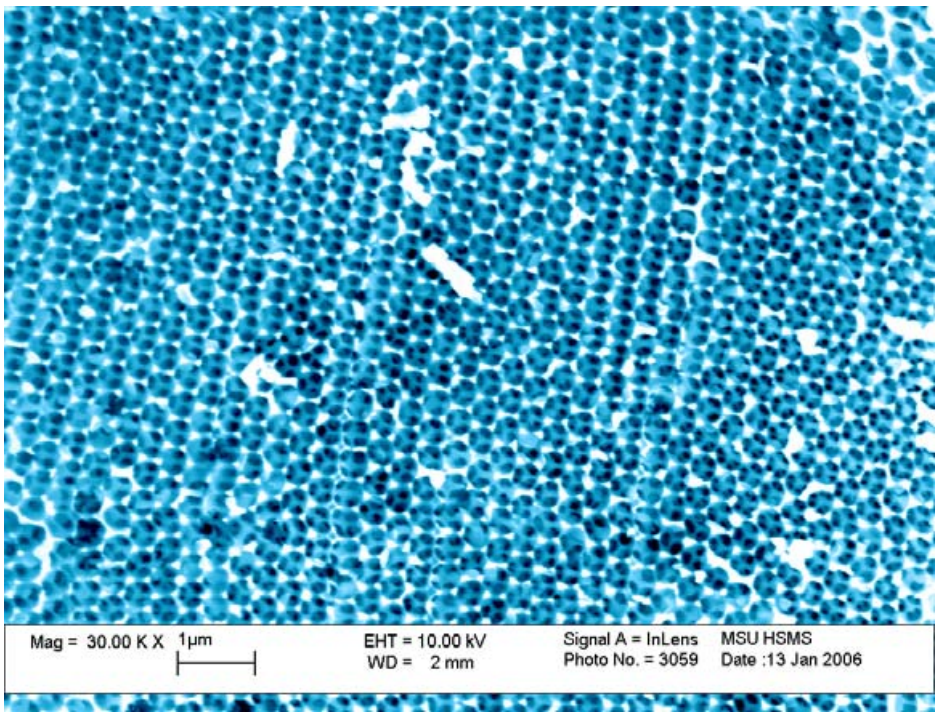
**«Наносоты». Инвертированные опаловые матрицы, полученные с использование золь-гель метода и полимерного темплата.** Несмотря на внешнее сходство, данные структуры были созданы вовсе не «нанопчелами», а сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова *(сканирующая электронная микроскопия)***.**




**(Материал стенок «наносот» – $SiO_2$)**

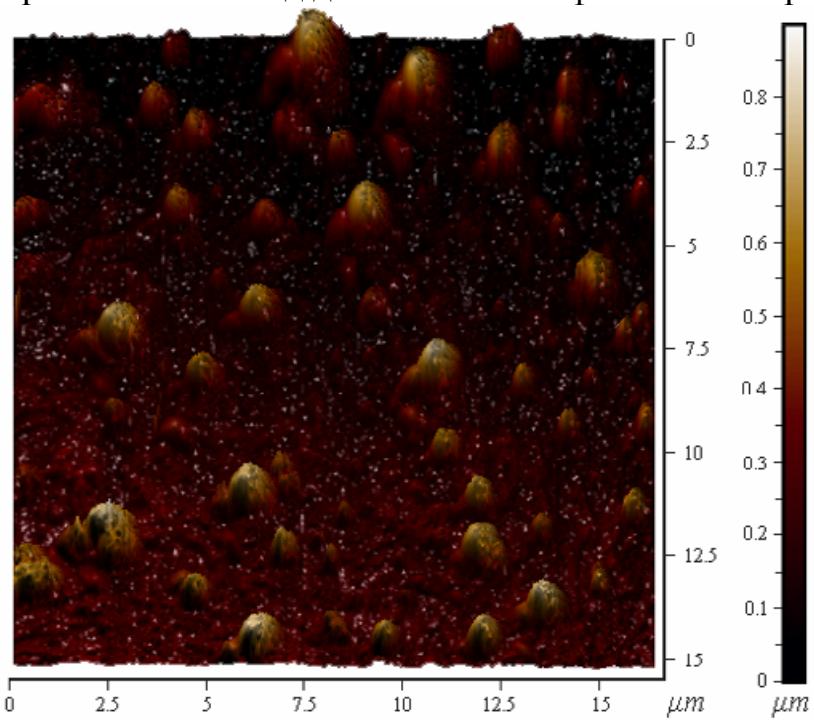
Материалы с системой упорядоченных нанопор были открыты только в середине 90х годов прошлого века и в настоящее время являются объектами интенсивного изучения исследователей из ведущих лабораторий мира. Структуры, изображенные на микрофотографиях, были синтезированы в результате многостадийного химического процесса: наносборки полимерных сферических

частиц, пропитки пустот полученного материала веществом и удалением полимерной матрицы путем термической обработки.

