

«Опалоподобные структуры»

Сборник трудов
Всероссийской молодежной конференции

23 – 25 мая 2012 года

Санкт-Петербург
2012

ББК В334.2, Г512
М43

К. ф.-м. наук Наталья Анатольевна Григорьева
Физический факультет
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, 198504, Россия

В настоящем сборнике представлены работы посвященные исследованию опалоподобных структур. Вопросы синтеза, структурных, оптических, транспортных и магнитных свойств изучены и изложены широким кругом авторов, представляющих, пожалуй, все научные группы России, занимающиеся данной тематикой.

Опалоподобные структуры: сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры» / под ред. Н.А. Григорьевой – Санкт-Петербург, издательство «Соло», 2012. – 200стр., с иллюстрациями

ISBN

Организаторы

- Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова НИЦ КИ.
- Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра Нейтронной и синхротронной физики

Цель

Предоставить удобную площадку для обмена мнениями и научными достижениями, а также, консолидировать усилия научного сообщества России в области технологии синтеза и исследования структурных и физических свойств опалоподобных структур.

Место проведения

Выставочный конференц-центр Санкт-Петербургского агентства прямых инвестиций Комитета по инвестициям и стратегическим проектам при правительстве Санкт-Петербурга: Санкт-Петербург, Площадь Островского, дом 11

При финансовой и информационной поддержке

- Министерства образования и науки Российской Федерации
- Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»
- Нанотехнологического общества России
- Журнала «Физика твердого тела»
- Журнала «Санкт-Петербургский университет»

Программный комитет

Председатель:

Григорьев Сергей Валентинович

д. ф.-м. н., ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ КИ

Сопредседатель:

Третьяков Юрий Дмитриевич

д. х. н., профессор, академик РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова

Голубев Валерий Григорьевич

д. ф.-м. н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Григорьева Наталья Анатольевна

к. ф.-м. н., СПбГУ

Захидов Анвар Абдулахадович

к. ф.-м. н., Университет Техаса, Даллас, США

Лимонов Михаил Феликсович

д. ф.-м. н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Плеханов Александр Иванович

д. ф.-м. н., ИАиЭ СО РАН

Организационный комитет

Председатель:

Григорьева Наталья Анатольевна, к. ф.-м. н., СПбГУ,

тел./факс +7(812) 4284588, natali@lns.pnpi.spb.ru)

Лукашин Алексей Викторович, к. х. н., МГУ им. М.В. Ломоносова

Напольский Кирилл Сергеевич, к. х. н., МГУ им. М.В. Ломоносова

Дядькин Вадим Александрович, к. ф.-м. н. ПИЯФ им. Б.П. Константинова
НИЦ КИ

Чумаков Андрей Петрович, ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ КИ

Воронина Ксения Владимировна, ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ КИ

Мистонов Александр Андреевич, СПбГУ

Программа Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры»

Среда, 23 мая 2012 года		
Сессия 1. СИНТЕЗ ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР		
08.00 – 10.00	Регистрация участников	
10.00 – 10.05	Открытие конференции	
10.05 – 10.45	Меньшикова Анастасия Юрьевна, ИВС РАН	Синтез опалоподобных структур на основе монодисперсных люминофорсодержащих полимерных частиц.
10.45 – 11.25	Масалов Владимир Михайлович, ИФТТ РАН	Кинетика синтеза, механизм формирования и внутренняя структура коллоидных частиц диоксида кремния.
11.25 – 11.35	Воронина Ксения Владимировна, ПИЯФ НИЦ КИ	Определение внутренней структуры коллоидных частиц диоксида кремния методами малоуглового рассеяния
11.35 – 12.00	Чай - кофе	
12.00 – 12.40	Ивичева Светлана Николаевна, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова	Наночастицы металлов подгруппы железа в $3d$ -композитах на основе опаловых матриц.
12.40 – 13.05	Шевченко Наталья Николаевна, ИВС РАН	Синтез трехмерно-упорядоченных структур на основе наночастиц-модификаторов и полимерных субмикронных частиц.
13.05 – 13.30	Совык Дмитрий Николаевич, ИОФ РАН	Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала.
13.30 – 14.30	Обед	

Сессия 2. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР		
14.30 – 15.20	Емельченко Геннадий Анатольевич, ИФТТ РАН	Периодические углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала.
15.20 – 16.10	Елисеев Андрей Анатольевич, МГУ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на структурах с субмикронной периодичностью.
16.10 – 16.35	Чай - кофе	
16.35 – 17.25	Снигирева Ирина, ESRF (Франция)	Высокоразрешающий рентгеновский микроскоп для изучения структуры мезоскопических фотонных кристаллов.
17.25 – 17.55	Самусев Антон Кириллович, ФТИ РАН	Исследование фотонных стоп-зон в двойникованных опалах методом малоугловой рентгеновской дифракции.
17.55 – 18.15	Арефьев Михаил Игоревич, СПбГУ	Порядок и беспорядок при синтезе коллоидных кристаллов.
18.15 – 21.00	Фуршет	
Четверг, 24 мая 2012 года		
Сессия 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР		
09.00 – 09.40	Лимонов Михаил Феликсович, ФТИ РАН	От фотонных кристаллов к фотонным стеклам и стеклам Леви.
09.40 – 10.30	Романов Сергей Геннадьевич, ФТИ РАН	Гетерогенные гибридные плазмонно-фотонные кристаллы.
10.30 – 10.50	Грунин Андрей Анатольевич, МГУ	Плазмонные и магнитоплазмонные эффекты в никелевых инвертированных опалах.
10.50 – 11.25	Чай - кофе	

11.25 – 12.05	Рыбин Михаил Валерьевич, ФТИ РАН	Резонанс Фано в фотонных кристаллах.
12.05-12.45	Самусев Кирилл Борисович, ФТИ РАН	Оптическая дифракция на синтетических опалах.
12.45-13.05	Синев Иван Сергеевич, ФТИ РАН	Переход от режима 2D к режиму 3D дифракции в опаловых пленках.
13.05 – 13.25	Шишкин Иван Иванович, ФТИ РАН	Многоволновая брэгговская дифракция на плоскостях семейства {111} синтетических опалов.
13.30 – 14.30	Обед	
14.30 – 15.20	Селькин Александр Викторович, ФТИ РАН	Резонансное диффузное рассеяние и многоволновая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах.
15.20 – 15.40	Федотов Владимир Григорьевич, СПбГУ	Формирование спектров отражения и пропускания света фотонными кристаллами с симметрией решётки опала: роль поверхностей и границ раздела.
15.40 – 16.00	Уклеев Тимофей Алексеевич, ФТИ РАН	Поляризационное смешивание электромагнитных мод в опалоподобных фотонных кристаллах.
16.00 – 16.25	Чай - кофе	
16.25 – 17.15	Чернега Николай Владимирович, ФИАН	Нелинейно-оптические свойства синтетических опаловых матриц.
17.15 – 17.35	Яковлев Сергей Александрович, ФТИ РАН	Управление оптическим откликом пленочных гибридных структур опал/халькогенидный стеклообразный полупроводник.
17.35 – 18.05	Долганов Павел Владимирович, ИФТТ РАН	Жидкокристаллические фотонные кристаллы: оптические свойства и их связь с опалоподобными кристаллами.

Пятница, 25 мая 2012 года		
Сессия 4. КОРРЕЛЯЦИЯ ФОТОННЫХ И ДРУГИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВА ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР		
09.00 – 09.50	Трофимова Екатерина Юрьевна, ФТИ РАН	Монодисперсные мезопористые сферы кремнезема: синтез, функционализация, применение в биомедицине и получение фотонных кристаллов с иерархической структурой пор.
09.50 – 10.40	Григорьев Сергей Валентинович, ПИЯФ НИЦ КИ	Методы малоугловой дифракции нейтронов и синхротронного излучения для исследования структуры опалоподобных структур.
10.40 – 11.05	Чай - кофе	
11.05 – 11.35	Мистонов Александр Андреевич, СПбГУ	Процессы перемангничивания в инвертированных опалоподобных структурах на основе никеля и кобальт.
11.35 – 12.25	Сташкевич Андрей, Université Paris 13, Institut Galilée, LSPM	Microwave Properties of Ni-based Inverted Ferromagnetic Opals.
12.25 – 13.30	Обед	
13.30 – 18.00	Автобусная экскурсия ГМЗ «Царское Село»	
18.00 – 22.00	Ужин по случаю окончания конференции	
Сессия 5. СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ		
Стендовая сессия проводится	Васильева Ниеле Станиславовна Петрозаводский государственный университет	Анализ моделей упаковки ультрадисперсных частиц кремнезема и ксерогелей на основе жидкого стекла, легированного кобальтом.

23 и 24 мая. Обсуждение возможно в течение всего времени работы конференции.	Романенко Константин Олегович, СПбГУ, Физический факультет	Динамическая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах: приближение одномерной пространственно периодической среды.
	Еуров Даниил Александрович, ФТИ им. А.Ф. Иоффе	Получение коллоидных пленок различной степени структурной упорядоченности из монодисперсных сферических частиц SiO ₂ .
	Верещагина Наталья Юрьевна, РХТУ им. Д.И. Менделеева	Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и композитов на основе данных частиц в фоторезисте.
	Мартынова Наталья Александровна, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова	Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов.
	Чумакова Александра Владимировна, ПИЯФ НИЦ КИ	Малоугловая рентгеновская дифракция инвертированных опалоподобных пленок никеля различной толщины.
	Чумакова Александра Владимировна, ПИЯФ НИЦ КИ	Рентгеновская дифракция в режиме скользящей геометрии как метод наблюдения процесса роста пленок опалоподобных кристаллов.
	Гордеева Корнелия Сергеевна, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова	Синтез и исследование инвертированных опалов на основе Ge.

Вместо введения

Повторить природный синтез опалов – задача, которую ученые и технологи начали решать в середине прошлого столетия.

Достоверно не известно, какие условия в земной коре содействуют образованию опала, а в каких образуется кристаллический кварц или аморфный кремнезем. Изначально было очевидно, что условия для формирования большого числа шариков кремнезема одинакового диаметра и их правильная плотнейшая упаковка, весьма редки в природе.

Можно предположить, что гель кремниевой кислоты отлагался в полости материнской породы. Раствор чистого кремнезема должен был оставаться в полостях внутри породы, а испарение воды происходило медленно, в течение нескольких тысяч лет. Такое предположение подтверждают исследования месторождения природных опалов – Андемук, которое находится в Южной Австралии. Там опал залегает в слоях на глубине от 10 до 40 м. Выше этих слоев лежат кремнеземсодержащие породы, которые служат источником кремния. Снизу расположены бентонитовые глины в качестве водонепроницаемой подстилки, препятствующей проникновению кремнеземсодержащего раствора и воды в нижележащие горизонты. Опал отлагался в полостях между валунами по мере очень медленного испарения воды из раствора кремнезема в сухую атмосферу пустыни. Далее шарики кремнезема плотно упаковывались под небольшим давлением верхней породы.

Впервые синтетический опал было получен и запатентован в 1964 году. В 1972 году в США начали его производство, включая и чёрную разновидность. С 1974 года фирма П. Жильсона начинает коммерческий выпуск синтетического арлекин-опала, чёрного опала, а затем мексиканского опала, в которых воспроизводятся все особенности природных аналогов. В 1979 году синтетический опал был получен в Новосибирске в институте геологии и геофизики СО АН СССР, затем в Ленинграде в объединении «Русские

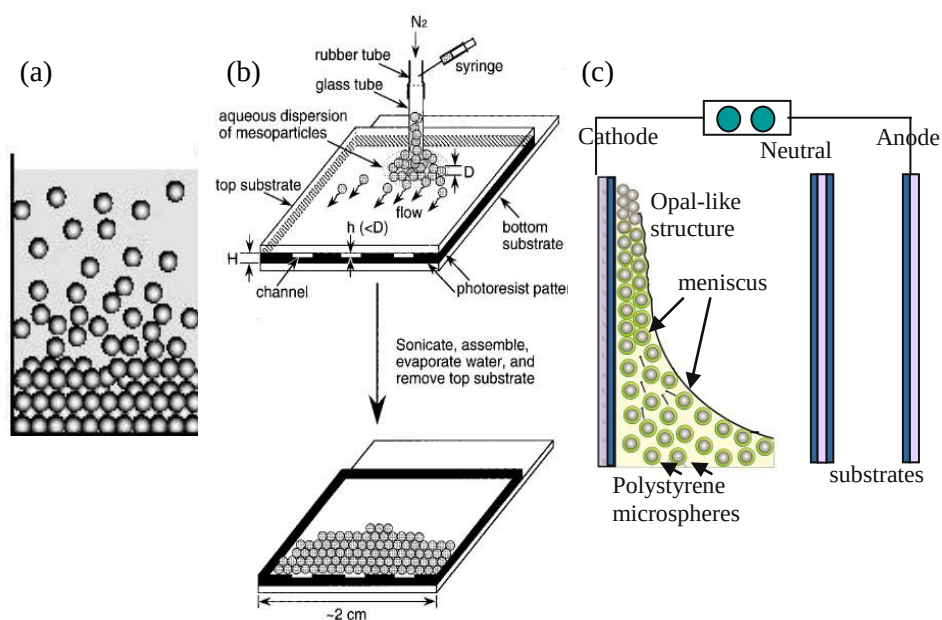
самоцветы», а в конце 80-х годов. И в институте синтеза минерального сырья в Александрове, Владимирская область. С 1980 года синтетический опал производится в Японии фирмой Киосера (Kyoto Ceramic Co.), в том числе синтетический огненный опал, а несколько позже и в Австралии — синтетический белый опал. С 1994 года его начали производить в Китае.

В 21 веке задача получения и исследования опалов и опалоподобных структур значительно расширилась. Теперь интересно не только выяснить структуру опала, но и синтезировать такие его модификации, которые нашли бы широкое применение в медицине, энергетике, экологии, вычислительных и стелс-технологиях.

Публикуется по материалам: <http://www.webois.org.ua/jewellery/stones/sintetica6.htm>

Сессия 1.

СИНТЕЗ ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР



Синтез опалоподобных структур на основе монодисперсных люминофор- содержащих полимерных частиц

А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко, Т.Г. Евсеева, Г.А. Панкова, Б.М. Шабсельс, Д.И. Шевалдышева, А.В. Вениаминов, В.В. Захаров*, Т.А. Уклеев**,
А.В. Селькин***

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский Государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asya@hq.macro.ru

Трехмерно-упорядоченные структуры сформированы на основе монодисперсных полимерных частиц, модифицированных как органическим люминофором (метакрилоксиэтилтиокарбамоил Родамин Б) или неорганическими люминофорами – квантовыми точками различной природы. Показано влияние методов синтеза люминофор-содержащих частиц на спектры отражения, люминесценции и степень совершенства образуемых ими структур.

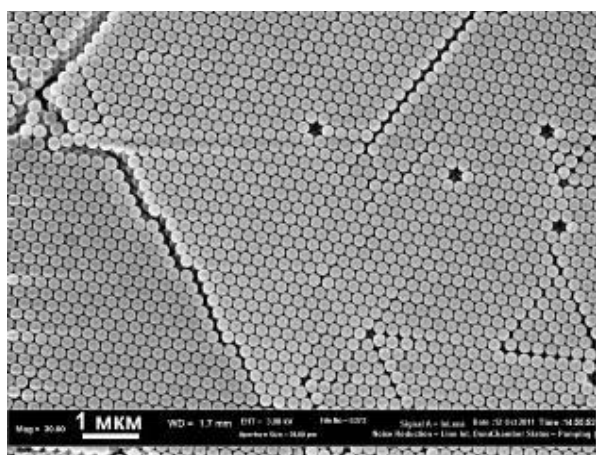
PACS: 78.40.Me, 81.16.Dn

Трехмерно-упорядоченные структурированные пленки, сформированные путем самосборки монодисперсных полимерных, неорганических или композитных частиц, представляют собой относительно новый класс материалов, уникальные свойства которых можно варьировать в широких пределах [1-3].

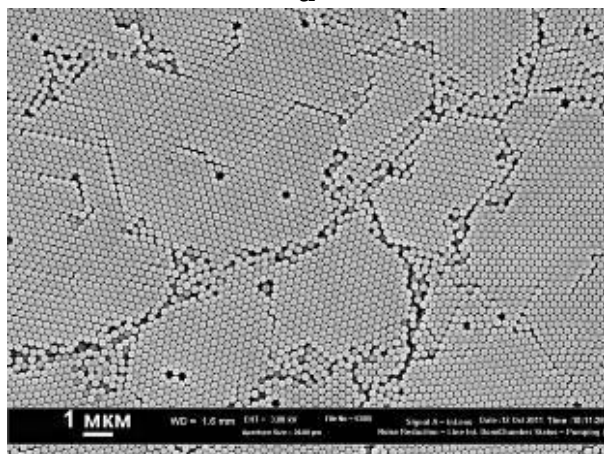
Обширные возможности для регулировки оптических свойств трехмерно-упорядоченных пленок предоставляет встраивание в их структуру люминофоров, способных излучать свет в видимом диапазоне. Путем варьирования диаметра образующих пленку частиц, природы люминофора и условий проведения модификации можно добиться перекрывания полосы излучения и фотонно-запрещенной зоны, что позволяет ожидать появления новых оптических эффектов.

С целью синтеза полимерных частиц, содержащих люминофоры органической или неорганической природы, могут быть применены методы эмульсионной полимеризации [4,5]. Так, методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола (Ст) с метакриловой кислотой (МАО)

и метакрилоксиэтилтиокарбамоил Родамином Б (RB) получены частицы, в которых люминофор равномерно распределен по всему объему [5]. При этом количество RB, вошедшего в состав частиц, не превышало 36% от его загрузки в реакционную систему. Применение метода затравочной сополимеризации с введением RB на второй стадии синтеза и фиксированием его звеньев в оболочке частиц сшивающим агентом, диметакрилатом этиленгликоля (DMEG), позволило ввести в поверхностный слой частиц до 97% RB от его загрузки.



a



b

Fig. 1. SEM of of thin films based on P(St-MAA) (a) or P(St-DMEG) (b) particles.

Из полученных частиц были сформированы тонкопленочные трехмерно упорядоченные структуры, что подтверждено электронной микроскопией и спектрами брегговского отражения (рис. 1, 2). Большая степень упорядочения наблюдалась для структур, которые были сформированы путем самосборки частиц, полученных одностадийным методом (рис. 1a). Люминофор-содержащие частицы P(St-DMEG) типа ядро-оболочка были способны к формированию упорядоченных доменов размером 4×4 мкм, однако в соседних доменах ориентация граней кристаллической структуры, образованной частицами, была различна (рис. 1b). Спектры

брегговского отражения и положение полосы люминесценции тонких

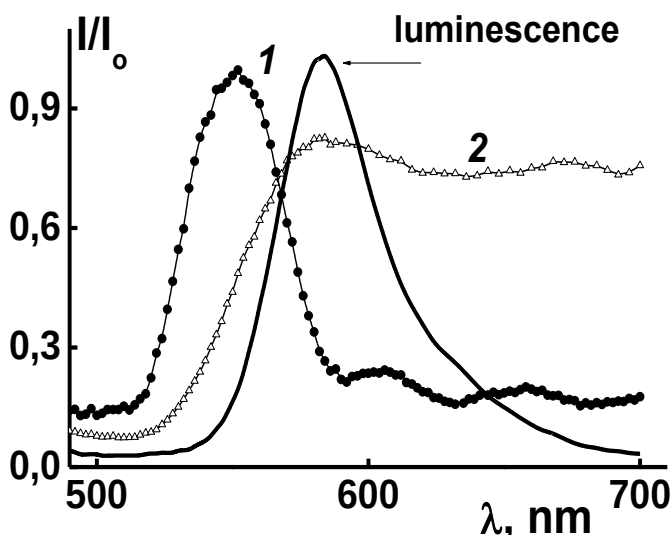


Fig. 2. Bragg reflection spectra of thin films based on P(St-MAA) (1) or P(St-DMEG) (2) particles and RB luminescence band of the film based on P(St-MAA) particles.

