

Анализ механизма формирования фотонных запрещенных зон в гетероструктурах, получаемых при осаждении тонких пленок на поверхность коллоидных пленок

© Е.В. Панфилова, О.М. Медведева, К.Р. Минько

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Фотонно-кристаллические пленки, получаемые в результате самоорганизации коллоидных сферических частиц, служат основой для формирования разнообразных микро- и наноструктур. Перспективы их использования связаны с созданием устройств оптоэлектроники, оптических и полупроводниковых сенсоров и микро-электромеханических систем. Представлен анализ механизма формирования фотонной запрещенной зоны в гетероструктурах, полученных методом вакуумного осаждения функционального материала на поверхность фотонно-кристаллической коллоидной пленки, имеющей структуру опаловой матрицы. Рассмотрены эффекты дифракции Брэгга — Вульфа на образующихся в такой структуре слоях. Показано, что внедрение осаждаемого материала в межсферические пустоты коллоидной пленки может существенно влиять на параметры фотонной запрещенной зоны. Приведен пример анализа фотонной запрещенной слоистой гетероструктуры, сформировавшейся при осаждении никеля на коллоидную пленку диоксида кремния.

Ключевые слова: коллоидная пленка, микросфера, гетероструктура, фотонный кристалл, самоорганизация, вакуумное осаждение, инженерия фотонных запрещенных зон

Введение. Структура фотонного кристалла (ФК) характеризуется периодически изменяющимся коэффициентом преломления. Фотонно-кристаллические гетероструктуры (ФКГ), состоящие из нескольких фотонных кристаллов, могут обладать такими же свойствами, как фотонный кристалл, но с расширенной до радиодиапазона фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ) [1, 2]. На их основе созданы волноводы с малыми потерями, резонаторы с рекордными добротностями, высокоэффективные фильтры, частотные селекторы и поляризационные делители [1].

Фотонно-кристаллические пленки могут быть получены из коллоидных растворов в результате самоорганизации содержащихся в них микросферных частиц [3, 4]. В этом случае ФКГ можно сформировать либо нанесением функционального материала на поверхность коллоидной пленки и его внедрением в ее межсферические пустоты, либо только его внедрением [5, 6]. Эти процессы можно реализовать четырьмя способами: электрохимическим осаждением, химическим осаждением из газовой фазы, жидкофазным методом и вакуумным осаждением [6]. Следует отметить, что последний из способов ранее

использовали лишь для создания гибридных металлодиэлектрических структур [7].

Фотонно-кристаллические гетероструктуры представляют собой комбинацию коллоидного диэлектрического ФК и либо непрерывной профилированной металлической пленки на поверхности или между слоями микросфер [7], либо ансамбля металлических наночастиц [8]. В результате функциональные возможности фотонных кристаллов значительно расширяются за счет дополнительного переноса энергии поверхностными плазмон-поляритонами вдоль границы раздела металл — диэлектрик [9, 10]. Экспериментальные исследования технологических процессов создания гибридных коллоидных ФК [11] показали, что благодаря большому числу управляемых параметров [12], а также возможности выбирать метод реализации процесса осаждения металла вакуумное осаждение стоит применять для внедрения металлов и других материалов в объем коллоидной пленки с целью образования пленочной ФКГ. В результате будет создана композиция фотонно-кристаллических слоев с различной зонной структурой. Многообразие процессов, влияющих на формирование оптических свойств пленочных ФКГ, значительно расширяет функциональность ФК на их основе.

Цель данной работы — проанализировать процессы и эффекты, приводящие к образованию фотонной запрещенной зоны в гетероструктурах, получаемых при вакуумном осаждении функционального материала на коллоидные фотонно-кристаллические пленки.

Структуры и модели. При вакуумном осаждении функционального материала на поверхность коллоидной пленки может происходить как рост пленки на поверхности верхнего слоя коллоидных микросфер, так и внедрение материала в межсферические пустоты. Поскольку процесс внедрения затрудняется либо вследствие недостаточной энергии частиц осаждаемого материала, либо, наоборот, из-за слишком быстрого роста пленки на поверхности и закупоривания пустот или наличия остаточной атмосферы в пустотах. Таким образом, в результате вакуумного осаждения материала на коллоидную пленку могут быть получены четыре варианта планарных и трехмерных ФКГ:

– композитная структура, образующаяся при заполнении функциональным материалом всего объема межсферических пустот (рис. 1, *а*). Выполненные экспериментальные исследования [11] свидетельствовали о том, что осаждаемый материал внедряется в опаловую матрицу на толщину до четырех слоев;

– двухслойная композиция, формирующаяся при осаждении функционального материала исключительно на поверхности коллоидной пленки (рис. 1, *б*). В работе [8] было показано, что если толщина

пленки на гладком образце-свидетеле меньше 80...150 нм, на поверхности коллоидной пленки с диаметром микросфер 280 нм сплошной пленки не формируется. Однако если толщина пленки превышает один диаметр микросфер, рельеф ее поверхности перестает соответствовать рельефу коллоидной пленки, которую можно характеризовать эффективной толщиной (такая толщина определяет разность хода лучей, рассеянных на границе раздела слоев структуры);

– трехслойная композиция, образующаяся в случае, когда функциональный материал заполнил пустоты верхнего слоя или верхних слоев коллоидной пленки и образовал пленку на ее поверхности (рис. 1, в). В такой композиции можно выделить три слоя (коллоидная пленка, переходный слой, в котором межсферические пустоты заполнены функциональным материалом, и пленка этого материала), характеризующихся разными коэффициентами преломления;

– массив наночастиц функционального материала на поверхности коллоидной пленки. Это частный случай варианта двухслойной композиции, наблюдаемый при небольшой толщине образовавшейся пленки (рис. 1, г).

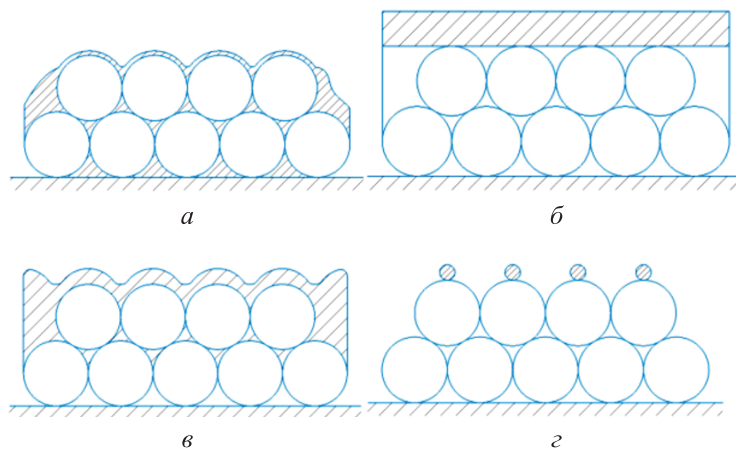


Рис. 1. Типы структур ФКГ и гибридных фотонных кристаллов на основе коллоидных пленок:

a — композитная структура; *б* — двухслойная композиция; *в* — трехслойная композиция; *г* — массив наночастиц осаждаемого материала на поверхности коллоидной пленки

Оптические свойства таких гетеро- и гибридных ФК определяются сочетанием эффектов интерференции в тонких пленках и дифракции Брэгга — Вульфа. Брэгговская дифракция — явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателей с расстоянием между плоскостями в кристалле a при определенных углах падения α и длинах волн λ . В общем случае условие ее возникновения определяется следующим выражением:

$$2an_{\text{эф}}\sin\alpha = N\lambda, \quad (1)$$

где a — расстояние между плоскостями в фотонном кристалле; $n_{\text{эф}}$ — эффективный показатель преломления; α — угол падения световых волн; N — порядок дифракционного максимума; λ — длина волны.

Для фотонно-кристаллической коллоидной пленки расстояние a рассчитывают по формуле

$$a = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{сф}}, \quad (2)$$

где $d_{\text{сф}}$ — диаметр микросфер.

Фотонная запрещенная зона названных выше структур формируется в результате дифракции на решетке, образованной пленками, слоями микросфер коллоидной пленки, композита и переходного слоя. Положение образующихся при этом ФЗЗ зависит от толщины пленок и слоев, а также от их показателей преломления. В общем виде схема дифракции в рассматриваемых металлодиэлектрических структурах представлена на рис. 2.