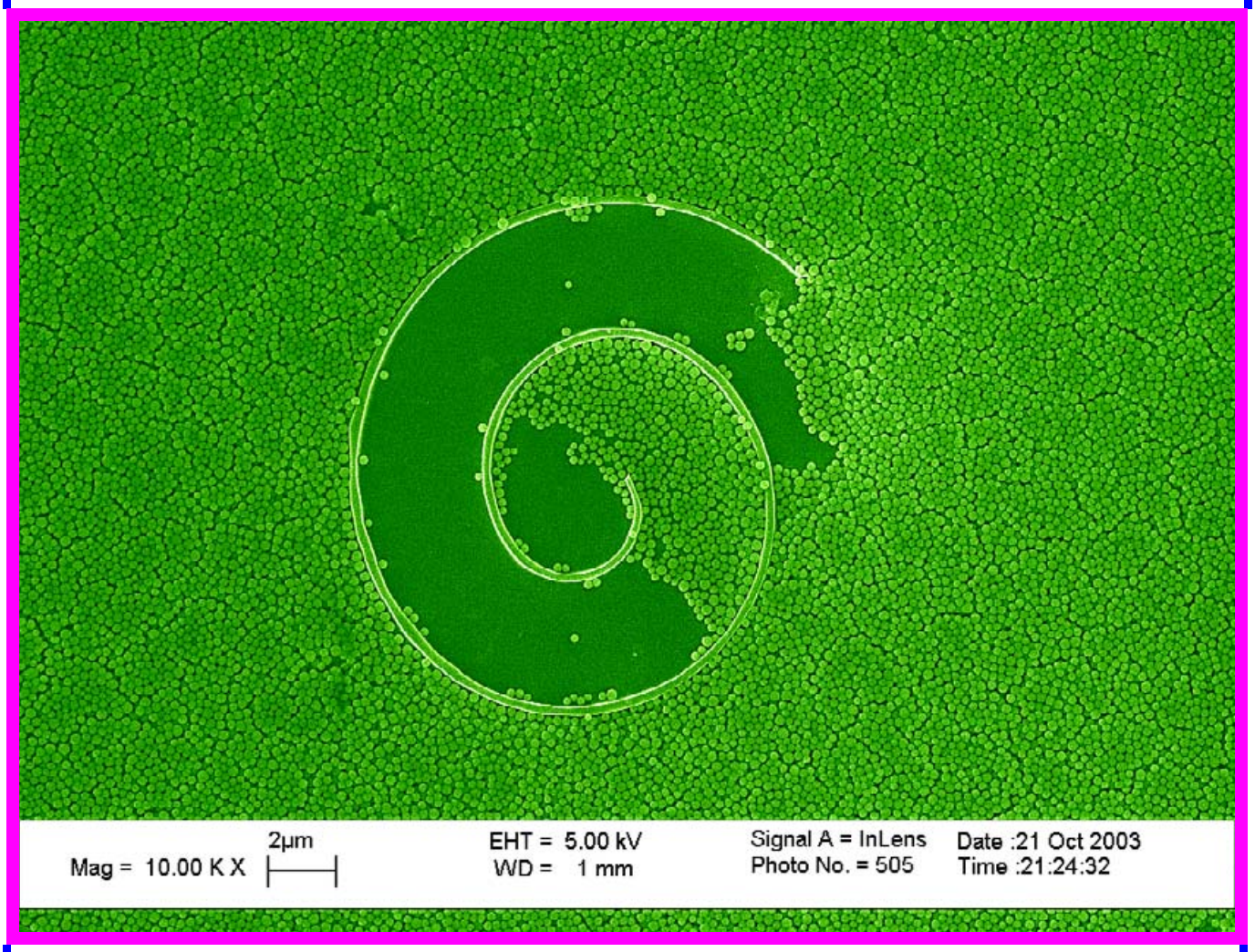


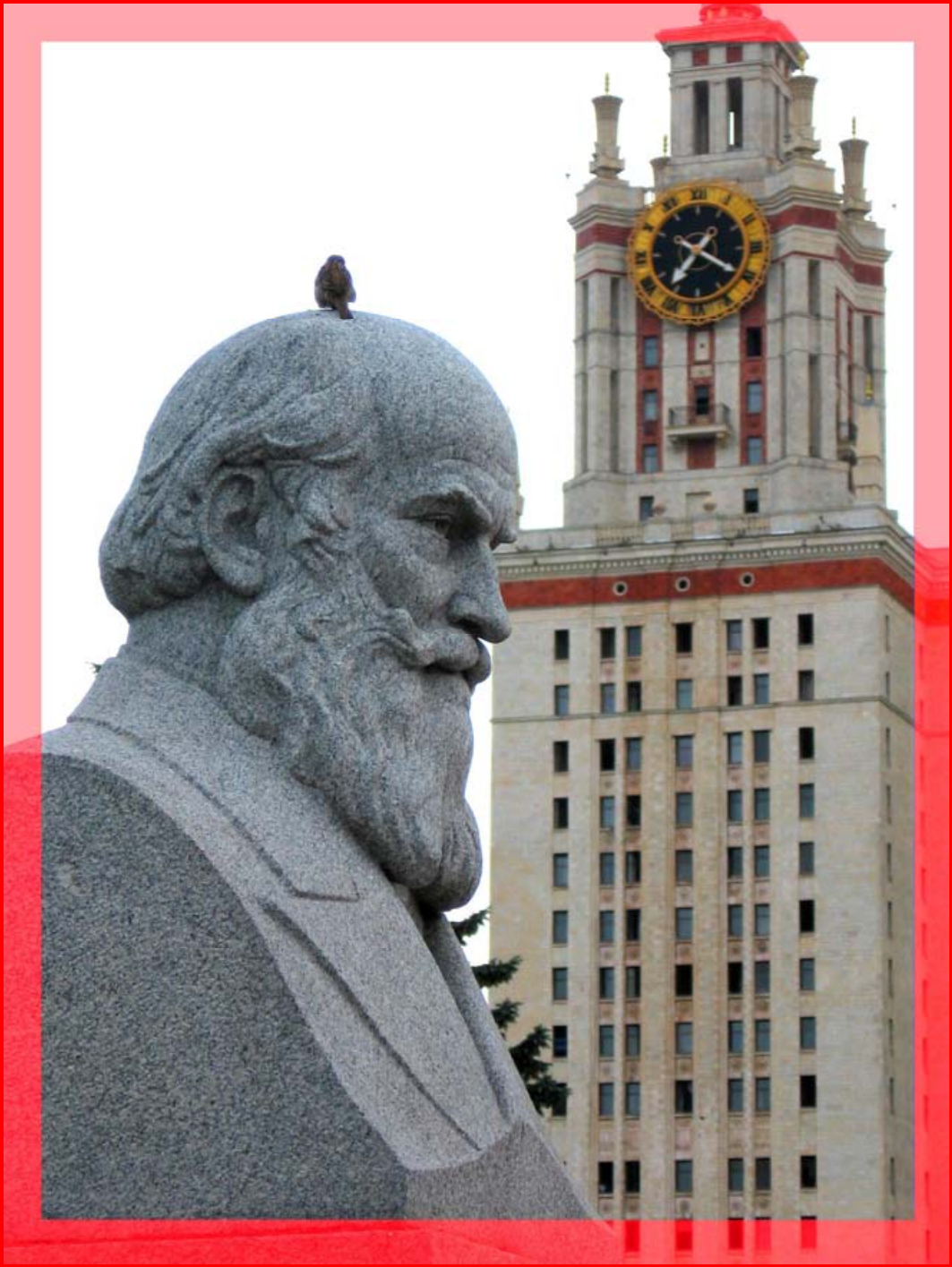

**(Материал стенок «наносот» – $WO_3$)**

**«Синяя бронза». Поверхность электрохромного покрытия на основе гидратированного оксида вольфрама (VI) $WO_3$*x$H_2O$** (*атомно-силовая микроскопия*)**.** Как известно, бронза – древнейший из известных людям сплавов меди и олова, обладающий … бронзовым цветом. «Вольфрамовые бронзы» $H_xWO_3$*x$H_2O$ – соединения переменного состава, цвет которых можно легко варьировать в пределах от белого к темно-синему под действием электрического тока (электрохромизм). Фотонный кристалл, полученный из нанодисперсного $WO_3$, обладает переключаемой под действием тока фотонной запрещенной зоной.



**«Улитка на газоне микрошариков». Микросферы и спираль на атомно-гладкой поверхности кремния,** полученная методом фотолитографии (диаметр спиральки – 5 микрон, толщина стенок – около 100 нанометров) *(сканирующая электронная микроскопия)***.** Поверхность кремния покрыта монодисперсными сферическими частицами диоксида кремния. Данная структура получена в результате модельного эксперимента по распределению микрочастиц на поверхности с хиральным рельефом.





119992, Москва, Ленинские горы, ФНМ МГУ
**fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru**
тел. (495)-939-47-29 факс (495)-939-09-98
**goodilin@inorg.chem.msu.ru**

Издание осуществлено при поддержке
национальной программы «Образование»
и Российской Академии Наук