пленок на основе полученных частиц представлены на рис. 2.

Фотонно-кристаллические свойства пленки из частиц P(St-DMEG) менее выражены (рис. 2, кривая 2) в соответствии с меньшей степенью ее упорядочения, что может быть обусловлено формированием при затравочной полимеризации в присутствии DMEG частиц

с неоднородным поверхностным слоем [5]. Шероховатость сшитой поверхности частиц также вызывает дополнительное рассеяние света, приводящее к снижению фотонно-кристаллических эффектов. Перекрывание полосы люминесценции RB с фотонно-запрещенной зоной пленки на основе частиц P(St-MAA) открывает перспективу дальнейшего исследования взаимодействия света с трехмерной упорядоченной структурой этого образца [6].

Формирование трехмерно-упорядоченных структур, содержащих равномерно расположенные квантовые точки (QD), перспективно для реализации эффекта «суперлюминесценции», проявляющегося в увеличении ее интенсивности в несколько раз. С целью создания таких структур были апробированы методы синтеза частиц на основе сополимера стирола с N-винилформамидом (NVF) в присутствии гидрофобных QD CdSe/ZnS (3.6 nm), стабилизированных триоктилфосфин оксидом. Кроме того, были исследованы методы поверхностной модификации моодисперсных функциональных частиц P(St-NVF) гидрофильными QD CdTe (3.6 nm), стабилизированными тиогликолевой кислотой.

В результате электростатического взаимодействия положительно-заряженных полимерных частиц P(St-NVF) диаметром 1500 нм и отрицательно-заряженных гидрофильных QD CdTe были получены гибридные частицы с различным содержанием QD. В условиях, когда на 1 полимерную частицу приходится около 30 QD CdTe, квантовые выходы люминесценции QD в пленочных структурах на основе гибридных частиц и в водной среде совпадают (20%), что свидетельствует о равномерной локализации QD на поверхности полимерных частиц.

С целью синтеза полимерных наночастиц P(St-NVF) в присутствии гидрофобных QD CdSe/ZnS был исследован метод сополимеризации St с NVF в присутствии катионного эмульгатора цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ). При этом применение ультразвуковой установки ИЛ100-6 с мощностью 630 Вт для предварительного диспергирования QD в смеси сомономеров позволило синтезировать частицы, которые обеспечивают более чем 5-кратное увеличение

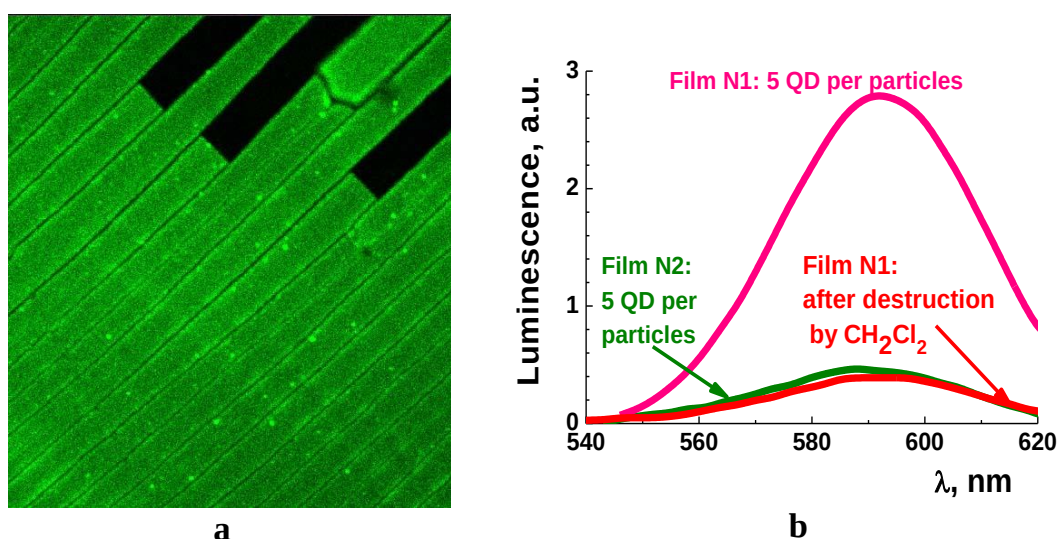


Fig. 3. Combined image of thin film (N1) based on P(St-NVF) nanoparticles modified QD CdSe/ZnS (a) and spectra of thin films luminescence (b).

интенсивности люминесценции пленок на их основе по сравнению с частицами, полученным при диспергировании QD с помощью с УЗ-бани (рис. 3). Кроме того, интенсивность люминесценции пленки снижается также более чем в 5 раз после разрушения ее структуры путем растворения частиц в CH₂Cl₂ с последующим высушиванием (рис. 3).

Синтез гибридных субмикронных полимерных частиц P(St-NVF) проводили методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации. Все полученные частицы характеризуются узким распределением по размерам ($PDI \leq 0.05$), что позволило сформировать на их основе трехмерно-упорядоченные структуры. Прослежено влияние условий синтеза (температуры, соотношения сомономеров, содержания QD в реакционной смеси) на интенсивность люминесценции пленок на основе полученных частиц.

Таким образом, показана принципиальная возможность применения методов эмульсионной полимеризации для синтеза гибридных полимерных монодисперсных частиц, содержащих в объеме или поверхностном слое квантовые точки или органические люминофоры. Монодисперсность таких частиц обеспечивает формирование трехмерно-упорядоченной структуры с равномерным пространственным распределением люминофора.

Список литературы

1. В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине. Российские нанотехнологии **1**(1-2), 160(2007).
2. А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко, И.В. Бугаков, А.В. Якиманский, А.В. Селькин. ФТТ **53**(6), 1091(2011).
3. П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Громов, С.П. Молчанов, Н.А. Чернышов, И.С. Баталов, С.К. Сазонов, Н.Н. Шевченко, А.Ю. Меньшикова, М.В. Алфимов Российские нанотехнологии **6**(9-10), 72(2011).
4. A. Menshikova, T. Evseeva, N. Shevchenko, B. Shabsels, A. Yakimansky, S. Ivanchev Macromol. Symp. **281**(1) 61(2009).
5. Н.Н. Шевченко, Б.М. Шабсельс, А.Ю. Меньшикова, Г.А. Панкова, Р.Ю. Смыслов, Н.Н. Сапрыкина, А.В. Селькин, Т.А. Уклеев. Российские нанотехнологии **7**(3-4), 105(2012).
6. V.G. Fedotov, A.V. Sel'kin, T.A. Ukleev, A.Yu. Menshikova, N.N. Shevchenko Phys. Status Solidi B **248**(9) 2175(2011).

Кинетика синтеза, механизм формирования и внутренняя структура коллоидных частиц диоксида кремния

В.М. Масалов

Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия

E-mail: masalov@issp.ac.ru

В работе представлены данные исследований кинетики гетерогенного гидролиза ТЭОС с использованием L-Аргинина в качестве щелочного катализатора, и влияния параметров химической реакции на размер и однородность получаемых монодисперсных частиц SiO_2 . Рассчитаны величины энергии активации процесса в зависимости от концентрации L-Аргинина в системе. Проведены исследования плотности опаловых матриц сложенных частицами диоксида кремния в интервале 70 – 2200 nm. Предложены модель структуры и механизм формирования нано- и микрочастиц SiO_2 и при многоступенчатом методе синтеза.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (программа № 21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»).

PACS: 81.16.Be, 81.16.-с, 62.25.Mn, 61.46.

1. Введение

Разработка новых методов синтеза нано- и микрочастиц SiO_2 , и исследование их внутренней структуры на сегодняшний день остаются актуальными задачами [1,2]. Это связано с широкими перспективами применения нано- и микрочастиц диоксида кремния в различных областях техники, включающих информационные и коммуникационные технологии, медицину и биологию.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

2.1. Кинетика синтеза частиц диоксида кремния.

Процесс гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) включает в себя две основные стадии: гидролиз ТЭОС до образования кремниевой кислоты с последующей поликонденсацией её мономеров до диоксида кремния. Особенностью гетерогенного гидролиза ТЭОС с использованием L-Аргинина в качестве

щелочного катализатора является существенное влияние на скорость реакции поверхности раздела двух несмешивающихся фаз (ТЭОС и воды). В работе была исследована зависимость скорости химической реакции гидролиза ТЭОС от гидродинамики реакционной смеси, температуры ($10\div 95^\circ\text{C}$) проведения реакции и концентрация катализатора ($6\div 150\text{ mM}$). L-аргинин является межфазным катализатором, который ускоряет реакцию гидролиза за счёт увеличения концентрации гидроксил-ионов в водной части системы и участвует в переносе реагентов/продуктов реакции между фазами. Гетерогенный гидролиз ТЭОС, катализируемый L-аргонином, представляет собой химический процесс, аналогичный суммарной реакции нулевого порядка (рис.1).

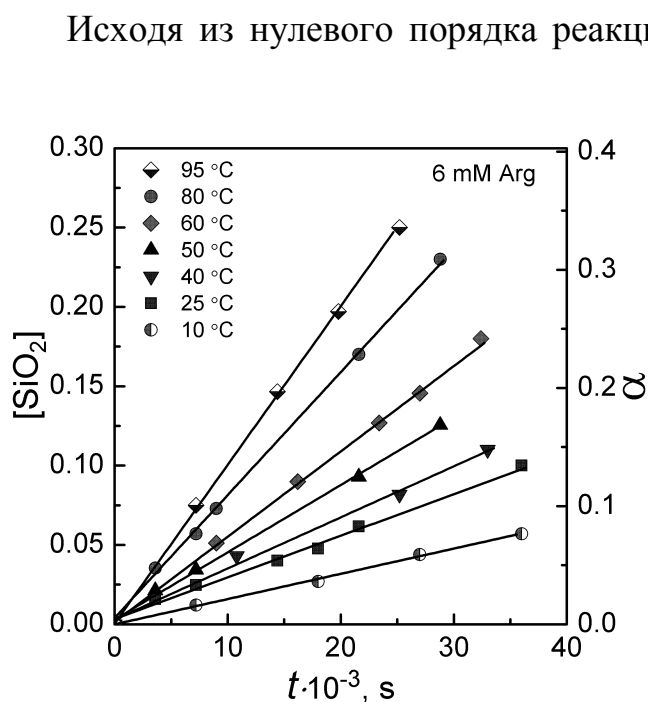


Рис.1. Кинетические прямые реакции гетерогенного гидролиза ТЭОС в присутствии L-аргинина в качестве катализатора.

Исходя из нулевого порядка реакции, зависимости скорости реакции от температуры и величины поверхности раздела фаз, а также слабого влияния гидродинамики системы на скорость реакции, можно сделать вывод о том, что процесс протекает в кинетической области. Разбавление ТЭОС растворителями (циклогексан) приводит к экспоненциальному снижению скорости процесса гидролиза.

Увеличение интенсивности перемешивания раствора приводит к уменьшению размеров получаемых частиц и

повышению их однородности. Это связано с увеличением скорости реакции за счёт увеличения поверхности раздела реагирующих фаз. Повышение температуры реакции ведёт к увеличению размеров частиц диоксида кремния в отличие от гомогенного гидролиза, катализируемого NH_4OH . Это связано с

увеличением числа зародышей, образующихся в индукционный период при понижении температуры реакции. Диаметр первичных частиц зависит от температуры синтеза и составляет величину $2\div 15\text{nm}$.

Энергия активации процесса зависит от концентрации катализатора L-аргинина и в диапазоне его концентраций 6-150 mM изменяется в диапазоне $13,8\div 21,4\text{ kJ/mol}$. Эмпирическое уравнение для расчёта энергии активации в указанном диапазоне концентраций L-аргинина : $E_a = 21,8-52,4 [\text{Arg}]$.

2.2. Внутренняя структура и механизм формирования коллоидных частиц диоксида кремния.

В результате исследований пористости опаловых матриц, сложенных сферическими частицами диоксида кремния различного диаметра (от 70 до 2200 nm) установлено, что плотность частиц диоксида кремния, полученных методом многоступенчатого выращивания, зависит от их диаметра и

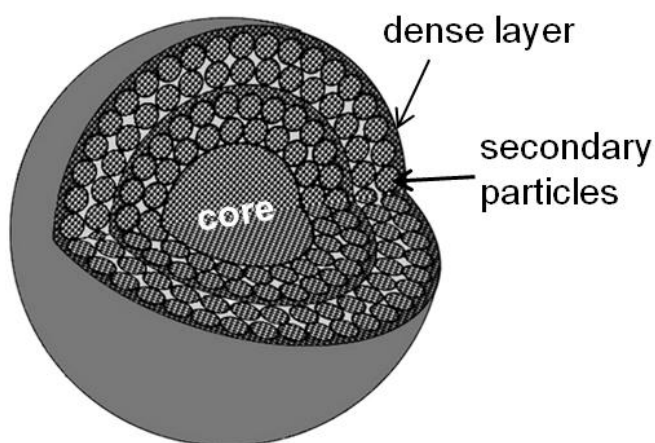


Рис. 2. Схема внутреннего строения коллоидной частицы диоксида кремния.

закономерно снижается с его ростом. На кривой зависимости плотности от диаметра обнаружены три различных участка. Для диаметров частиц в интервале 70 – 370 nm их плотность слабо меняется и составляет в среднем величину $1,58\text{ g/cm}^3$. В интервале диаметров 370 – 1200 nm плотность частиц

плавно снижается почти по экспоненте до значения $1,42\text{ g/cm}^3$. На третьем участке (диаметры частиц больше 1200 nm) плотность частиц слабо меняется, приближаясь к асимптоте $1,43\text{ g/cm}^3$. Сигмоидальная логистическая функция, описывающая экспериментальные данные, в точке перегиба S-образной кривой определяет размер ядра частицы, который составляет около 370 nm, что согласуется с теоретическими предсказаниями.

Ступенчатое добавление ТЭОС в раствор в процессе синтеза коллоидных частиц диоксида кремния приводит к формированию частицы в форме сферических концентрических оболочек (оболочечная модель частиц диоксида кремния показана на рис.2.).

На начальном этапе синтеза частиц в результате гидролиза ТЭОС образуются мономеры кремниевой кислоты с последующей их полимеризацией и формированием зародышей диаметром $1 \div 2$ nm, которые, в зависимости от условий синтеза, могут дорасти до размеров около $10 \div 15$ nm за счёт присоединения к ним мономеров кремниевой кислоты (рис.3.). Так формируются первичные наночастицы SiO_2 . При достижении критического размера (характерного для конкретных условий синтеза) первичные частицы начинают агрегировать, формируя частицу большего размера. Добавление новой порции ТЭОС продолжает формирование первичных частиц, которые присоединяются к частицам, образовавшимся на предыдущей стадии роста. Таким образом, каждая ступень (цикл) роста образует оболочку, состоящую из частиц меньшего размера. Толщина оболочки определяется массой используемого ТЭОС введённого в систему на ступени роста.

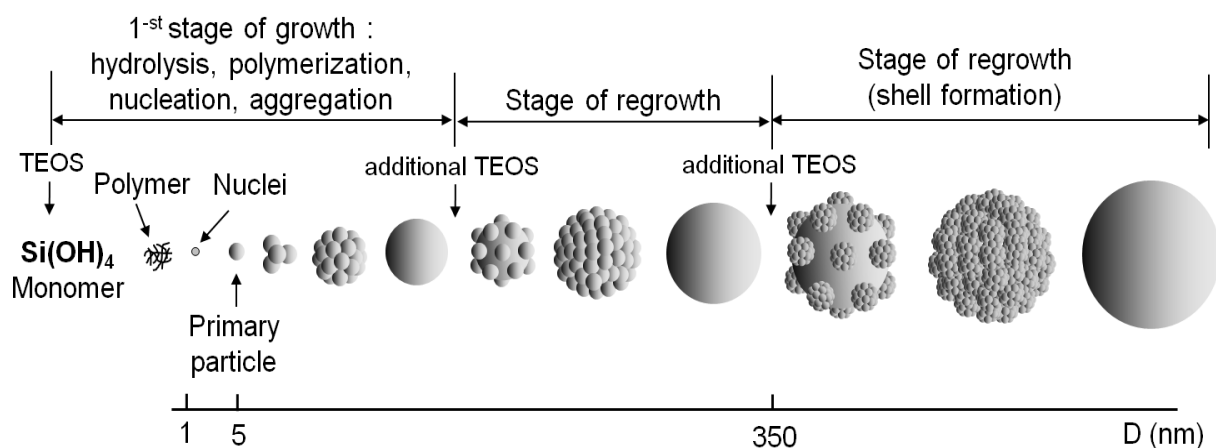


Рис.3. Схема формирования микрочастиц коллоидных частиц SiO_2 .

По достижении частицами диаметра около 350 nm дальнейший их рост осуществляется за счёт присоединения к исходной частице вторичных частиц диаметром $30 \div 40$ nm. В результате происходит изменение пористой структуры

частиц от центра к периферии. Центральное часть частиц представляет собой более плотное ядро с одноуровневой системой пор, а оболочки имеют менее плотную двухуровневую систему пор. Каждая оболочка вторичных частиц заканчивается плотным тонким слоем первичных частиц SiO_2 и низкомолекулярных кремнезёма (мономеров, димеров и т.п.). Этот слой сглаживает поверхность оболочки и поверхность частицы в конце каждого цикла становится «гладкой» с шероховатостью в несколько нанометров.

Построенная модель структуры шара в форме ядра и сферических концентрических оболочек была подтверждена исследованием механизма формирования оболочки «больших» сферических частиц SiO_2 в ходе их многоступенчатого выращивания методом прерванного роста частиц и прямым наблюдением внутренней структуры при помощи электронной микроскопии высокого разрешения.