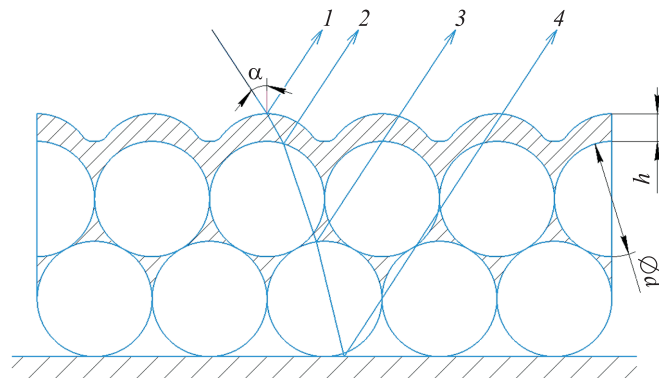


Рис. 2. Схема дифракции в фотонно-кристаллической гетероструктуре:
1–4 — лучи дифракции

Эффективный коэффициент преломления коллоидной пленки $n_{\text{к}}$ определяется с учетом показателей преломления и объемных долей микросфер и воздуха:

$$n_{\text{к}} = \sqrt{n_{\text{сф}}^2 f_{\text{сф}} + n_{\text{в}}^2 f_{\text{в}}}, \quad (3)$$

где $n_{\text{сф}}$ — коэффициент преломления материала микросфер; $f_{\text{сф}} \approx 0,7$ — объемная доля микросфер в упорядоченной в ГЦК-решетку коллоидной пленке; $n_{\text{в}}$ — коэффициент преломления воздуха; $f_{\text{в}} \approx 0,3$ — объемная доля воздуха в такой пленке.

Эффективный коэффициент преломления переходного слоя $n_{\text{п}}$ определяется с учетом коэффициентов преломления и объемных долей микросфер, функционального материала и воздуха:

$$n_{\text{п}} = \sqrt{n_{\text{сф}}^2 f_{\text{сф}} + n_{\text{в}}^2 f_{\text{в}} + n_{\text{ф.м}}^2 f_{\text{ф.м}}}, \quad (4)$$

где $n_{\text{ф.м}}$ — коэффициент преломления функционального материала осаждения; $f_{\text{ф.м}}$ — объемная доля функционального материала в пленке, определяемая степенью заполнения межсферических пустот.

С помощью выражений (1)–(4) можно определить необходимую геометрию ФКГ или проанализировать их спектры. Так, задав функциональный материал и длину волны ФЗЗ, соответствующих интерференции лучей 1 и 2 (см. рис. 2) для двухслойной композиции, можно вычислить толщину сформированной пленки функционального материала $h_{\text{пл}}$:

$$h_{\text{пл}} = \frac{N\lambda}{2\sin\alpha} \frac{1}{n_{\text{ф.м}}}. \quad (5)$$

Задав коэффициенты преломления функционального материала и материала микросфер и длину волны ФЗЗ, соответствующих интерференции лучей 2 и 3 (см. рис. 2) трехслойной структуры, можно определить степень заполнения межсферических пустот, рассчитав объемную долю функционального материала в пустотах $f_{\text{ф.м}}$.

Для случая когда $n_{\text{п}}$ ожидаемо больше $n_{\text{ф.м}}$, можно вычислить $f_{\text{ф.м}}$ по уравнению

$$f_{\text{ф.м}} = \frac{\frac{3}{8} \left(\frac{N\lambda}{d_{\text{сф}} n_{\text{ф.м}} \sin\alpha} \right)^2 - n_{\text{сф}}^2 f_{\text{сф}} - 0,3}{n_{\text{ф.м}}^2}. \quad (6)$$

Когда на поверхности нет сплошной пленки функционального материала, $f_{\text{ф.м}}$ определяется выражением

$$f_{\text{ф.м}} = \frac{\frac{3}{8} \left(\frac{N\lambda}{d_{\text{сф}} \sin\alpha} \right)^2 - n_{\text{сф}}^2 f_{\text{сф}} - 0,3}{n_{\text{ф.м}}^2}. \quad (7)$$

Анализ спектров. Рассмотрим для примера анализ спектра отражения ФКГ, полученной при осаждении никеля на поверхность коллоидной пленки диоксида кремния методом термического испарения в вакууме (рис. 3). Коллоидная пленка, полученная с помощью естественной седиментации, выглядела как типичная пленка синтетического опала с ярко выраженной опалесценцией. В процессе осаждения

пленки никеля использовался гладкий образец-свидетель — ситалловая подложка, на которой была нанесена пленка никеля толщиной 150 нм. Оптические свойства образцов исследовали с помощью акусто-оптического спектрофотометра AOS-4SL. Толщину пленки никеля измеряли на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next.