Список литературы

- [1] Yokoi T., Sakamoto Y., Terasaki O., Kubota Y., Okubo T., Tatsumi T. J. Am. Chem. Soc. **128**, 13664 (2006)
- [2] Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A., Emelchenko, G.A. Nanotechnology **22**, 275718 (2011)

Определение внутренней структуры коллоидных частиц диоксида кремния методом малоуглового рассеяния

*К.В.Воронина¹, Н.А. Григорьева², М.В.Арефьев², А.А. Мистонов², Г.П. Копица¹,
Григорьев С.В.¹*

¹Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

²Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: voroninakv@lns.pnpi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) и синхротронного излучения (SAXS) исследована внутренняя структура частиц диоксида кремния, синтезированных мультистадийным методом Штобера. Показано, что данная структура является многоуровневой, что подтверждает предложенную ранее, иерархическую модель формирования структуры SiO₂-частиц. Анализ полученных данных позволил оценить размеры как вторичных (70-90 нм), так и образующих их первичных частиц (7-10 нм), а также морфологию их поверхностей. Пространственное расположение системы первичных частиц характеризуется моделью ближнего порядка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-02-00634), программы «Дмитрий Менделеев» и программой фундаментальных исследований «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» Президиума РАН № 21. Авторы выражают благодарность доктору В.Х.Бауману (Дельфт, Голландия) за проявленный интерес и полезные дискуссии.

Введение

В настоящее время частицы диоксида кремния активно используются в разных областях, таких как информационные и коммуникационные технологии, медицина и биология, охрана окружающей среды [1-3]. Субмикронные и нанометровые сферические частицы аморфного диоксида кремния получают золь-гель методом, данный метод ещё называют мультистадийным методом Штобера-Финка-Бона [4,5]. В этих работах было предложено, что крупные сферические частицы диоксида кремния (с диаметром около 1 мкм) представляют собой третичные образования и состоят из более мелких сферических частиц (вторичные образования). В свою очередь вторичные частицы состоят из ещё более мелких сферических первичных частиц с диаметром около 5-10 нм. В результате, образующиеся сферические частицы

аморфного диоксида кремния обладают сложной внутренней структурой фрактального типа [6].

В работе [5] были проведены комплексные экспериментальные исследования структуры SiO_2 - частиц, формирующих опаловую матрицу, определена их плотность и пористость в зависимости от размера, изучен механизм формирования частиц в процессе многоступенчатой реакции гидролиза тетраэтилоксисилана в присутствии аммиака. Предложена модель, описывающая структуру микрочастиц SiO_2 при многоступенчатом методе синтеза в форме ядра с концентрическими оболочками из вторичных частиц, заканчивающихся плотными слоями первичных частиц. Данная модель была подтверждена методом прерванного роста частиц.

В настоящей работе внутренняя структура SiO_2 -частиц исследована методами SANS и SAXS, которые широко используются при исследовании пористых сред, сплавов, нанопорошков, неорганических и органических золь-зель нанокмполитов и т.п. Во всех этих материалах имеет место сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрон наряду с их высокой концентрацией.

Экспериментальная часть

Сферические частицы диоксида кремния с диаметром 350 – 2200 нм получали модифицированным методом Штобера-Финка-Бона путём гидролиза тетраэтоксисилана в спирто-водном растворе в присутствии гидроксида аммония (50% об. Этилового спирта; 1.0 М аммиака).

Измерения внутренней структуры частиц методом SANS были проведены на установке “Yellow submarine” (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводились на двух длинах волн нейтронов $\lambda = 0.46$ и 1.2 нм, $\Delta\lambda/\lambda = 18$ %. Использование двух дистанций образец-детектор $SD = 1.3$ и 5.6 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $5 \cdot 10^{-2} < Q < 3.7 \text{ нм}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-

чувствительным ^3He детектором. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды H_2O с учетом эффективности детектора и толщины d для каждого из образцов.

Измерения внутренней структуры частиц методом SAXS были проведены на голландско-бельгийской линии BM-26B (DUBBLE) (ESRF, Гренобль, Франция). В эксперименте использовался монохроматический пучок рентгеновских лучей с длиной волны $\lambda = 0.1$ нм. Рассеянные фотоны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным детектором, расположенным на расстоянии 1.3 м от образца, что позволяло измерять интенсивность рассеяния в диапазоне $0.15 < Q < 10 \text{ нм}^{-1}$. Полученные двумерные изотропные спектры азимутально усреднялись.

Результаты и обсуждение

На Рисунках 1 и 2 в двойном логарифмическом масштабе представлены Q -зависимости малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей на частицах аморфного диоксида кремния. Рисунки 1 и Рисунок 2 демонстрируют схожий характер поведения SANS и SAXS кривых рассеяния. Общим для всех образцов является тот факт, что на кривых рассеяния можно выделить три диапазона по переданному импульсу Q , в которых характер поведения интенсивности рассеяния резко различается. Так в области малых $Q < 0.3 \text{ нм}^{-1}$ и больших $Q > 0.9 \text{ нм}^{-1}$ поведение кривой рассеяния подчиняется степенным законам $Q^{-n(m)}$, соответственно. Характерной особенностью кривых в промежуточном диапазоне $0.3 < Q < 0.9 \text{ нм}^{-1}$ является наличие широкого максимум интенсивности рассеяния. Кроме того, на SANS кривых в области $Q < 0.08 \text{ нм}^{-1}$ наблюдается отклонение от степенной зависимости поведения рассеяния, которое связано с выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c рассеивающих частиц.

Наблюдаемая картина является типичной для рассеяния на системах со сложной многоуровневой структурой [7], в которых крупномасштабные

частицы последующего уровня формируются из частиц меньшего размера предыдущего уровня.

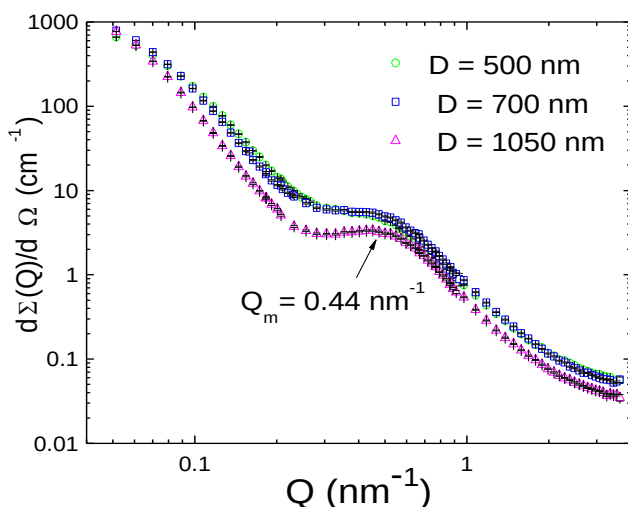


Рис. 1. Зависимость сечения рассеяния нейтронов $d\Sigma(Q)/d\Omega$ от переданного импульса Q частицами SiO_2 различного диаметра (SANS).

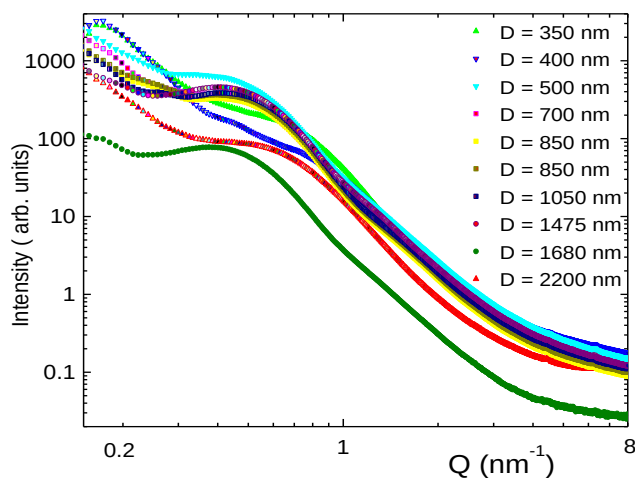


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния синхротронного излучения $I(Q)$ от переданного импульса Q частицами SiO_2 различного диаметра (SAXS).

Из анализа данных малоуглового рассеяния были установлены следующие особенности внутренней структуры микросфер:

1. Исследуемые частицы диоксида кремния с диаметрами 350 – 2200 нм состоят из вторичных частиц размером порядка 70 – 90 нм, обладающих «диффузной» поверхностью [8].
2. Вторичные частицы, в свою очередь, формируются из первичных частиц, обладающих сильно развитой фрактальной поверхностью, с размерами частицы от 7 до 10 нм.
3. Пространственное расположение первичных частиц характеризуется моделью ближнего порядка.

Заключение

В работе исследована внутренняя структура аморфных частиц диоксида кремния, синтезированных методом Штобера в многоступенчатом режиме, с использованием SAXS и SANS методов. Полученные результаты хорошо согласуются с построенной ранее моделью иерархической структуры SiO_2 частиц.

Список литературы

1. Karmaker B D and Ganguli D., *J. Non-Cryst. Solids* **272** (2000) 119
2. Volmer F, Braun D, Libchaber A, Khoshsiman, M.; Teraoka I and Arnold S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4057
3. White I M, Hanumegowda N M and Fan X 2005 *Opt. Lett.* **30** 3189
4. I. A. Karpov, E. N. Samarov, V. M. Masalov, S. I. Bozhko, and G. A. Emel'chenko The Intrinsic Structure of Spherical Particles of Opal, *Physics of the Solid State*, **47**(2) (2005) 347.
5. V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko and G.A. Emelchenko Mechanism of formation and nanostructure of Stober silica particles, *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718.
6. V.N. Bogomolov, L.S. Parfeneva, A.V. Prokofev, I.A. Smirnov, S.M. Samoilovich, A. Ezhowskii, J. Mukha and H. Miserek, *Fizika Tverdogo Tela. Solid State*, **37** (1995) 3411.
7. G. Beaucage and D.W. Schaefer, *J. Non-Cryst. Solids* **172 – 174** (1994) 797.
8. P.W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy et.al., *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1474.

Наночастицы металлов подгруппы железа в 3D-композитах на основе опаловых матриц

С.Н. Ивичева, Ю.Ф.Каргин

ФНБУ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
Ленинский пр., 49

E-mail: ivitcheva@mail.ru

Наночастицы твердых растворов NiCo и NiCoFe, биметаллические частицы Ni-Cu и интерметаллиды с регулярным распределением атомов металлов Ni₃Fe, NiFe и CoFe получены в нанокомпозитах на основе упорядоченных опаловых матриц путем взаимодействия двойных и тройных солей и оксидов Ni, Co, Fe и Cu изопропанолом в сверхкритическом состоянии. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии нанокомпозиты представляют собой рентгеноаморфную опаловую матрицу, в пустотах которой содержатся кристаллические наночастицы металлов различной морфологии. Варьируя условиями эксперимента и составом исходных реактивов можно управлять фазовым составом нанокомпозитов.

Работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ № 10-08-00608-а, 12-02-00653-а.

PACS: 81.07.-в

Композиты на основе макро и мезопористого кремнезема и наночастиц металлов подгруппы железа, иногда в сочетании с благородными и другими металлами находят широкое применение в области катализа, создания магнитных, оптически активных материалов и функциональных устройств в электронике, медицинских препаратов. Синтез металлических частиц и кластеров металлов наноразмерного уровня, обладающих магнитными свойствами и композитов на основе полимеров, углерода, упорядоченных 2D и 3D диэлектрических носителей и магнитных би- и полиметаллических наночастиц вызывает особый интерес.

Металлы подгруппы железа легко сплавляются с разными металлами – тяжелыми и легкими, благородными и редкими, черными и цветными, образуя многочисленные сплавы, обладающими рядом ценных свойств. Получение полиметаллических наночастиц в композитах при низких температурах может быть весьма перспективным.

Индивидуальные наночастицы металлов подгруппы железа получают разными методами: термолизом металлоорганических прекурсоров [1, 2, 3], электрохимическими [4], жидкофазного химического осаждения [5, 6], коллоидно-химическими с использованием обратных мицелл как микро- и нанореакторов для осуществления в них химических реакций [7, 8]. Для создания нанокompозитов на основе опаловых структур чаще используется ультразвуковое напыление металлов Ni или Co на планарные упорядоченные структуры [9], жидкофазное химическое осаждение [1, 10], для инвертированных опалоподобных металлических структур – электролиз [11].

Целью настоящей работы было изучение условий синтеза композитов на основе трехмерных опаловых матриц (ОМ) и наночастиц магнитных материалов на основе железа, никеля и кобальта в двойных и тройных системах восстановлением солей и оксидов Co, Ni и Fe спиртами в области сверхкритических (СК) параметров состояния спирта.

Трехмерные упорядоченные 3D-нанокompозиты на основе ОМ и наночастиц индивидуальных металлов Ni и Co разных кристаллических модификаций, оксида железа со структурой магнетита и биметаллических наночастиц и твердых растворов в системах Ni-Co и Ni-Cu получены нами ранее путем взаимодействия солей и оксидов элементов подгруппы железа, внедренных в пористую структуру с СК изопропанолом [12, 13].

Синтезированную опаловую матрицу, состоящую из монодисперсных сферических частиц диоксида кремния размером 280 нм, пропитывали водно-спиртовыми концентрированными (50%) растворами солей (нитратов и хлоридов) Co, Ni, Fe (III) [12,13] и смешанными растворами солей металлов подгруппы железа в различных соотношениях для бинарных систем Co:Ni, Ni-Cu [13], Co:Fe, Ni:Fe и в тройной системе Co:Ni:Fe (1:1:1). Полученные образцы высушивали при комнатной температуре (T_k), подвергали термической обработке по заданному режиму при 450°C, после чего обрабатывали изопропанолом в СК условиях при температурах 250-300°C и давлении порядка 10 Мпа в стальных автоклавах емкостью 200 см³.

Установлено влияние состава (нитраты или хлориды) исходных солей на фазовый состав композитов ОМ/М. Для двойной системы из нитратов Ni и Co (1:1) после обработки в СК изопропанол в ОМ образуются частицы твердого раствора кубической модификации состава NiCo [13]. Для систем Ni-Fe и Co-Fe в ОМ при использовании хлорного железа образуются наночастицы твердых растворов на основе металлических никеля или α -, β -кобальта, а также оксидов или фазы со структурой шпинели MFe_2O_4 . При восстановлении СК изопропанолом композитов с азотнокислыми солями Fe, Ni-Fe и Co-Fe, помимо шпинельных фаз впервые зафиксированы наночастицы металлического железа и интерметаллидов с регулярным распределением атомов металлов Ni_3Fe , $NiFe$ и $CoFe$. Восстановление в СК изопропанол композитов, полученных термической обработкой тройной смеси азотнокислых солей никеля, кобальта и хлорида железа, приводит к образованию в пустотах ОМ наночастиц твердого раствора $NiCoFe$ с ГЦК структурой и оксидной фазы со структурой шпинели. Для композита на основе ОМ и тройной системы азотнокислых солей Ni-Co-Fe (1:1:1) отмечено полное восстановление шпинельных фаз до интерметаллических фаз Ni_3Fe , $NiFe$ и $CoFe$.

Электронные микрофотографии (РЭМ) нанокompозитов на основе ОМ, приведенные на рис. 1, дают представление о морфологии наночастиц металлов триады железа, а также полиметаллических образований и твердых растворов, находящихся как на поверхности глобул кремнезёма, так и в межсферических пустотах ОМ.

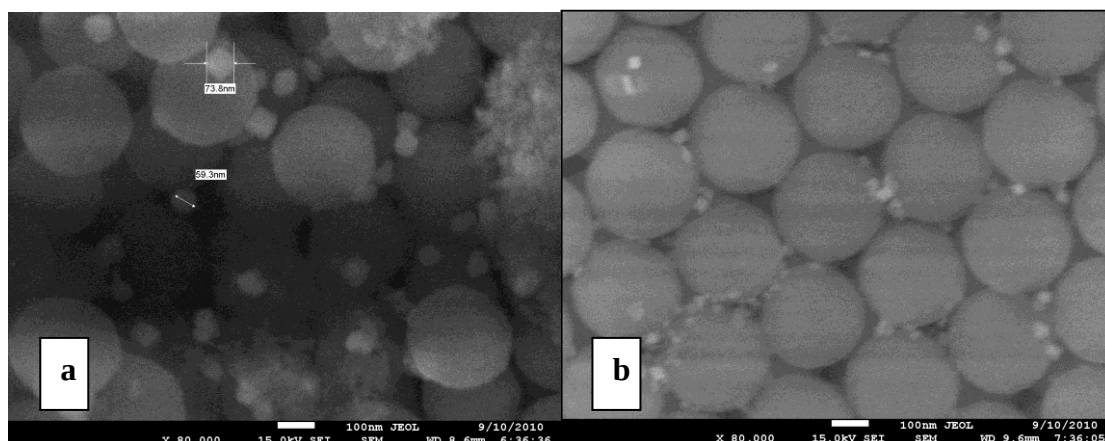


Рис. 1. СЭМ микрофотографии тонких сколов нанокompозитов: а – ОМ/Co; б – ОМ/Ni

Наночастицы металлического кобальта (рис. 1а) представлены не только изометричными кристаллами размером от 10 до 70 нм, но и волокнистыми высокодисперсными образованиями, похожими на пирофорный кобальт. Частицы никеля (рис.1 б) более мелкие (от 10 до 20 нм), сосредоточены в поровом пространстве ОМ. На рис. 2 показаны микрофотографии полученного композита ОМ/CoNi (твёрдый раствор).

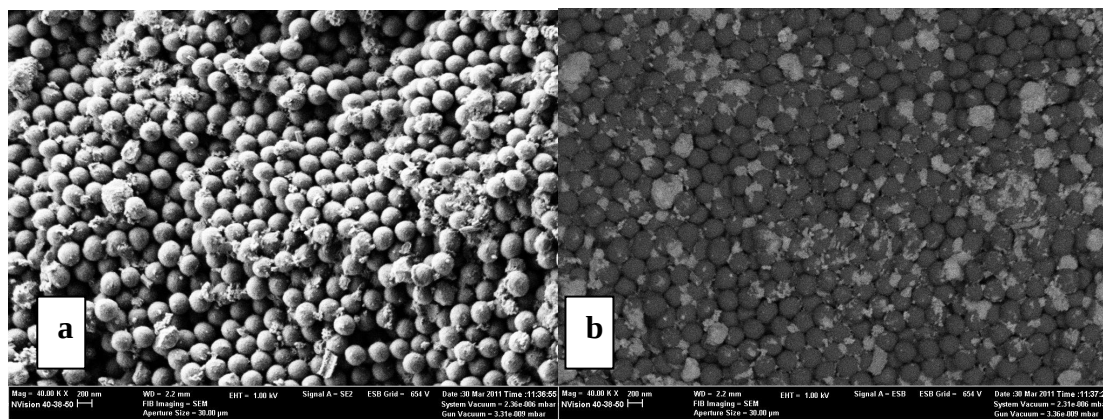


Рис.2. Микрофотографии (РЭМ) нанокompозита на основе ОМ и твёрдого раствора NiCo (1:1) (а) – снимок получен с использованием детектора вторичных электронов; (б) – с использованием детектора обратно отраженных электронов.

Помимо снимков в основном режиме работы сканирующего электронного микроскопа – регистрации вторичных электронов, где показан топографический контраст поверхностей тонких сколов композита, приведены фотографии с композиционным (или Z – контрастом) в обратно отраженных электронах. Такая съемка позволяет судить о композиционной неоднородности поверхности материала, за счет наложения на топографическое изображение дополнительного распределения яркостей, зависящее от среднего атомного номера Z вещества образца на каждом микроучастке скола.

Восстановлением солей и оксидов спиртами в СК состоянии при температурах не превышающих 270°C и давлении до 10 Мпа в поровом пространстве опаловых матриц синтезированы одно-, двух-, трёхкомпонентные металлические наночастицы и твердые растворы фаз элементов подгруппы

железа (Fe, Co, Ni), а также наноразмерные частицы ферритов со структурой шпинели, размер которых составляет от 10 до 60 нм. Показана возможность управления фазовым составом синтезированных материалов.

Список литературы

- [1] С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков. / Успехи Химии **74**. №6, 539 (2005).
- [2] Han Y.C., Cha H.G., Kim C.W., Kim Y.H., Kang Y.S./ J.Phys. Chem. **111**, 6275 (2007).
- [3] Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A./ J. Am. Chem. Soc. **129**, 41, 12374 (2007).
- [4] Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, Д.Ф.Горожанкин, А.А.Елисеев, Е.Д.Мишина. Опалоподобные структуры: сборник трудов Всероссийской конференции. Санкт-Петербург, (2010). С.111.
- [5] Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов / Ползуновский вестник. **3**, 79 (2008).
- [6] Свиридов В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Изд-во «Университетское», (1987). 270 с.
- [7] Pileni M.P. / J. Phys. Chem. **97**, 9661 (1993).
- [8] Ban I., Drofenik M., Makovec D. / JMMM. **307**, 250 (2006).
- [9] Божко С.И., Наumenко И.Г., Саморов Э.Н., Масалов В.М., Емельченко Г.А., Ионов А.М., Фокин Д.А. / Письма в ЖЭТФ, **80**, 569 (2004).
- [10] A.N. Kudlash, S.A. Vorobyova, A.I. Lesnikovich. / J. Phys. Chem. Solids. **69**, 1652 (2008).
- [11] Yu X., Lee Yu.-J., Furstenberg R., White J.O. Braun P.V. /Adv. Mater. **19**, 1689 (2007).
- [12] С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.А. Овченков, Ю.А.Кокшаров, Г.Ю. Юрков. / ФТТ. **53**, 1053 (2011).
- [13] С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, Л. И.Шворнева, С. В. Куцев, Г. Ю. Юрков / Неорганические материалы. **48**, 346 (2012).

Синтез трехмерно-упорядоченных структур на основе наночастиц-модификаторов и полимерных субмикронных частиц

Н.Н. Шевченко, Д.И. Шевалдышева, Т.Г. Евсеева, А.Ю. Меньшикова

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nata_non@hq.macro.ru

На основе монодисперсных полимерных частиц и наночастиц полипиррола получены трехмерно-упорядоченные пленочные структуры. Найдены оптимальные условия формирования упорядоченных гетероструктур, на основе частиц со структурой ядро-оболочка содержащих в оболочке электропроводящий полимер.

PACS: 42.70.Qs, 4225.Fx, 42.25.Ja

С целью формирования иерархически организованных структур в последние десятилетия разрабатываются методы самосборки «снизу–вверх» наночастиц различной природы. В качестве метода формирования гетероструктур на основе упорядоченных ансамблей разноименно заряженных частиц, была оптимизирована управляемая агрегация таких частиц в дисперсии. Первоначально, были получены наночастицы полипиррола (PP) диаметром 80 нм методом окислительно-восстановительной полимеризацией пиррола в водных растворах поливинилового спирта [1].

На первом этапе самосборки в дисперсии более мелкие положительно заряженные частицы PP осаждались на отрицательно заряженные частицы сополимера стирола с метакриловой кислотой P(St-MAA) диаметром 270 нм [2]. При этом лабильная поверхностная структура частиц P(St-MAA) может способствовать частичному погружению наночастиц PP в их поверхностный слой. В результате, в оптимизированных условиях эксперимента (массовое соотношение наночастиц PP и частиц P(St-MAA) – 1 : 1, соотношение объемов дисперсий – 1: 1, суммарная концентрация полимеров к водной фазе 1 мас.%) поверхность частиц P(St-MAA) полностью экранировалась наночастицами PP. Полученная агрегативно устойчивая дисперсия гетерочастиц была использована для формирования на втором этапе самосборки пленочных

структур на стеклянных подложках. Как показывают результаты электронной микроскопии, в образуемых трехмерно упорядоченных структурах все пространство между частицами P(St-MAA) заполнено электропроводящими наночастицами PP (рис. 1 а). Таким образом, данный подход очень перспективен для формирования иерархических композитных структур с заданным периодом решетки.

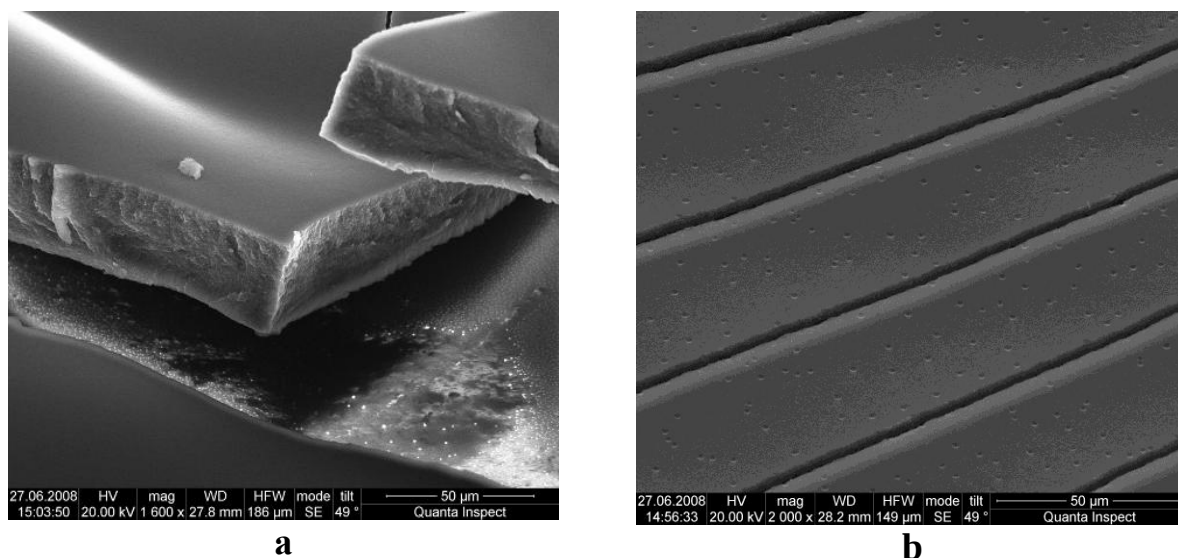


Fig.1. SEM of thin films based on P(St-MAA) and PP particles.

Кроме того, полученные трехмерные гетероструктуры проявляют устойчивую тенденцию к регулярному растрескиванию (рис. 1 б). Расстояние между трещинами имеет порядок 30 нм, а ширина трещин составляет около 3 мкм. Такое растрескивание может быть обусловлено уменьшением периода кристаллической решетки формируемой структуры при высыхании пленки в направлении снизу – вверх [3]. Поскольку нижний слой частиц имеет хорошую адгезию к подложке и дольше остается влажным, его период изменяется в меньшей степени, чем в верхних слоях, где частицы при высыхании дают заметную усадку. Эта усадка для частиц P(St-MAA) составляет 10%, как было оценено из анализа спектров отражения пленок фотонных кристаллов [4]. Регулярная структура трещин предполагает наличие в сформированной структуре некоторой анизотропии свойств, которая может быть обусловлена синергетическим действием двух факторов. С одной стороны, PP склонен

образовывать структуры, в которых палочкообразные цепи расположены параллельно друг другу [5]. С другой, поливиниловый спирт (стерический стабилизатор при синтезе РР) ориентируется вдоль поверхности частицы [5]. В процессе самоорганизации в гетероструктуру такие наночастицы РР могут образовывать цепочки, связанные макромолекулами поливинилового спирта. Такие цепочки, благодаря тесному взаимодействию с частицами P(St-MAA), пронизывают всю структуру, предотвращая беспорядочное трещинообразование. Для сравнения трещины на поверхности упорядоченной пленки из частиц P(St-MAA) располагаются достаточно хаотично, хотя основным направлением трещинообразования являются кристаллографические плоскости (11 $\bar{1}$).

Следует отметить, что анизотропия структуры полученных пленок может оказать существенный эффект на их электропроводность в различных направлениях, а также на их оптические свойства. Кроме того, определенный регулярный паттерн, может быть использован при создании сложных иерархических архитектур для хемосенсорики и оптоэлектроники.

Список литературы

1. А.Ю. Меньшикова Российские нанотехнологии, 5 (1-2), 52(2010).
2. A.Yu. Menshikova, B.M. Shabsels, N.N. Shevchenko, A.G. Bazhenova, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, A.Yu. Bilibin. Colloids & Surfaces A **298**, 27 (2007).
3. J. Berrehar, C. Lapersonne-Meyer, J. Villain J. Phys. France, **50**, 923(1989).
4. А.Г. Баженова, Ю.Н. Лазарева, А.Ю. Меньшикова, А.В. Селькин, В.Г. Федотов, Н.Н. Шевченко, А.В. Якиманский. Известия Российского педагогического университета им. А.И. Герцена, **95**, 88 (2009).
5. A.Fernandez-Nieves, G. Cristobal, V. Garces-Chavez, C. Spalding, K. Dholakia, D. Weitz Adv. Mater., **17**(6), 680(2005).

Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала

Д.Н. Совык, В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин*, В.Г. Голубев*,
А.А. Хомич, В.И. Конов*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sovyk@nsc.gpi.ru

В СВЧ-плазме в смеси CH_4/H_2 на темплатах из Si со структурой инвертированного опала выращены образцы опала, состоящего из алмазных сфер диаметром около 300 nm. Оптические исследования показали, что полученный прямой алмазный опал является совершенным фотонным кристаллом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 0-03-00943-а, Министерства образования и науки РФ, ГК 16.552.11.7046, и Программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Физика новых материалов и структур».

PACS: 81.05.Xj, 81.15.Gh, 81.05.Ug, 81.05.Rm.

Углеродные опалоподобные наноструктуры перспективны для применений в качестве сит в хроматографии, электрохимических электродов, носителей катализаторов, фотонных кристаллов. Особый интерес вызывают опалы (прямые или инвертированные) из алмаза [1-3] ввиду высокого показателя преломления ($n = 2.4$), высокой химической стойкости, возможности проявления полупроводниковых свойств при легировании, наличия центров окраски. В настоящей работе методом осаждения из газовой фазы синтезированы опаловые матрицы из полых алмазных сфер и исследованы оптические спектры отражения.

Алмазный опал выращивали темплатным методом на основе инвертированного опала из Si, который, в свою очередь, был получен разложением силана в порах опала из сфер SiO_2 диаметром 310 nm с последующим удалением SiO_2 в HF [2]. Синтез алмаза в порах Si-темплата проводили в СВЧ-плазмохимическом реакторе УПСА в смесях метан-водород при концентрации CH_4 1-4%, давлении 70 Torr, температуре 810°C в течение 10 часов [2]. До роста в поры под действием ультразвука из суспензий вводили

наночастицы ультрадисперсного алмаза (УДА), служившие центрами кристаллизации алмаза. На стороне темплата в контакте с плазмой формировалась сплошная алмазная пленка, ниже которой лежал композит C-Si. Затем химически удаляли матрицу Si, оставляя решетку из алмазных шаров (Рис. 1), которая, таким образом, является двойной репликой опала из SiO_2 .

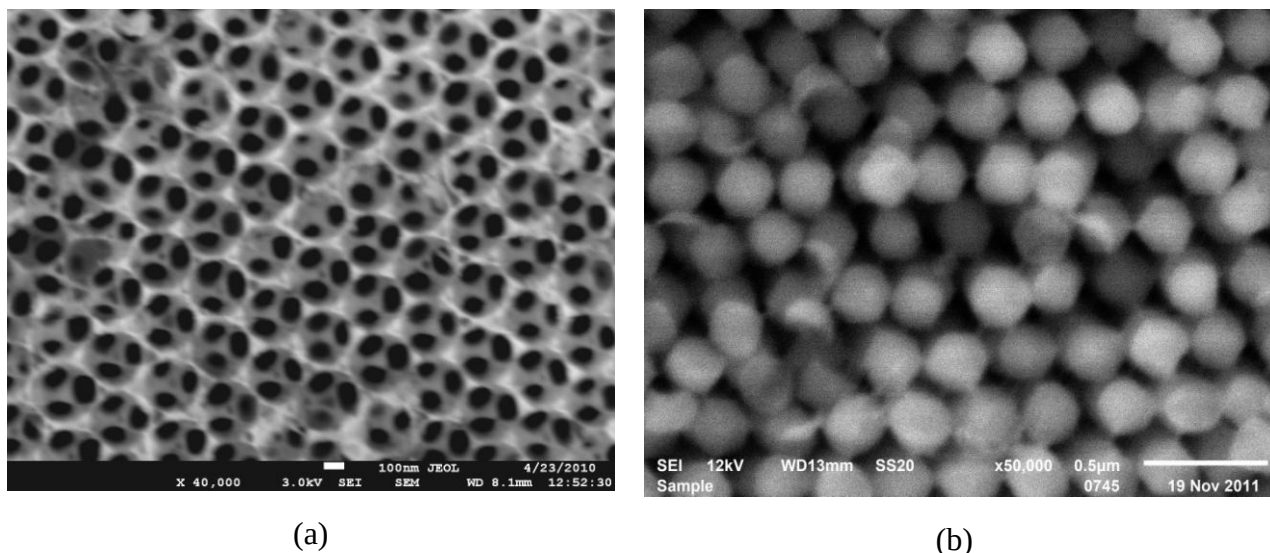


Рис. 1. Инвертированный Si опал (a) и алмазный опал (b). Фото РЭМ.

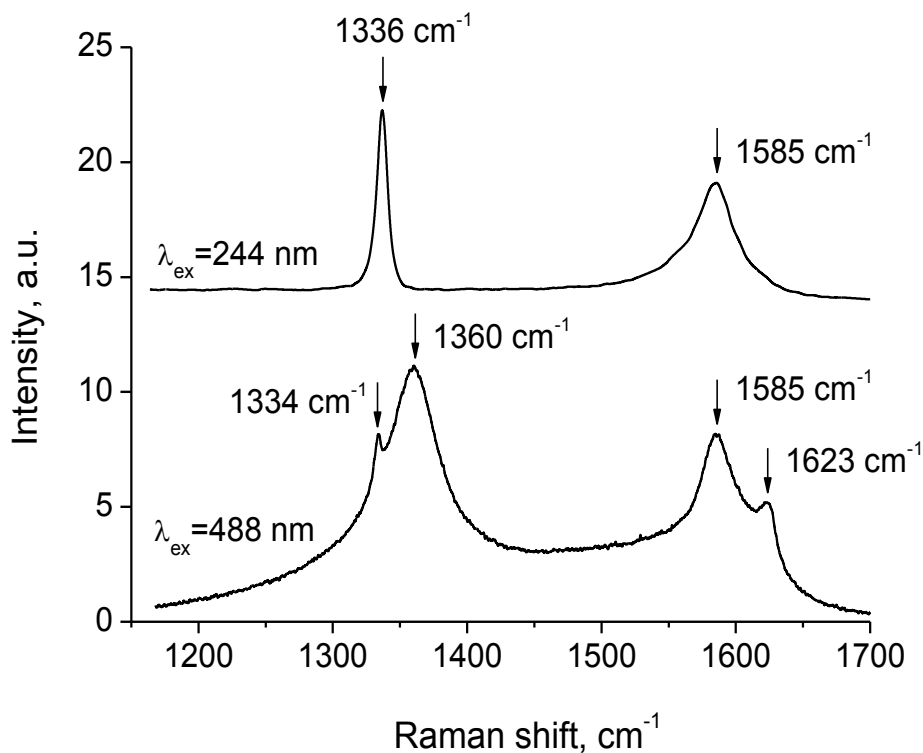


Рис. 2. Спектры КР от алмазного опала, снятые при возбуждении КР на длинах волны 244 nm (вверху) и 488 nm (внизу).

Синтезированные структуры помимо алмаза содержали заметную примесь графитовой компоненты. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) (Рис. 2), снятых на сколе при возбуждении рассеяния на длине волны $\lambda=488$ nm, проявляются линии как от алмаза (1334 см⁻¹), так и наногрифта (1360 , 1585 и 1623 см⁻¹). При возбуждении в УФ области ($\lambda=244$ nm) сечение КР для алмаза растет, его линия в спектре становится доминирующей.

Все периодические структуры в ряду от темплата из опала SiO₂ к композиту Si-SiO₂, инвертированному Si опалу и финишному алмазному опалу показывают брэгговский пик отражения (Рис. 3).

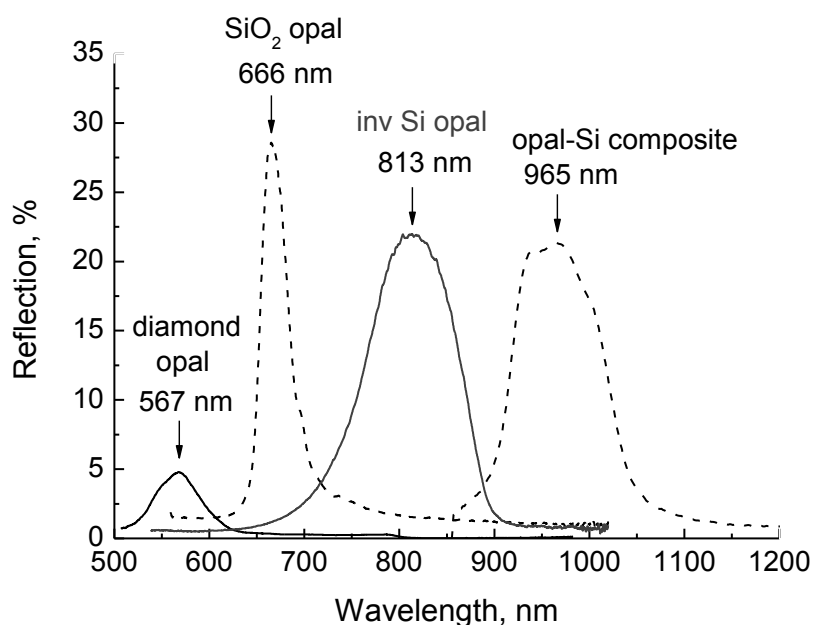


Рис. 3. Спектры отражения (слева направо) от опаловых структур из алмаза и SiO₂, инвертированного опала Si и композита Si-SiO₂.