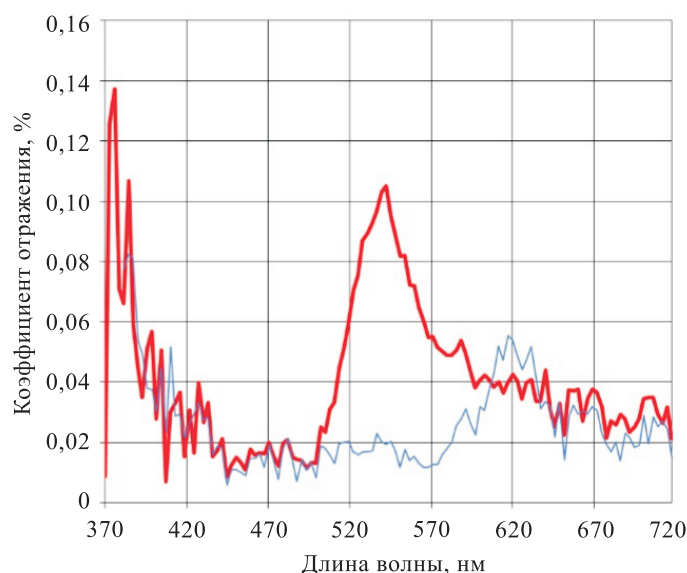


Рис. 3. Исходный спектр отражения коллоидной пленки диоксида кремния (—) и спектр ФЗГ (—), полученной осаждением никеля на эту пленку

После осаждения никеля цвет образца изменился — он приобрел серый оттенок, а опалесценция стала менее яркой. Очевидно, что осаждение никеля привело к возникновению оптических эффектов. Во-первых, ФЗЗ сместилась в сторону инфракрасной части спектра с 510 нм у коллоидной пленки до 617 нм у ФКГ. Во-вторых, ФЗЗ стала более широкой. В-третьих, интенсивность отражения уменьшилась.

По спектру отражения коллоидной пленки диоксида кремния, коэффициент преломления которого равен 1,45, в соответствии с (1) и (3) можно определить диаметр микросфер:

$$d_{\text{сф}} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{N\lambda}{\sin\alpha} \frac{1}{n_{\text{к}}}. \quad (8)$$

При длине волны ФЗЗ $\lambda = 542$ нм, $N = 1$, $n_{\text{к}} = 1,33$, $\alpha \approx 89^\circ$ получаем $d_{\text{сф}} = 250$ нм.

Поскольку осаждение пленки никеля выполнялось методом резистивного термического испарения в вакууме, где энергия осаждающихся частиц (атомов) сравнительно невелика, можно полагать, что заполнение межсферических пустот либо не происходило совсем,

либо имело место только в верхнем слое коллоидной пленки. В первом случае расчетное значение длины волны ФЗЗ пленки никеля толщиной на образце-свидетеле, равной 150 нм, и коэффициентом преломления 1,70 в соответствии с (5) будет равным 510 нм либо меньше, что не соответствует анализируемому спектру. Следовательно, был реализован второй механизм формирования ФКГ.

Если предположить, что структура верхнего слоя представляет собой композит с полностью заполненными пустотами верхнего слоя микросфер без сплошной пленки функционального материала сверху, то в соответствии с (1) и (4) длина волны ФЗЗ такой ФКГ будет равна 624 нм. Расхождение этого значения со спектром, представленным на рис. 3, соответствует неопределенности измерений на рассматриваемых образцах. Следовательно, в верхнем слое коллоидной пленки сформировалась композитная структура (рис. 4). При этом наличие несплошной пленки никеля на ее поверхности не влияет на ФЗЗ гетероструктуры.