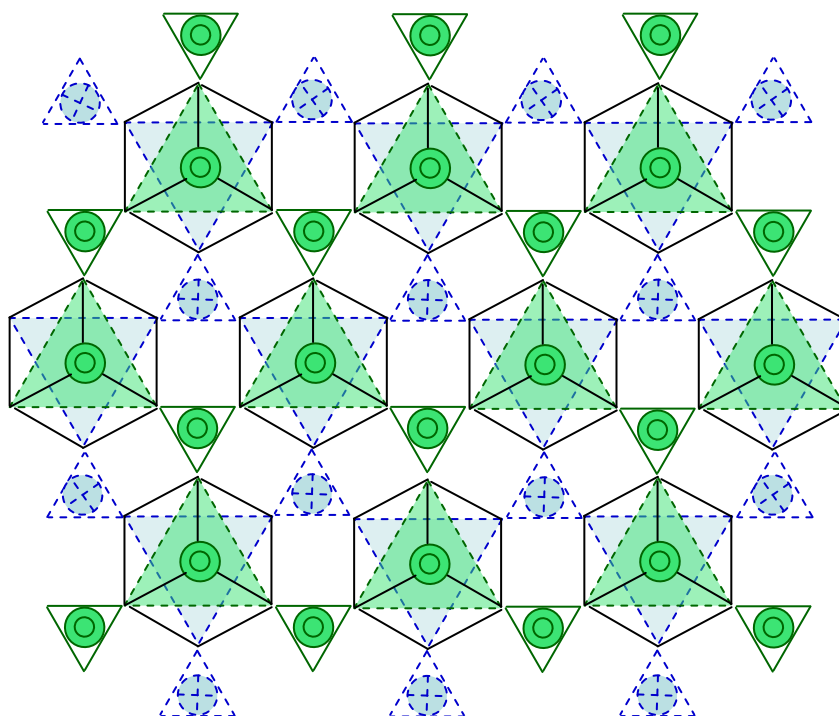
Пик для опала SiO₂ ($\lambda=666$ nm) самый узкий, для композита Si-SiO₂ и инвертированного Si опала он уширен в ≈ 3 раза и сдвинут в ИК сторону до 965 nm и 813 nm, соответственно, в согласии с коэффициентом заполнения и показателями преломления материалов. Для алмазного опала пик отражения лежит в желтой области 547-567 nm. Таким образом, показано, что полученный алмазный опал обладает свойствами фотонного кристалла.

- [1] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 897 (1998).
 [2] В.Г. Ральченко, Д.Н. Совык, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов,

Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. ФТТ **53**, 1069 (2011).
[3] D.A. Kurdyukov, N.A. Feoktistov, A.V. Nashchekin, Yu.M. Zadiranov,
A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. Nanotechnology **23**, 015601 (2012).

Сессия 2.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ
ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР



Периодические углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала

Г.А. Емельченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
Российской Академии наук
142432, г. Черноголовка, Московская область, Российская Федерация

E-mail:emelch@issp.ac.ru

Исследованы синтез, морфология и структурные характеристики углерода и нанокompозитов SiC/C с решеткой инвертированного опала. Образцы готовили методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением из них диоксида кремния. Характеристики пористой структуры определяли с помощью газовой адсорбции – десорбции. Исследована фотолюминесценция образцов нанокompозита SiC/C, индуцированная имплантацией ионов гелия, и их структура, выявленная методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-02-00460.

PACS: 81.07.-b, 61.46.Nk

1. Введение

Наноструктурные углеродные материалы находят широкое применение во многих областях техники. Наиболее активно развиваются направления, связанные с портативными источниками питания в микроэлектронике, накопителями энергии, компонентами силовых импульсных устройств и других приборов, где существует необходимость быстродействующего источника энергии. Важнейшими параметрами углеродных материалов, используемых в электрохимических источниках питания в качестве электродов, являются площадь поверхности, размеры и топология пор. Взаимосвязанная система микро – и мезопор в сочетании с высокой площадью поверхности электродов повышают выходные характеристики устройств. Среди способов получения наноструктурных углеродных материалов матричный метод синтеза (метод шаблонов) обладает наибольшими возможностями по контролю и управлению пористой структурой материала. Этот метод основан на заполнении теми или

иными веществами правильных решеток пустот в природных или искусственных матрицах-кристаллах, например, опалов.

В данной работе исследовано влияние термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением из них диоксида кремния, на формирование пористой структуры. Характеристики пористой структуры определяли с помощью газовой адсорбции-десорбции. Исследована фотолюминесценция образцов нанокompозита SiC/C, индуцированная имплантацией ионов гелия, и их структура, выявленная методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Влияние термохимической обработки опаловых матриц на формирование пористой структуры.

Для получения углеродных наноструктур с решеткой инвертированного опала использовали образцы опаловых матриц, приготовленных седиментацией суспензий монодисперсных коллоидных частиц диоксида кремния в широком интервале диаметров от 10 нм до 300 нм. Коллоидные частицы малого размера (менее 100 нм) осаждали методом центрифугирования. Для введения углерода в опал использовали воднорастворимые органические соединения, которыми пропитывали матрицу, далее сушили в условиях, близких к давлению насыщенного пара растворителя. В дальнейшем органические соединения разлагали внутри матрицы до углерода в ходе отжига в инертной атмосфере (Ar) при температуре 873К. Содержание углерода в исследованных образцах составляло 1,5 – 5,0 %wt-. На следующем этапе проводили отжиг этих образцов при высокой температуре (1200 – 1770 К) в течение 2-3 часов в вакууме. Образцы с размером частиц 10, 12 нм отжигали при 900К, 2 часа в вакууме. На последней стадии проводили щелочную активацию (KOH) образцов при температуре 1070 К.

Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при 77 К (прибор Quantachrome QuadraWin), по которым определяли характеристики пористой системы. Условия предварительной дегазации образцов были: 300°C, 2 ч, He. Для расчета параметров пористой системы были использованы стандартные методы: BET, ВЈН, DFT.

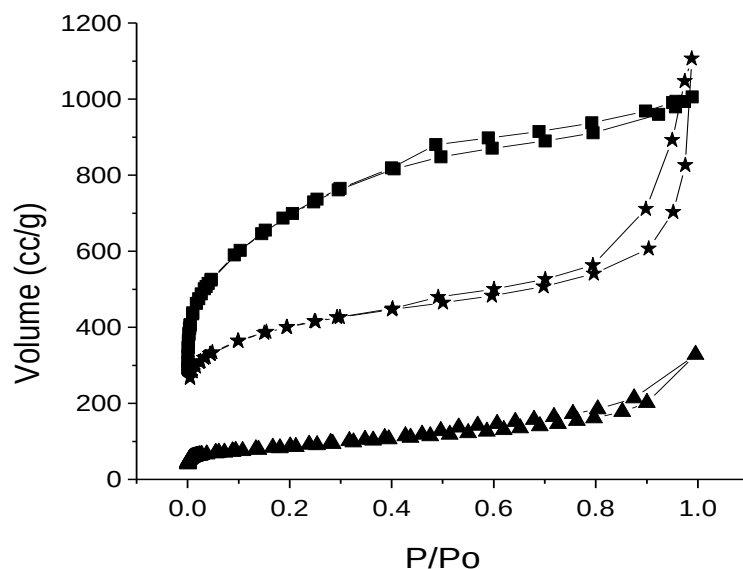


Рис. 1. Изотермы (77К) адсорбции – десорбции азота углеродными наноструктурами инвертированного опала с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 нм (★), 10 нм (■) и композита SiC/C с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 нм (▲).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для трех образцов. Нижняя изотерма (треугольники) относится к композиту SiC/C с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 нм. Этот образец проходил термохимическую обработку при высокой температуре 1770 К, 2 часа, в вакууме с последующей активацией гидроксидом калия при 1070 К. Средняя изотерма (звездочки) относится к С- инвертированному опалу с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 нм. Этот образец проходил термохимическую обработку при температуре 1200 К, 2 часа, в вакууме с последующей активацией гидроксидом калия при 1070 К. Верхняя изотерма (квадраты) относится к С- инвертированному опалу с диаметром исходных частиц SiO₂ 10 нм. Этот образец проходил термохимическую обработку при температуре 900 К, 2 часа, в вакууме с последующей активацией гидроксидом калия при 1070 К.

Параметры пористой структуры измеренных образцов приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что главные факторы, влияющие на величину удельной поверхности (по БЭТ), это температура ТХО и размер исходных частиц диоксида кремния. Щелочная активация также значительно изменяет пористую структуру. Так, образцы № 3 и 4 в таблице 1 отличаются только наличием активирования в № 4. При этом удельная поверхность различается в 3 раза, объем пор в 2.5 раза.

Таблица 1. Условия термохимической обработки (ТХО) и параметры пористой системы измеренных образцов.

№ п/п	Образец	Диаметр частиц SiO ₂ , нм	Т-ра ТХО, К	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Диаметры пор, нм
1	SiC/C – iop	300	1770	180	0.57	-	3.64
2	SiC/C – iop активир.	300	1770	294	0.51	0.32	1.1; 3.85
3	C – iop	300	1200	570	0.70	0.62	1.06; 3.6
4	C – iop активир.	300	1200	1448	1.72	1.41	1.2; 3.6
5	SiC/C – iop активир.	73	1770	2.65	-	-	1.9
6	C – iop	73	1200	430	0.60	0.4	1.8; 10
7	C – iop активир.	12	900	2050	0.99	0.89	1.23; 3.5
8	C – iop активир.	10	900	2478	1.6	1.4	0.98; 3.5

2.2. Структура SiC/C инвертированного опала, выявленная методом ВРПЭМ

В структуре композитов SiC/C обнаружены, кроме кристаллитов карбида кремния, графита и аморфного углерода, сферические частицы углерода, содержащие концентрические графитоподобные оболочки (onion-like) (Рис. 2). Целенаправленно луковичеобразные частицы были синтезированы при

облучении электронами углеродных материалов в колонне электронного микроскопа [1]. Ранее такую структуру наблюдали в работе [2]. В работах [3-6] было показано, что высокотемпературный отжиг частиц алмаза приводит к образованию луковичеобразных частиц, состоящих из фуллерено-подобных сфер, вставленных одна в другую. В работе [7] было показано, что когда такие частицы нагреваются до 700°C и облучаются электронами, их ядра могут трансформироваться в алмаз. Расстояние между углеродными плоскостями на изображениях онионов уменьшается по мере удаления от наружных оболочек к внутренним в интервале 0.34 nm – 0.22 nm. Такое уменьшение межплоскостного расстояния является результатом сжатия облученной частицы, которое и приводит к образованию алмаза в ядре частицы. В [7] сделаны оценки давления внутри частицы, показавшие, что оно может превосходить равновесное давление перехода графит – алмаз. Образование алмазных ядер наблюдали для многих частиц – онионов с числом оболочек более 15. Размер кристаллических алмазов в ядре варьирует от 2 nm до 50 nm. При комнатной температуре, однако, решетка облученной частицы – ониона разрывается из-за множества дефектов типа границ, которые уменьшают стабильность онионов [1].

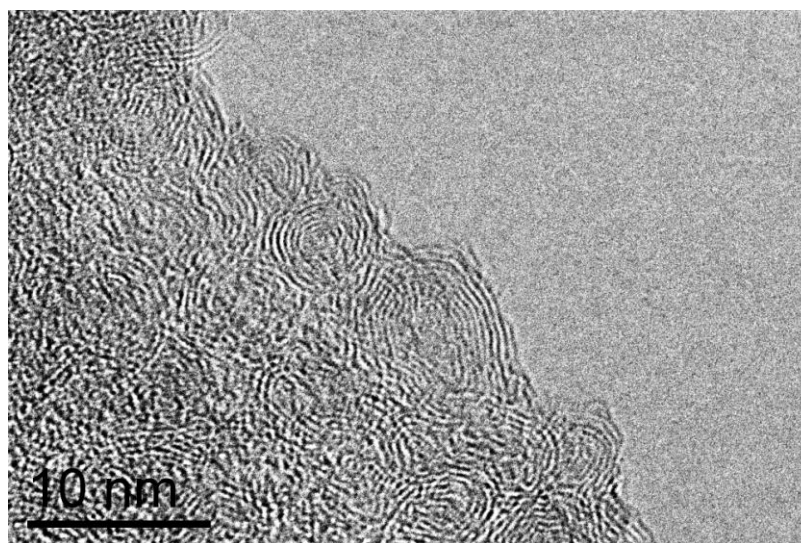


Рис. 2. HRTEM изображение участка композита SiC/C, содержащего луковичеобразные (onion-like) частицы.

На одном из двадцати различных участков образца была обнаружена гигантская луковичеобразная частица диаметром около 100 nm. Видимо, такая гигантская онион-частица образовалась на месте октаэдрической пустоты в решетке опала, полностью заполненной углеродом, так как размер окта-пустоты равен $0.42 D_{\text{SiO}_2}$, где D_{SiO_2} – диаметр шарика. Мы использовали в настоящей работе опалы с размером шаров диоксида кремния около 260 nm. Размеры октапор в такой матрице соответствуют вписанной сфере диаметром около 100 nm.

Анализируя результаты измерений множества частей композита, можно отметить, что типичный размер луковичеобразных частиц составляет около 10 nm. Ядро в такой частице имеет размер около 2 nm, что согласуется с данными, приведенными в [7].

2.3. Фотолюминесценция образцов нанокompозита SiC/C, индуцированная имплантацией ионов гелия

Исследована фотолюминесценция образцов нанокompозита SiC/C, индуцированная имплантацией ионов гелия. На образце после имплантации и отжига при 800⁰C были обнаружены несколько точек на площади около 1 cm², светящихся оранжево-красным (ОКТ) цветом под действием УФ лазера. Спектры ФЛ двух типичных точек приведены на Рис. 3 (кривые 1 и 2). Кривая 3 (Рис 3) измерена с площади образца, где отсутствовали точки, светящиеся оранжево-красным цветом. Ее интенсивность в синей области спектра почти на два порядка ниже интенсивности излучения ОКТ. Полоса с максимумом около 2,16 eV (574 nm) (Рис. 3, кривая 2), полуширина 0,40 eV, аналогична полосе, также наблюдаемой в работе [8]. Излучение второй ОКТ (кривая 1) представляет собой более широкую полосу с максимумом около 2,12 eV (585 nm), которая допускает разложение (см. вставку на рис. 3) на две полосы с максимумами около 2,17 eV (571 nm) и 2,0 eV (620 nm), которые характерны для двух типов N – V центров в алмазе: нейтрального (N-V)⁰ центра (575 nm) и отрицательно заряженного (N-V)⁻ центра (638 nm) [9, 10].

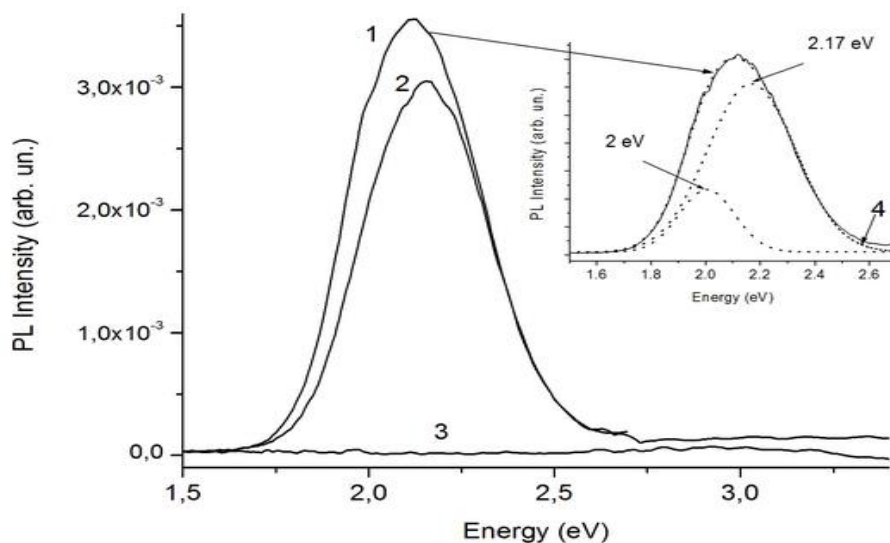


Рис. 3. Спектры ФЛ двух типичных точек (ОКТ) (кривые 1 и 2). Кривая 3 измерена с площади образца, где отсутствовали ОКТ.

Сдвиг максимумов и большая ширина линий указывают на малый размер центров излучения, сравнимый с 5 nm – наноалмазами [11]. В процессе исследований обнаружена временная нестабильность этих центров ФЛ. Примерно через несколько месяцев ОКТ исчезли в исследованных образцах. Следует отметить, что образцы сравнения, использованные при облучении ионами гелия, не обнаруживали оранжево-красной люминесценции.

3. Заключение

Методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением из них диоксида кремния, синтезированы углеродные структуры и нанокомпозиты SiC/C с решеткой инвертированного опала. Углеродные наноструктуры демонстрируют высокую пористость (удельная поверхность по БЭТ до 2500 м²/г).

В структуре композитов SiC/C обнаружены, кроме кристаллитов карбида кремния, графита и аморфного углерода, сферические частицы углерода, содержащие концентрические графитоподобные оболочки (onion-like).

Показано, что после имплантации ионами He^+ с последующей термообработкой образцы демонстрируют люминесценцию, характерную для N – V центров в алмазе. Сделано предположение о том, что кристаллиты алмаза образуются в центре лукообразных частиц в процессе высокотемпературной обработки композита.

Список литературы

1. Ugarte D. *Nature* **359**, 707 (1992)
2. Iijima S., *J. Crystal Growth* **5**, 675 (1980)
3. V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvili, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, Sh.K. Shaikhutdinov, Yu.V. Butenko and I.Yu. Mal'kov, *Carbon*, **32**, 873 (1994).
4. V.L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, and V. M. Titov,, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 343 (1994).
5. V.L.Kuznetsov, I. L. Zilberberg, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, and B. Segall, *J. Appl. Phys.*, **86**, 863 (1999).
6. Yu.V. Butenko, V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, V. N. Kolomiichuk, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, and B. Segall, *J. App. Phys.*, **88**, 4380 (2000).
7. F. Banhart and P.M. Ajayan, *Nature* **382**, 433 (1996)
8. Г.А.Емельченко, В.М. Масалов, А.А.Жохов, М.Ю. Максимук, Т.Н. Фурсова, А.В. Баженов, И.И.Зверькова, С.С. Хасанов, Э.А. Штейнман, А.Н.Терещенко. *ФТТ* **53**, 1059 (2011)
9. Davies, G. & Hamer, M. F. Optical studies of 1.945 eV vibronic band in diamond. *Proc. R. Soc. Lond. A* **348**, 285 (1976).
10. YI-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen et al., *Nature nanotechnology*, **3**, 284 (2008)
11. C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin and J. R. Rabeau, *Nature Nanotechnology* **5**, 345 (2010)

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на структурах с субмикронной периодичностью

Андрей А. Елисеев, К.С. Напольский**, Н.А. Саполетова*, Артем А. Елисеев**

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

** Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: eliseev@inorg.chem.msu.ru

Разработан новый метод изучения структуры пространственно-упорядоченных систем по данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, основанный на выделении компонент рассеяния на отдельных частицах и дифракционных явлений возникающих в пространственно-упорядоченной среде и трехмерной реконструкции полного обратного пространства. Данный метод позволяет быстро и полно характеризовать параметры структуры пространственно-организованных наносистем, а также получать новую информацию о структуре (например, степень разупорядочения в плотнейших упаковках, форму, ориентацию и симметричные характеристики единичных объектов) недоступную для изучения другими методами. С использованием данного подхода детально исследованы структуры природных/искусственных опалов, сверхрешеток нанокристаллов CdSe и ряда других объектов, пространственно-упорядоченных на нано- и микроуровне.

Работа выполнена при поддержке ФЦП (гранты № 02.513.12.3001 и № 02.740.11.0135)

PACS: 07.05.Kf, 07.05.Pj, 61.05.C-, 61.46.-w, 42.70.Qs, 61.72.Nn

В настоящее время для исследования структуры твердых тел чрезвычайно широко применяются дифракционные методы. При этом высокая интенсивность излучения с синхротронных источников в совокупности со значительным прогрессом в рентгеновской оптике и изготовлении двухкоординатных детекторов открывают перспективы для решения принципиально новых задач в этой области. В данной работе рассматривается новый подход к исследованию структур в мезоскопическом диапазоне размеров, основанный на трехмерной реконструкции обратного пространства и анализе трехмерного распределения интенсивности.

Поскольку форма рассеивающих частиц однозначно соответствует их отображению в обратном пространстве, трехмерное распределение фонового рассеяния может быть использовано для реконструкции формы рассеивающих

центров. Для этого из набора экспериментальных данных выделяли компоненты фонового сигнала, представляющего собой рассеяние на индивидуальных элементах структуры. Для обработки данных был разработан программный пакет трехмерной реконструкции обратного пространства, позволяющий осуществлять автоматическое выделение дифракционного и фонового сигналов, учитывать кривизну сферы Эвальда, определять матрицу ориентации, строить произвольные сечения и карты рассеяния в обратном пространстве, получать распределение интенсивности по направлению и проч., таким образом позволяя проводить полный анализ обратного пространства объектов исследования.

Разработанное приложение было использовано для анализа структуры пространственно-организованных систем, обладающих упорядочением с параметрами решетки 5-700 нм, в том числе сверхрешеток нанокристаллов CdSe, природного опала, коллоидных кристаллов на основе микросфер диоксида кремния и полистирола, а также инвертированных коллоидных кристаллов.

Набор экспериментальных данных для реконструкции полного обратного пространства объектов исследования получали вращением образцов вокруг вертикальной оси на 180° с шагом 1-2 градуса. Для каждого угла поворота проводилась регистрация рассеянного излучения на двухкоординатном детекторе. Таким образом было получено трехмерное распределение интенсивности рассеяния для исследуемых объектов.

Данный подход позволил впервые детально исследовать структуру сверхрешеток наночастиц CdSe размером 3-5 нм, а также природных и искусственных опалов. Для сверхрешеток было показано наличие корреляции ориентации кристаллографических осей сверхрешетки и отдельных нанокристаллов; указана возможная причина этого явления и предложен механизм формирования сверхрешеток, основанный на ориентированной агрегации кубокраэдрических наночастиц в процессе роста (рис. 1). При этом нанокристаллы селенида кадмия формируют объемно-центрированную

кубическую решетку ($a = 89 \text{ \AA}$, в модели частично взаимопроникающих оболочек нанокристаллов).

Применение данного метода для исследования структуры природного опала [1] показало, что наилучшее описание структуры природного опала может быть получено в рамках модифицированной модели Вилсона при одновременном присутствии ГПУ и ГЦК компонент с соотношением $\sim 2:1$ [2]. Для искусственных опалов установлено, что их структура может быть удовлетворительно описана в рамках модифицированной модели Вильсона, с преобладанием плотнейших слоев в ГЦК окружении. Определены условия получения наиболее структурно совершенных коллоидных кристаллов [3].

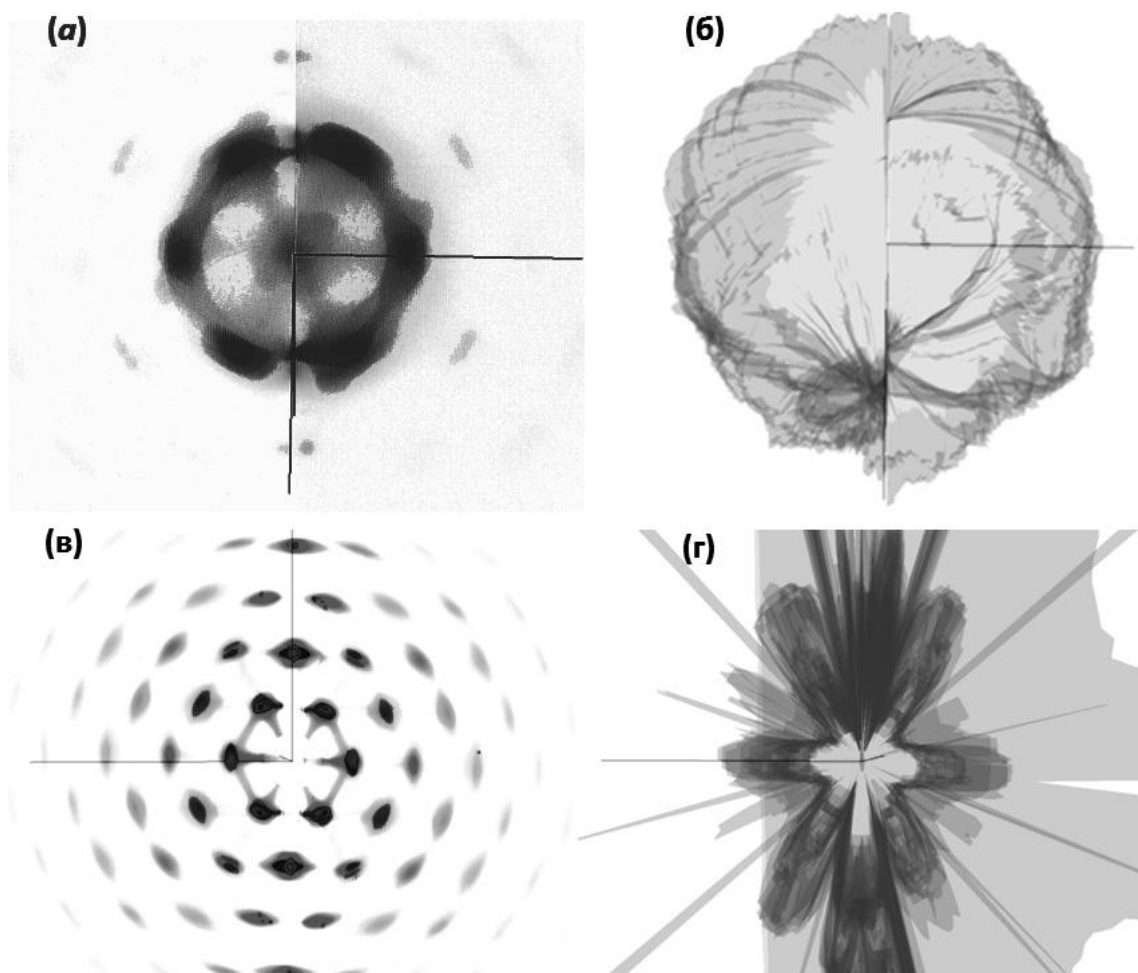


Рис. 1. Проекция обратного пространства (а, в) и распределения линий уровней одинаковой интенсивности фонового сигнала (б, г) сверхрешеток CdSe (а, б) и инвертированного фотонного кристалла на основе никеля (в, г) полученные обработкой массивов данных по малоугловому рассеянию СИ из 180 изображений.

Отличительной особенностью картин обратного пространства для инвертированных опалов полученных электрохимическим осаждением никеля в пустоты коллоидных кристаллов является наличие диффузных стержней, проходящих через начало координат. По-видимому, они вызваны рассеянием рентгеновского излучения на линейных дефектах структуры, расположенных вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$ ГЦК. Кроме того, распределение фоновой интенсивности крайне не изотропно, что очевидно связано с изменением форм-фактора образца в процессе инвертирования фотонного кристалла. При этом максимумы распределения интенсивности в обратном пространстве соответствуют направлениям на соседние шары, что свидетельствует о кубоктаэдрическом искажении рассеивающих частиц в процессе репликации структуры коллоидных кристаллов.

Таким образом использование подхода, основанного на трехмерной реконструкции обратного пространства позволяет извлекать принципиально новую информацию недоступную для изучения другими методами.

Список литературы

- [1] А.А. Елисеев, Д.Ф. Горожанкин, К.С. Напольский и др. Письма в ЖЭТФ, **90(4)**, 272 (2009).
- [2] W. Loose, B.J. Ackerson. J. Chem. Phys. **101**, 7211 (1994).
- [3] K.S. Napolskii, N.A. Sapoletova, D.F. Gorozhankin et al. Langmuir, **26(4)**, 2346 (2010).

Высокоразрешающий рентгеновский микроскоп для изучения структуры мезоскопических фотонных кристаллов

Ирина Снигирева и Анатолий Снигирев

Европейский Центр Синхронного Излучения, Гренобль, Франция

E-mail: irina@esrf.fr

Предложен новый метод высокоразрешающей рентгеновской микроскопии для исследования мезоскопических структур на основе преломляющей оптики. Использование линз позволяет получать дифракционную картину и реальное изображение внутренней структуры в одной экспериментальной схеме. Методологически предложенный метод является аналогом высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа для изучения кристаллов с атомарным разрешением. Предложенная микроскопия была использована для исследования мезоскопических структур таких как натуральные и искусственные опалы, и инвертированные фотонные кристаллы.

PACS: 07.85.Tt, 41.50.+h, 61.05.C-, 61.72.Dd, Ff, 68.37.Yz

В последнее время мезоскопические структуры – фотонные кристаллы рассматриваются как реальные кандидаты для контроля и манипулирования световых потоков. Фотонные кристаллы характеризуются строго периодическим изменением коэффициента преломления на расстояниях сопоставимых с длиной волны электромагнитного излучения. Наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых запрещенная зона лежит в видимой или в ближней инфракрасной областях. Для того, чтобы получить кристаллы с полной фотонно-запрещенной зоной, необходимо управлять их структурой, так как фотонно-запрещенная зона очень чувствительна к дефектам, таким как дефекты упаковки, дислокации и другие деформации. Поэтому для создания бездефектных трехмерных фотонных кристаллов необходимы детальные знания о механизме роста кристаллов и их дефектной структуре. Серьезным препятствием в изучении дефектной структуры, является отсутствие соответствующих методов которые позволяют увидеть внутреннюю структуру в трех направлениях.

Использование электронов ограничено получением структурной информации только с поверхности. Оптические методы, широко применяемые для in-situ характеристики коллоидных кристаллов, ограничены диаметром частиц порядка микрометра. В свою очередь, высокоразрешающая рентгеновская дифракция является незаменимой для исследования внутренней структуры дефектов на макроскопических расстояниях, хотя структура на локальном уровне остается неразрешимой.

Мы предлагаем новую концепцию высокоразрешающего рентгеновского микроскопа для исследования мезоскопических структур на основе преломляющей оптики. Использование линз позволяет получать дифракционную картину и реальное изображение структуры в одной экспериментальной схеме. Методологически предложенный микроскоп является аналогом высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа для изучения кристаллов с атомарным разрешением.

Угловые картины, формируемая в задней фокальной плоскости конденсора, позволяет исследовать кристаллическую структуру на макроскопических расстояниях, а также ориентировать углы параллельно направлениям с малыми индексами для получения локальных высокоразрешающих изображений. Инвертированное (перевернутое) двумерное изображение объекта формируется объективной линзой в плоскости изображения. Следует подчеркнуть, что формирование изображения основано на фазовом контрасте так как обусловлено интерференцией нескольких угловых пучков. В этой связи микроскоп требует когерентного освещения.

Экспериментально микроскоп был реализован на ондуляторной станции ID06 (ESRF) с использованием энергии фотонов 10-20 кэВ. Микроскоп состоял из конденсора, объектива и двух 2D детекторов: высокоразрешающего – для регистрации изображений и широкоформатного – для дифракции. В качестве конденсора и объектива были использованы бериллиевые параболические преломляющие линзы [1,2]. Конденсор использовался как для контроля

когерентности освещения в изображающей моде, так и для Фурье-преобразования в режиме малоугловой дифракции [3,4]. Изображение с пространственным разрешением ~ 100 нм формировалось объективом с переменным фокусным расстоянием в пределах 10-50 см. Переключение между режимами дифракции и изображений осуществлялось вводом объектива в пучек и выбором соответствующего детектора. Микроскоп был использован для исследования мезоскопических структур таких как натуральные [5] и искусственные опалы, инвертированные фотонные кристаллы.

Предлагаемая схема микроскопии не ограничивается двумерными изображениями и позволяет получать трехмерные томографические изображения в реальном и обратном пространстве. Высокая яркость синхротронного света наряду с современными детекторами позволяет применить микроскоп для изучения временных процессов. Предложенный метод является, перспективным для *in-situ* исследований структуры фотонных кристаллов в процессе роста.

Список литературы

- [1] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, *Nature* **384**, 49-51 (1996).
- [2] B. Lengeler, C. G. Schroer, M. Richwin, J. Tummler, M. Drakopoulos, A. Snigirev, I. Snigireva, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3924-3926 (1999).
- [3] V. Kohn, I. Snigireva, and A. Snigirev, *Opt. Comm.* **216**, 247-260 (2003).
- [4] M. Drakopoulos, A. Snigirev, I. Snigireva, and J. Schilling, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 014102 (2005).
- [5] A. Bosak, I. Snigireva, K. Napolskii, A. Snigirev, *Adv. Mater.*, **22**, 3256-3259 (2010).

Исследование фотонных стоп-зон в двойникованных опалах методом малоугловой рентгеновской дифракции

А.К. Самусев, И.С. Синев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, А.А. Мистонов,
Н.А. Григорьева*, С.В. Григорьев**, А.В. Петухов***, Д.А. Белов***,
Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, М.Ф. Лимонов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, Гатчина, Ленинградская область, Россия

***Debye Institute for Nanomaterials Science, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands

E-mail: A.Samusev@mail.ioffe.ru

В результате исследования малоугловой дифракции рентгеновского излучения на пленках синтетического опала в зависимости от ориентации образца была проведена интерпретация всех наблюдаемых (hkl) дифракционных рефлексов. Выполнена процедура реконструкции обратной решетки исследованных пленок. Проведены расчеты картин дифракции и профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки. Показано, что проявление в реконструированной обратной решетке опалов цепочек перекрывающихся узлов, ориентированных вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$, является следствием двух факторов: малой толщины пленки и дефектов упаковки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-01094, 11-02-00865 и 10-02-00634) и программы «Михаил Ломоносов» Германской службы академических обменов.

PACS: 41.60.Ap, 42.25.Fx, 61.72.Dd, 61.72.Mm

Е- Введение

Малоугловым рассеянием принято называть упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения. В этом случае направления рассеянных лучей лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. Возникновение метода малоуглового рассеяния связано с работами А. Гинье по изучению надмолекулярного строения сплавов [1].

Целью данной работы являлось детальное исследование малоугловой рентгеновской дифракции (МРД) на опаловых пленках разного качества с целью интерпретации всех высокоиндексных (hkl) рефлексов в картинах

дифракции, а также выяснение физических причин, приводящих к уширению рефлексов и, соответственно, к возможности одновременного наблюдения множества высокоиндексных кристаллографических плоскостей.

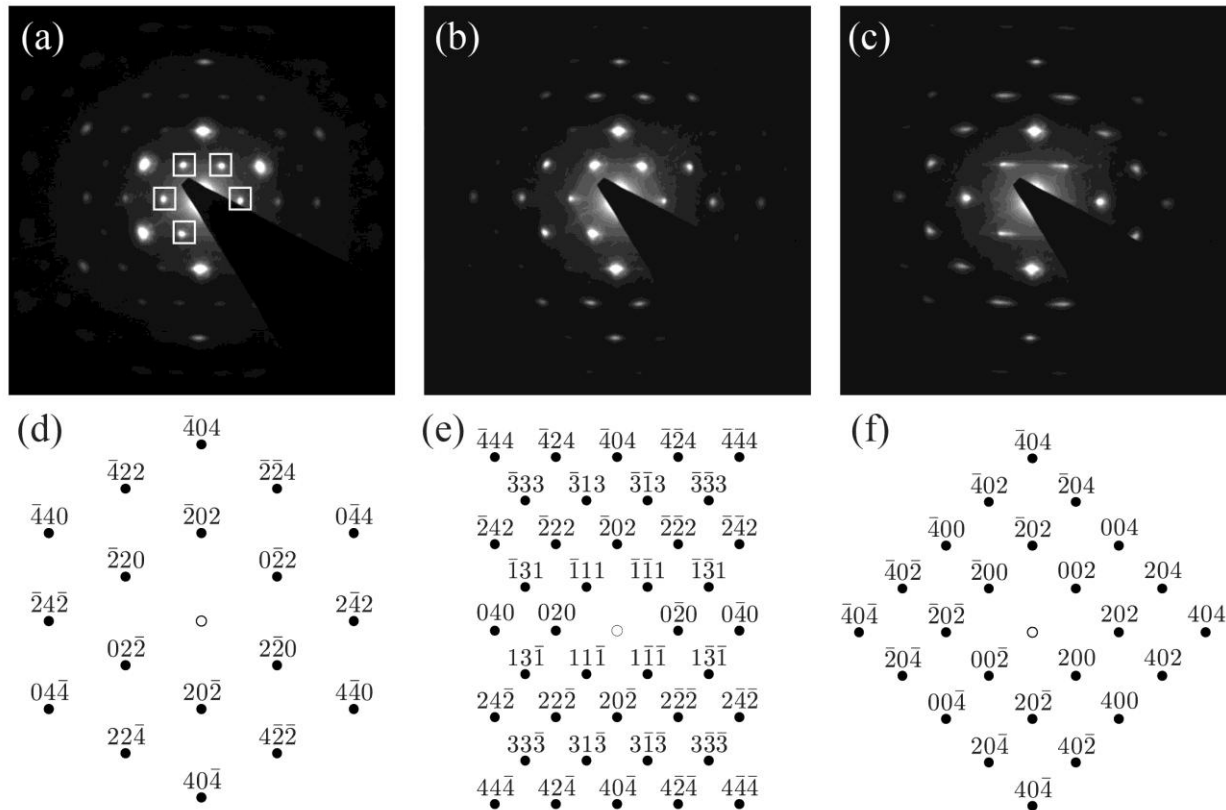


Рис. 1 (а-с) Картины малоугловой рентгеновской дифракции на пленке опала толщиной 44 слоя при различных ориентациях относительно падающего пучка. (d-f) наборы брэгговских рефлексов ГЦК-І-структуры в геометриях эксперимента, соответствующих (а-с).

2. Зависимость картин дифракции от угла поворота образца: высокоиндексные (hkl) стоп-зоны

На рис. 1 представлены картины малоугловой рентгеновской дифракции на пленке опала толщиной 44 слоя при нормальном падении $\theta = 0^\circ$ (а) и при углах ориентации образца $\theta = -35.3^\circ$ (b) и $\theta = 54.7^\circ$ (с). На каждой из экспериментальных дифракционных картин наблюдается сечение обратной решетки опаловой структуры плоскостью, перпендикулярной волновому вектору падающей волны. На нижних панелях рис.1 d-f представлены сечения ОЦК-решетки (обратной к ГЦК), соответствующие картинах дифракции,

представленным на верхних панелях. Наблюдаемые дифракционные картины абсолютно идентичны для углов поворота $\pm\theta$ вокруг оси $[\bar{2}02]$, что демонстрирует двойникование структуры опала вдоль кристаллографического направления $[111]$.