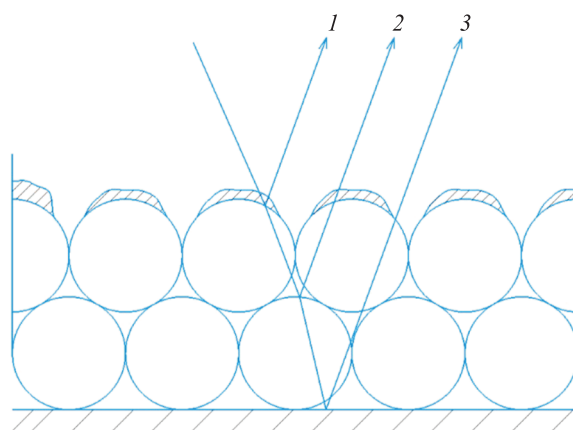


Рис. 4. Схема строения анализируемой ФКГ, соответствующей спектру, приведенному на рис. 3:
1–3 — лучи дифракции

Рассмотренный пример демонстрирует возможности представленных методов формирования ФКГ с точки зрения инженерии ФЗЗ. Очевидно, что если варьировать параметры процесса осаждения функционального материала, можно получать различное строение структур и изменять положение ФЗЗ в широких пределах.

Заключение. При осаждении функционального материала на поверхность коллоидных пленок он может внедряться в пустоты фотонно-кристаллической матрицы. Это позволяет получить различные двух- и трехмерные ФКГ. Инженерия ФЗЗ применительно к таким структурам строится на учете явлений дифракции на их решетке и последующей интерференции рассеянных лучей. Представленные в работе закономерности могут быть использованы для выбора

структуры и расчета геометрии создаваемых ФКГ, а также для анализа свойств полученных при экспериментальных исследованиях образцов. Подобные разработки актуальны для исследования в технологии получения ФКГ с заданными оптическими свойствами, например, для разрабатываемых модуляторов оптического излучения, перестраиваемых фотоприемников и дисплеев нового класса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самойлович М.И., Клещева С.М., Белянин А.Ф., Житковский Б.Д., Цветков М.Ю. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Часть II. *Микросистемная техника*, 2004, № 7, с. 2–11.
- [2] Слепов Н. Фотонные кристаллы. Будущее вычислительной техники и связи. *Электроника: наука, технология, бизнес*, 2000, № 2, с. 32–35.
- [3] Ng W.N., Leung C.H., Lai P.T., Choi H.W. Photonic crystal light-emitting diodes fabricated by microsphere lithography. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 25, art. no. 255302. DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255302
- [4] Панфилова Е.В., Дюбанов В.А. Автоматизация процессов получения коллоидных пленок опала. В кн.: *Advances in Automation. Proceedings of the International Russian Automation Conference, RusAutoCon 2019, September 8–14, 2019, Sochi, Russia*. Radionov A.A., Karandaev A.S., eds. Springer Publ., 2020, pp. 1044–1052.
- [5] Lees R., Cooke M.D., Balocco C., Gallant A. Computer Aided Patterning Design for Self-Assembled Microsphere Lithography (SA-MSL). *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–5.
- [6] Armstrong E., O'Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures—fundamentals and applications from optics to energy storage. *Journal of materials chemistry C*, 2015, vol. 3, no. 24, pp. 6109–6143.
- [7] Romanov S.G., Korovin A.V., Regensburger A., Peschel U. Hybrid colloidal plasmonic–photonic crystals. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 22–23, pp. 2515–2533. DOI: 10.1002/adma.201100460
- [8] Панфилова Е.В., Доброносова А.А. Особенности формирования и свойства тонких пленок и массивов частиц золота, получаемых на поверхности опаловых пленок. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2017, вып. 8 (68). <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-8-1650>
- [9] Dyakov S.A., Fradkin I.M., Gippius N.A., Klompmaker L., Spitzer F., Yalcin E., Akimov I.A., Bayer M., Yavsin D.A., Pavlov S.I., Pevtsov A.B., Verbin S.Y., Tikhodeev S.G. Wide-band enhancement of the transverse magneto-optical Kerr effect in magnetite-based plasmonic crystals. *Physical Review B*, 2019, vol. 100, no. 21, art. no. 214411.
- [10] Vanin A.I., Lukin A.E., Romanov S.G., Solov'ev V.G. Optical properties of metal-dielectric structures based on photon-crystal opal matrices. *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 774–777.
- [11] Galaganova E.N., Sotnikov D.A. Prepare of nanocomposite structures through the magnetron deposition of material on the colloidal silica films and investigation of their properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2020, vol. 781, no. 1, art. no. 012004. DOI: 10.1088/1757-899X/781/1/012004
- [12] Panfilov Y.V., Gurov A.V. Pulsed methods of thin film coatings deposition. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1954, no. 1, art. no. 012035.