3. Трехмерная реконструкция обратной решетки

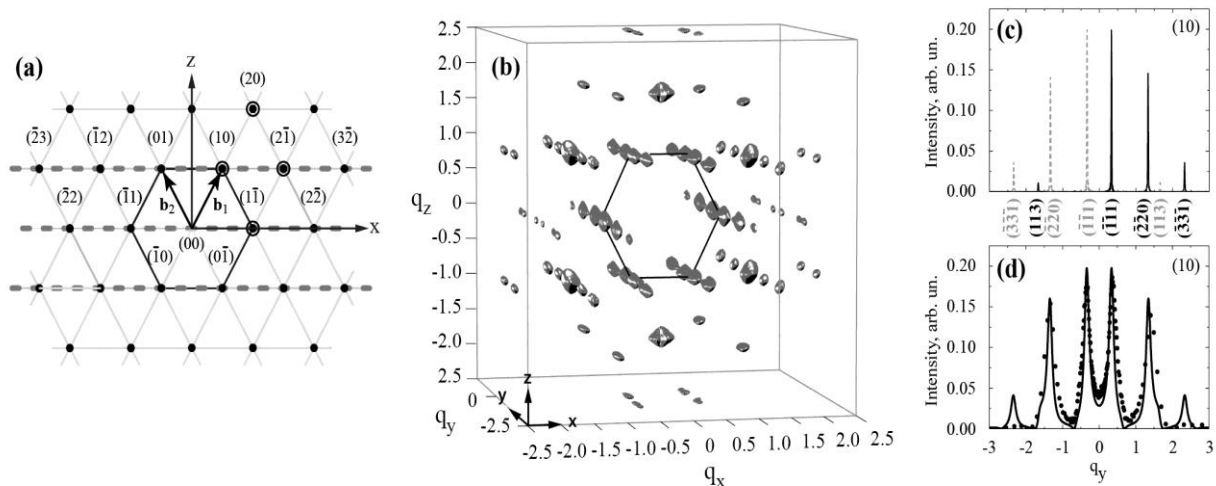


Рис. 2. (а) Двумерная гексагональная решетка, (mn) узлы которой соответствуют цепочкам узлов обратной решетки опала, ориентированным вдоль направления $[111]$ (b) Реконструированная обратная решетка образца опала толщиной 44 слоя. (с) Расчет профилей распределения интенсивности вдоль цепочки (10) для идеальной структуры ГЦК-I (черная линия) и ее двойника ГЦК-II (серая пунктирная линия). (d) Экспериментальные данные профиля интенсивности вдоль цепочки (10) для исследованного образца опала (точки) и численный расчет (непрерывные кривые).

С целью интерпретации всей совокупности экспериментальных данных была проведена процедура, которую принято называть реконструкцией обратной решетки [2,3]. В результате объединения всех полученных картин дифракции для всех углов поворота образца θ была получена трехмерная функция интенсивности, представляющая собой реконструированную обратную решетку пленочного образца опала (рис. 2b). При этом оказалось, что обратная решетка исследуемых опаловых пленок содержит цепочки частично перекрывающихся узлов, ориентированные вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$ (кристаллографическое направление $[111]$). В результате численного

моделирования рассеивающей способности конечной двойникованной ГЦК структуры вдоль цепочек различных порядков (рис.2a,c,d) удалось определить такие параметры образца, как число слоев в пленке, коэффициент корреляции упаковки P и средний размер доменов в латеральной плоскости.

4. Заключение

В данной работе была произведена обработка дифракционных картин и их интерпретация. Кроме того, была произведена реконструкция обратной решетки образца. Было установлено, что все наблюдавшиеся узлы обратной решетки соответствуют двойникованной ГЦК структуре опала. Анализ профилей интенсивности цепочек частично перекрывающихся узлов, наблюдаемых в реконструированном пространстве, позволил определить структурные параметры образца.

Список литературы

- [1] A.Guinier. Nature **142**, 569 (1938).
- [2] E.B. Sirota, H.D. Ou-Yang, S.K. Sinha, P.M. Chaikin, J.D. Axe, Y.Fujii. Phys. Rev. Lett **62**, 1524 (1989).
- [3] А.А. Елисеев, Д.Ф. Горожанкин, К.С. Напольский, А.В. Петухов, Н.А. Саполетова, А.В. Васильева, Н.А. Григорьева, А.А. Мистонов, Д.В. Белов, В.Г. Бауман, К.О. Квашнина, Д.Ю. Чернышов, А.А. Босак, С.В. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **90**, 297 (2009).
- [4] J. Hilhorst, V.V. Abramova, A. Sinitskii, N.A. Sapoletova, K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, D. Byelov, N.A. Grigoryeva, A.V. Vasilieva, W.G. Bouwman, K. Kvashnina, A. Snigirev, S.V. Grigoriev, A.V. Petukhov. Langmuir **25**(17), 10408 (2009).

Порядок и беспорядок при синтезе коллоидных кристаллов

*М.И. Арефьев, А.А. Мистонов, Н. А. Григорьева, К.В.Воронина^{**}, А. К. Самусев*,
М.Ф. Лимонов*, С. В. Григорьев^{**}*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{*}Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

^{**}Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

E-mail: arefiev@mail.ru

В работе исследована серия образцов коллоидных кристаллов, полученных методом седиментации монодисперсных сферических микрочастиц с диаметром 350 – 2200 нм. Сферические частицы были синтезированы методом Штобера. Методы малоуглового рассеяния синхротронного излучения и сканирующей электронной микроскопии позволили определить размеры сферических частиц, их полидисперсность и степень упорядочения синтезируемых структур. Показано, что упорядочение зависит от размера частиц: сферы с диаметром более 1000 нм не образуют упорядоченной структуры. Также установлено, что упорядочение наблюдается в верхней части осадка, в слое толщиной 1 мм, примыкающем к поверхности раствора. Нижняя часть осадка остается неупорядоченной.

Работа выполнена при поддержке гранта БелГУ по направлению «Нанотехнологии», Совместной Программы ДААД и СПбГУ «Дмитрий Менделеев» 2012 года, Программы G-RISK 2012 и гранта РФФИ 10-02-00634-а.

PACS: 42.70.Qs, 82.70.Dd, 07.85.Qe

Введение

Фотонные кристаллы (ФК) привлекают большое внимание исследователей благодаря своим удивительным оптическим свойствам и перспективе использования в таких областях, как управление распространением света, создание беспороговых лазерных излучателей, высокочастотных световодов, высокоэффективных светодиодов, батарей нового типа [1]. Наиболее значимым, при этом, оказывается параметр структурного порядка ФК. Трехмерные фотонные кристаллы на основе опалоподобных структур формируются из монодисперсных полимерных шаров, осажденных из коллоидного раствора на подложку методом вертикальной депозиции или седиментации [2].

С другой стороны фотонные стёкла (ФС) представляют собой массив сильно разупорядоченных сферических частиц с коэффициентом отражения близким к единице. Если их допировать красителем, они находят своё применение в качестве составляющей активной среды безрезонаторных лазеров [3,4]. ФС также формируются методом седиментации монодисперсных сферических структурных единиц.

Для синтеза полимерных шаров на основе оксида кремния широко используется многоступенчатый метод Штобера [3,4], позволяющий получать монодисперсные шары диаметром от 40 нм до 2200 нм со стандартным отклонением от среднего значения $\sim 5\%$. Синтез коллоидных кристаллов методом седиментации приводит к возникновению упорядоченных структур – ФК или разупорядоченных структур – ФС.

Методы исследования структуры

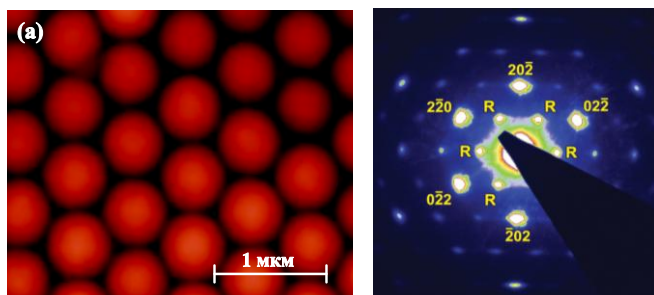
В данной работе методом ультрамалоуглового рассеяния рентгеновского излучения и сканирующей электронной микроскопии исследовались структурные особенности образцов коллоидных кристаллов, синтезированных методом седиментации сфер с диаметром 350 – 2200 нм.

Эксперимент по изучению малоуглового рассеяния (МУР) проводился на установке BM-26 «DUBBLE» Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) в г. Гренобль (Франция). Миниатюрные стержни с размерами $100\text{ }\mu\text{м} \times 100\text{ }\mu\text{м} \times 5\text{ мм}$ были вырезаны из объемных образцов для исследований методом рентгеновской дифракции. Аттестация исследуемых образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводилась в Междисциплинарном ресурсном центре СпбГУ по направлению «Нанотехнологии» (С-Петербург, Россия).

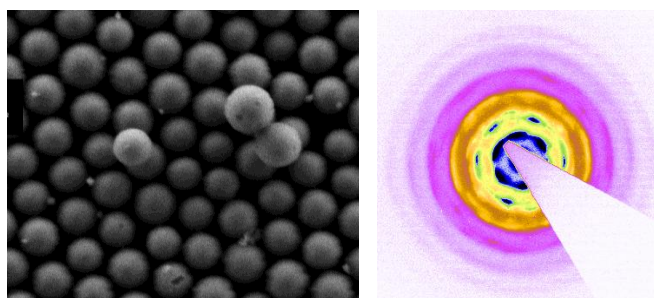
Результаты эксперимента

Характерные карты интенсивности рентгеновского рассеяния для серии образцов представлены на Рис.1. В случае идеального упорядочения фотонного кристалла наблюдаются острые дифракционные пики, которые можно проиндексировать в соответствии с индексами Миллера для ГЦК-решётки (Рис.1 а). Такая картина рассеяния наблюдается для пленок фотонного кристалла, получаемого методом осаждения на вертикальную подложку.

Упорядоченный



Частично упорядоченный



Разупорядоченный

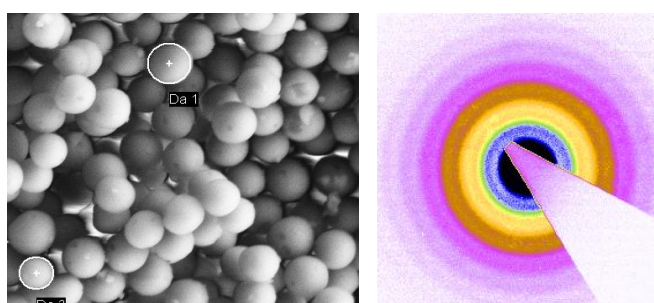


Рис. 1. (См. в тексте комментарии к рисунку)

В случае синтеза методом седиментации на дифракционных картинах наблюдались отдельные пики на фоне концентрических колец, с неравномерной по азимутальному углу интенсивностью (Рис.1 б). Таким образом, в таких образцах наблюдалось наличие внутреннего порядка при сильной полидисперсности. К сожалению, сказать наверняка, принадлежат ли пики ГЦК структуре или являются следами дефектов упаковки невозможно. Подобные картины наблюдались для образцов с диаметром сфер равным 350, 400, 500, 700, 850 нм.

Для образцов,

синтезированных из сфер с диаметром 1050, 1475, 1680, 2200 нм карты малоугловой дифракции демонстрируют отсутствие каких-либо брэгговских пиков, при этом наблюдалась серия концентрических колец (Рис.1 в). Это говорит о том, что экспериментальная зависимость радиального распределения

интенсивности рассеяния может быть хорошо аппроксимирована кривой, соответствующей формфактору сферических частиц, а образец представляет из себя разупорядоченную структуру, состоящую из плотных сфероидов приблизительно одинакового радиуса. Количественный анализ позволил определить их диаметр и полидисперсность.

Изображения поверхности коллоидных кристаллов, полученных методом СЭМ, также представлены на Рис.1. Эти изображения полностью подтверждают выводы, сделанные на основе данных МУР.

Дополнительно установлено, что упорядочение сфер диаметром менее 1000 нм наблюдается в верхней части осадка, в слое толщиной 1 мм, примыкающем к поверхности раствора. Нижняя часть осадка остается неупорядоченной.

Выводы

Продемонстрирована наличие разной степени упорядочения частиц в зависимости от диаметра частицы: сферы с диаметром более 1000 нм не образуют упорядоченной структуры при синтезе коллоидных кристаллов методом седиментации.

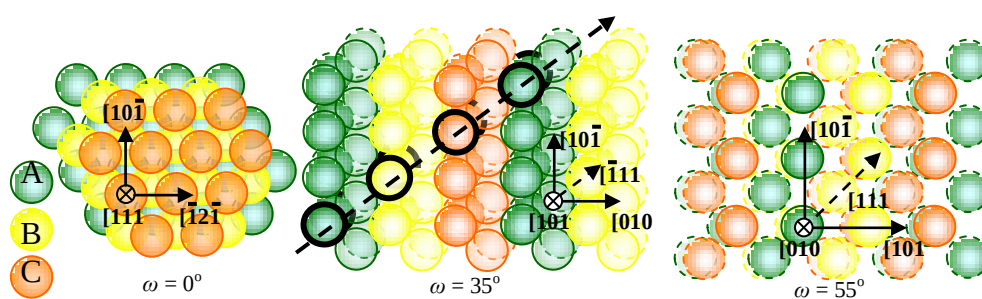
Авторы благодарят В.М. Масалова и Г.А. Емельченко за предоставленные образцы.

Список литературы:

1. Lousse,V., Fan, S. Waveguides in inverted opal photonic crystals. Opt. Express, 14, 2006, 868-878.
2. Плеханов А. И, Калини Д. В., Сердобинцева В. В., Российские нанотехнологии, 1, 2006, 245.
- 3.D.S.Wiersma, A.Lagendijk, Phys Rev E, 54, 1996, 4.
- 4.В.С.Летохов, С.К.Секацкий. Квантовая электроника, 32, 2002, 11.
5. Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid. Interface Sci. 26, 1968, 62.
- 6.И.А. Карпов, Э.Н, Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко, ФТТ, 2005, 47, 2, с.334.

Сессия 3.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР



От фотонных кристаллов к фотонным стеклам и стеклам Леви

А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: M.Limonov@mail.ioffe.ru

Рассматриваются общие тенденции в исследовании неупорядоченных фотонных структур на примере перехода от синтетических опалов к фотонным стеклам и, далее, к новым фотонным неупорядоченным объектам – стеклам Леви.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00865).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

Данный обзор посвящен описанию основных оптических и структурных свойств трех классов фотонных структур – опалоподобных фотонных кристаллов (ФК) [1-4], фотонного стекла (ФС) [1,5,6] и стекла Леви (СЛ) [1,7]. Из этих трех объектов широко известны лишь ФК, состоящие из упорядоченных в пространстве одинаковых структурных элементов. Классическим примером таких структур являются синтетические опалы [1-4]. Опалы состоят из плотноупакованных в гранецентрированную кубическую структуру сферических частиц аморфного диоксида кремния (кремнезема) $a\text{-SiO}_2$, диаметр которых может варьировать в широком диапазоне от 200 nm до величин больше 1 мкм.

Фотонные кристаллы характеризуются строго упорядоченным расположением в пространстве образующих структурных элементов, которые считаются монодисперсными как по геометрическим, так и по диэлектрическим параметрам. Благодаря периодичности ФК обладают зонной структурой в электромагнитном спектре, которая состоит из областей прозрачности для электромагнитного излучения и так называемых стоп-зон, связанных (в простейшем случае малого диэлектрического контраста) с брэгговским отражением света от систем плоскостей кристаллической решетки ФК. В результате вне стоп-зон транспорт света носит баллистический характер, а в области стоп-зон наблюдается локализация света [1].

Термин «фотонное стекло» было введено авторами работ [5,6] для описания неупорядоченных структур, созданных на основе монодисперсных структурных элементов. Отметим, что ФС были впервые созданы на основе коллоидных сферических частиц, которые широко используются для создания опалоподобных ФК [1]. Монодисперсность по геометрическим и диэлектрическим параметрам отличает ФС от различных неупорядоченных соединений, характеризующихся диффузным распространением света. В ФС монодисперсность позволяет реализовывать новые режимы распространения света и наблюдать оригинальные эффекты, такие, например, как резонансы Ми на сферических частицах [9].

Термин СЛ был введен [7] для структур, состоящих из пространственно разупорядоченных элементов, которые существенно (в разы) отличаются по размеру. В этих структурах реализуются новый механизм распространения света, названный супердиффузией [7]. В случае обычной диффузии все «шаги» (расстояние между двумя последовательными актами рассеяния) вносят сопоставимые вклады в усредненные транспортные свойства. В случае СЛ процесс транспорта распадается на большие и малые «шаги», подчиняясь статистике Леви [8]. Статистика Леви рассматривает стохастические процессы, у которых случайная длина «шага» описывается крайне широким ('heavy-tailed') распределением. Распределение Леви встречается не только во многих физических задачах, но и в природе (полет пчелы, собирающей мед), науке о Земле (статистика землетрясений), финансах (биржевой курс валют) и т.д., во всех случаях, когда не работают центральная предельная теорема и гауссовская статистика.

Список литературы

- [1] Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder / Eds M.F. Limonov, R. De La Rue. CRC Press, (2012) 517 с.
- [2] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Nuovo Cimento D***17**, 1349 (1995).
- [3] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, M. Inoue, P.B. Lim, A.V. Sel'kin, G. Yushin, M.F. Limonov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 063906 (2007).

- [4] Rybin, A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, M. Inoue, K.B. Samusev, A.V.Sel'kin, G. Yushin, M.F. Limonov. Phys. Rev. B **77**, 205106 (2008).
- [5] P.D. Garcia, R. Sapienza, A. Blanco, C. López, Adv. Mater. **19**, 2597 (2007).
- [6] P.D. García, R. Sapienza, C. López. Adv. Mater. **22**, 12 (2010).
- [7] P. Barthelemy, J. Bertolotti, D.S. Wiersma. Nature **453**, 495 (2008).
- [8] P. Lévy. Théorie de l'Addition des Variables Aléatoires. Gauthier-Villars, Paris, (1954). 323 c.
- [9] G. Mie, Ann. Phys. **25**, 77 (1908).

Гетерогенные гибридные плазмонно-фотонные кристаллы

С.Г. Романов

Institute of Optics, Information and Photonics, University of Erlangen-Nuremberg, Erlangen, Germany

А.Ф. Иоффе Физико-Технический институт РАН, С. Петербург, Россия

E-mail: Sergei.Romanov@mpl.mpg.de

Рассмотрены принципы создания гибридных урье -диэлектрических наноструктур, оптическими возбуждениями которых являются структурно-зависимые фотонные и плазмонные резонансы.