Статья поступила в редакцию 18.11.2022

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Панфилова Е.В., Медведева О.М., Минько К.Р. Анализ механизма формирования фотонных запрещенных зон в гетероструктурах, получаемых при осаждении тонких пленок на поверхность коллоидных пленок. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2022, вып. 2. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2022-2-2157>

Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки. Имеет более 120 научных работ. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru

Медведева Олеся Михайловна — студентка бакалавриата кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, самоорганизующиеся структуры. e-mail: medvedevaom@student.bmstu.ru

Минько Константин Романович — студент бакалавриата кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, самоорганизующиеся структуры. e-mail: mkr18t273@student.bmstu.ru

Analysis of the photonic band gap formation mechanism in heterostructures obtained by thin film deposition on the surface of colloidal films

© E.V. Panfilova, O.M. Medvedeva, K.R. Minko

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

Photonic crystal films obtained as a result of self-organization of colloidal spherical particles are the basis for the formation of various micro- and nanostructures. Prospects for their use are associated with the creation of optoelectronic devices, optical and semiconductor sensors, and microelectromechanical systems. The paper presents an analysis of the mechanism of a photonic band gap formation in heterostructures obtained by vacuum deposition of a functional material on the surface of a photonic crystal colloidal film with an opal matrix structure. The effects of Bragg diffraction on the layers formed in such a structure are considered. It is shown that the introduction of the deposited material into the interspherical voids of the colloidal film can significantly affect the parameters of the photonic band gap. An example of an analysis of a photonic forbidden layered heterostructure formed during the deposition of nickel on a colloidal silicon dioxide film is presented.

Keywords: *colloidal film, microsphere, heterostructure, photonic crystal, self-organization, vacuum deposition, photonic band gap engineering*

REFERENCES

- [1] Samoylovich M.I., Kleshcheva S.M., Belyanin A.F., Zhitkovsky B.D., Tsvetkov M.Yu. *Mikrosistemnaya tekhnika — Microsystem technology*, 2004, no. 7, pp. 2–11.
- [2] Slepov N. *Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes — Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, no. 2, pp. 32–35.
- [3] Ng W.N., Leung C.H., Lai P.T., Choi H.W. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 25. DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255302
- [4] Panfilova E.V., Dyubanov V.A. Automation of the processes of obtaining colloidal Opal films. In: *Advances in Automation. Proceedings of the International Russian Automation Conference, RusAutoCon 2019, September 8–14, 2019, Sochi, Russia*. Radionov A.A., Karandaev A.S., eds. Springer Publ., 2020, pp. 1044–1052.
- [5] Lees R., Cooke M.D., Balocco C., Gallant A. *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–5.
- [6] Armstrong E., O'Dwyer C. *Journal of materials chemistry C*, 2015, vol. 3, no. 24, pp. 6109–6143.
- [7] Romanov S.G., Korovin A.V., Regensburger A., Peschel U. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 22–23, pp. 2515–2533. DOI:10.1002/adma.201100460
- [8] Panfilova E.V., Dobronosova A.A. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2017, iss. 8 (68). <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-8-1650>
- [9] Dyakov S.A., Fradkin I.M., Gippius N.A., Klomp maker L., Spitzer F., Yalcin E., Akimov I.A., Bayer M., Yavsin D.A., Pavlov S.I., Pevtsov A.B., Verbin S.Y., Tikhodeev S.G. *Physical Review B*, 2019, vol. 100, no. 21, p. 214411.
- [10] Vanin A.I., Lukin A.E., Romanov S.G., Solovyev V.G. *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 774–777.

- [11] Galaganova E.N., Sotnikov D.A. Prepare of nanocomposite structures through the magnetron deposition of material on the colloidal silica films and investigation of their properties. *Proceedings of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2020, vol. 781, no. 1, p. 012004.
DOI: 10.1088/1757-899X/781/1/012004
- [12] Panfilov Y.V., Gurov A.V. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1954, no. 1, p. 012035.

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electronic Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University; author of over 120 research publications. Research interests: nanotechnology, colloidal nanostructures, thin films. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru

Medvedeva O.M., student, Department of Electronic Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanotechnology, self-organizing structures. e-mail: medvedevaom@student.bmstu.ru

Minko K.R., student, Department of Electronic Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: energy storage devices, solar panels, colloidal nanostructures. e-mail: mkr18t273@student.bmstu.ru