Работа выполнена при поддержке DFG excellence cluster “Engineering Advanced Materials”, Germany и EU IRSES project 295182 PHANTASY

PACS 42.70 Qs; 73.20 Mf

1. Введение

Развитием идеи фотонных гетеро-кристаллов [1] является соединение фотонных и плазмонных электромагнитных кристаллов (ФК и ПК) в одной архитектуре [2]. Выбирая последовательность чередования ФК и ПК, можно изменять функциональность полученных гибридов. Очевидно, что результирующие свойства являются, во-первых, суперпозицией свойств составляющих гибрид кристаллов и, во-вторых, функцией взаимодействия этих структур. Целью работы является реализация структур, в которых гибридизация блоховских мод ФК и ПК имеет решающее влияние на свойства архитектуры в целом. В частности, если сжать структуру до объема слоя, в котором происходит гибридизация, замкнув его еще одним слоем, способным поддерживать распространяющиеся плазмоны, то престройка модовой структуры становится значительнее.

2. Техника эксперимента

Гибридные образцы были приготовлены на основе монослоев (ML) сфер и пленок опала, кристаллизованных на диэлектрической или металлической подложке и затем покрытых пленкой металла (Рис.1). Как правило,

использовали пленки Ag или Au толщиной $20 \div 100$ нм. Также набирались стопки из пленок металла и ML сфер.

Спектры пропускания и отражения измеряли в белом свете при различных углах падения света с угловым разрешением меньше 0.5° .

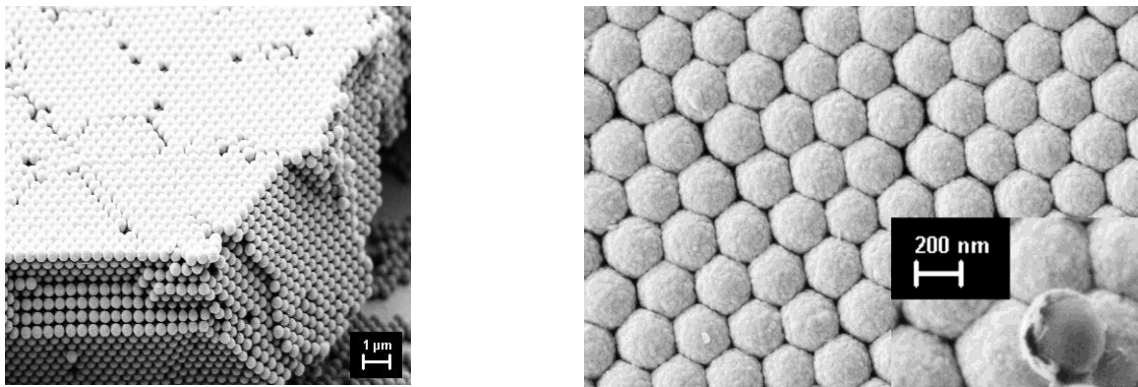


Рис.1. Опал (слева) и ML сфер с толстой пленкой серебра на поверхности.

3. Типы резонансов

Гибридные кристаллы на основе опалов с нанесенной на поверхность профилированной пленкой металла имеют в своих спектрах особенности, связанные с различными возбуждениями в периодической структуре «фотонных атомов». Это (1) дифракционные резонансы в решетке сфер, (2) поверхностные плазмон-поляритоны (ППП), (3) Фабри-Перо резонансы, (4) локализованная мода в стоп-зоне и (5) локальный плазмонный резонанс в металлической полусфере (Рис.2).

Дифракция света на решетке опала в гибриде не изменяется, но изменяются условия связи мод ФК и свободного пространства на поверхности гибрида, в результате чего увеличивается длина пробега фотонов в ФК, возрастает амплитуда Фабри-Перо осцилляций и становится возможным образование локализованной моды в (111) стоп-зоне. Интерференция PPP, дифракционно-возбужденных в периодически профилированной пленке металла, ведет к формированию энергетической зонной структуры 2М ПК, а взаимодействие PPP, локализованных на противоположных сторонах пленки металла, приводит к образованию пика аномального пропускания. Важной

частью коллективных возбуждений в гибридных кристаллах являются моды, образовавшиеся в результате гибридизации локализованных возбуждений фотонных атомов. Многообразие резонансов позволяет манипулировать оптическими свойствами ФК-ПК гибридов в широких пределах, изменяя их структуру и состав.

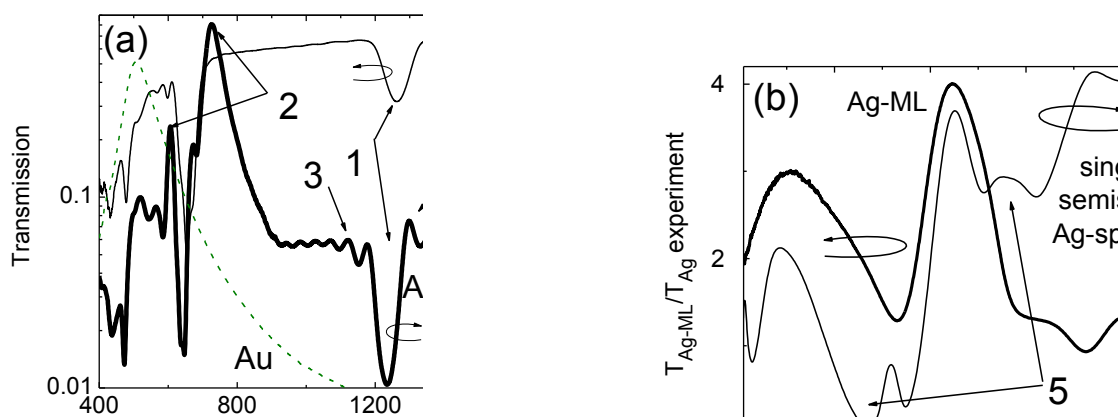


Рис.2. (a) Сопоставление спектров пропускания опала, Au-опала и пленки Au. (b) Сопоставление расчетного спектра экстинкции диэлектрической сферы с нанесенной на нее полусферой металла и спектра пропускания Ag-ML, нормализованного на спектр пленки Ag. Цифрами указаны резонансы различной природы (см. текст).

4. Гибридизация мод

ППП распространяются на небольшое расстояние из-за потерь, однако, при их гибридизации с блоховскими модами ФК образуются моды, поле которых сконцентрировано в диэлектрике, потери снижены, а длина распространения выросла (Рис.3а). В случае формирования ППП-волноводной структуры, взаимодействие ППП на соседних пленках металлов приводит к антипересечению мод (Рис.3б). Еще одним эффектом является формирование медленных мод из-за гибридизации Фабри-Перо и ППП (Рис.3а). А поскольку ППП моды быстро затухают вглубь ФК, то при увеличении толщины диэлектрика должна проявляться неоднородность в распределении поля в сечении гибридного кристалла. Т.е., поток переносится параллельно модами с различной скоростью и различной пространственной локализацией. Биение

таких мод можно, в перспективе, использовать для реализации различного вида функций при обработке светового сигнала.

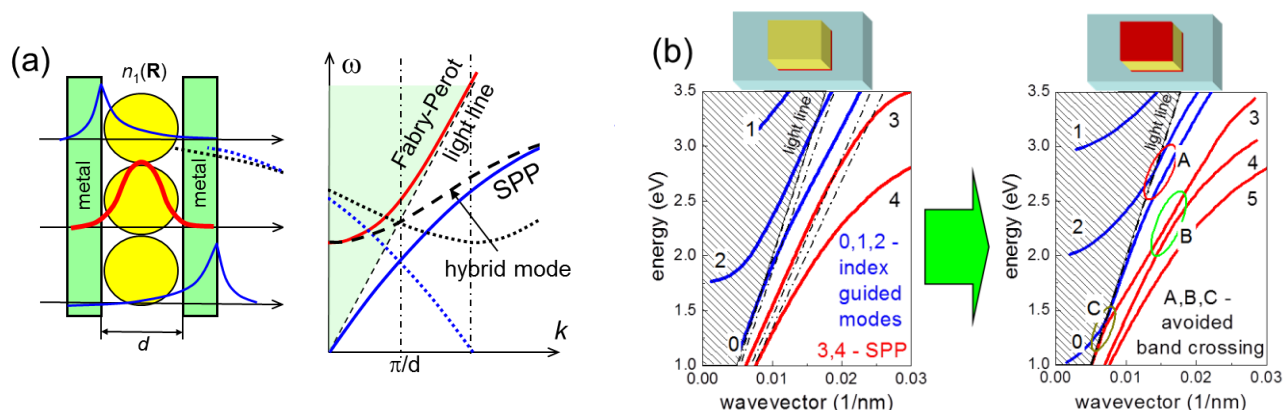


Рис.3. (a) Схематика формирования гибридных мод. (b) Изменение модовой структуры при формировании плазмонного волновода.

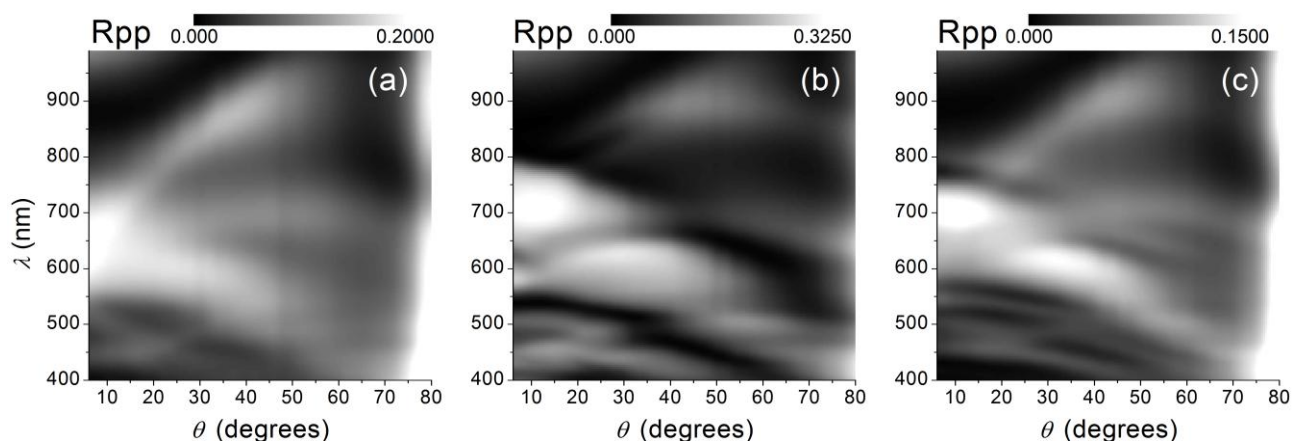


Рис.4. Изменение спектров отражения ПК, связанное с модовой структурой ППП в гибридах (a) Ag-ML, (b) Ag-ML-Ag, (c) Ag-ML-Ag-ML-Ag.

Этот прогноз частично подтверждается изменением спектров гибридных структур, структура которых позволяет взаимодействие ППП-несущих элементов друг с другом (Рис.4). Как видно, при усложнении структуры гибрида изменяется рисунок запрещенных зон, т.е. областей высокого отражения, за счет связи между пленками металла. Напротив, связанные ППП возбуждения на соседних пленках металла создают множественные окна относительной прозрачности, по которым свет проникает через структуру. При этом изменению подвергаются и дифракционные явления, например, расщепляется пик аномального пропускания.

Заключение

Нами предложен гибкий подход к формированию оптической функциональности ФК путем комбинирования идей резонансного ФК, собственными возбуждениями которого являются фотоны и поляритоны, и гетерогенного ФК, в котором связь мод ФК и свободного пространства осуществляется через посредство мод другого ФК. Как оказалось, путем изменения структуры и состава частей гибридного кристалла можно смещать перекрытие различных резонансных механизмов переноса света и изменять относительную силу этих резонансов в суммарном оптическом отклике гибрида.

На сегодняшний день большинство экспериментальных наблюдений гибридизации возбуждений в ФК-ПК ожидает своей интерпретации, что связано, в частности, со сложностью моделирования плазмонных структур. Поэтому развитие осуществляется во многом эмпирически. Тем не менее, уже очерчен круг практически важных приложений таких кристаллов. Он включает в себя ловушки света для солнечных элементов [3] и эффективные источники света. В частности, в силу высокой локальной концентрации поля, такие урье -диэлектрические структуры пригодны для усиления нелинейных явлений, например, для создания излучателей на второй гармонике.

Список литературы

- [1] S. G. Romanov, H. M. Yates, M. E. Pemble, R. M De La Rue, *J. Phys. : Cond. Matter* **12**, 8221-8229 (2000)
- [2] S.G. Romanov, A. Regensburger, A.V. Korovin, U. Peschel, *Adv. Mater.*, **23** 2515-2533 (2011)
- [3] B. Ding, M. Bardosova, M. E. Pemble, A.V. Korovin, U. Peschel, S. G. Romanov, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4182–4192 (2011)

Резонансные плазмонные и магнитооптические эффекты в никелевых инвертированных опалах

А.А. Грунин, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский*, А.А. Елисеев*,
А.А. Федянин*

Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

E-mail: grunin@nanolab.phys.msu.ru

Плазмонные и магнитооптические эффекты исследованы в никелевых инвертированных опалах с периодом от 480 до 520 нм. Возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов на поверхности верхнего опалового слоя обнаружено как появление аномалии Вуда в спектрах отражения *p*-поляризованного света в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм. Исследована спектральная зависимость экваториального эффекта Керра и его изменение при возбуждении поверхностных плазмон-поляритонов для различных азимутальных углов и углов падения света.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-02092009-ННС_а).

PACS: 78.20.Ls, 42.70.Qs, 73.20.Mf

1. Введение

Одной из возможностей управления оптическими свойствами искусственных опалов является заполнение их пор функциональными материалами, например, диэлектриками магнетиками, полупроводниками. Микросферы, являющиеся основой опала, могут быть затем химически вытравлены для создания структуры инвертированного опала. В случае заполнения пор опала металлом, например, золотом или никелем, ввиду слабого проникновения падающего излучения внутрь таких опалов, они должны проявлять свойства двумерных структур, а также обладать различными типами плазмонных резонансов в наноструктурированном металле, например резонансами поверхностных плазмон-поляритонов или Ми-плазмонов. Аналогом фотонных кристаллов для поверхностных плазмон-поляритонов – коллективных электронных возбуждений на поверхности металла, являются плазмонные кристаллы – одномерные и двумерные металлические

упорядоченные субволновые структуры, на поверхности которых возможно возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов, закон дисперсии которых вблизи плазмонной запрещенной зоны модифицируется. Последнее время, появился ряд работ изучающих влияние возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на магнитооптические эффекты с одной стороны, и распространение поверхностных магнитоплазмонов на магнитной поверхности с другой. На поверхности никелевых инвертированных опалов возможно как возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов, так и наблюдение магнитооптических эффектов, что делает их перспективными магнитоплазмонными структурами.

2. Экспериментальные результаты

Никелевые инвертированные опалы получены методом электроосаждения, используя как основу полистирольный коллоидный фотонный кристалл. Для исследования возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на поверхности инвертированных никелевых опалов были измерены спектры отражения поляризованного света при различных азимутальных углах и углах падения. Для исследования магнитооптических свойств были измерены спектральные зависимости экваториального магнитооптического эффекта Керра. Результаты данных измерений представлены на Рис.1. В спектрах отражения *p*-поляризованного света наблюдаются минимумы, носящие название аномалии Вуда и являющиеся следствием открытия нового канала для диссипации энергии падающего излучения в поверхностные плазмон-поляритоны (Рис.1). Положение резонанса поверхностных плазмонов определяется углом падения θ и азимутальным углом ψ .

В спектральной окрестности резонансов поверхностных плазмон-поляритонов происходит усиление магнитооптического эффекта. Форма спектра и величина магнитооптического эффекта меняется при изменении азимутального угла (Рис.1).

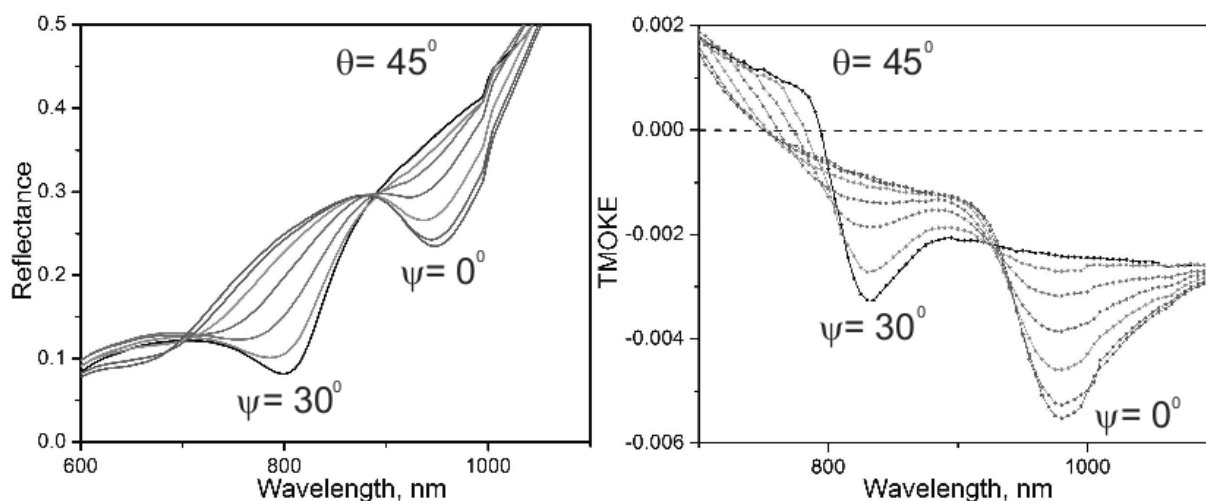


Рис.1. Спектры отражения (слева), измеренные при различных азимутальных углах и спектры экваториального магнитооптического эффекта Керра (справа) для различных азимутальных ориентаций.

3. Заключение

В данной работе изучены оптические и магнитооптические свойства никелевых инвертированных опалов. Обнаружено возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов на поверхности никелевых инвертированных опалов при выполнении условия фазового синхронизма поверхностных плазмонов на двумерной решетке, обладающей симметрией шестого порядка. Вблизи резонанса поверхностных плазмонов обнаружено усиление экваториального магнитооптического эффекта Керра.

Список литературы

- [1] A. A. Grunin, A. G. Zhdanov, A. A. Ezhov, E. A. Ganshina, and A. A. Fedyanin, Appl. Phys. Lett. 97, 261908 (2010).
- [2] G. T. A. Kelf, Y. Sugawara, R. M. Cole, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, S. Cintra, S. Mahajan, A. E. Russell, and P. N. Bartlett, Phys. Rev. B 74, 245415 (2006).
- V. J. Emery. Phys. Rev. B **14**, 2989 (1976).
- [3] K. S. Napolskii, A. Sinitskii, S. V. Grigoriev, N. A. Grigorieva, H. Eckerlebe, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, and Y. D. Tretyakov, Physica B 23, 397 (2007).

Резонанс Фано в фотонных кристаллах

М.В. Рыбин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.rybin@[mail.ioffe.ru](mailto:m.rybin@mail.ioffe.ru)

Рассмотрены проявления резонанса Фано в фотонных кристаллах. Особое внимание уделено изучению резонанса Фано, возникающего благодаря взаимодействию стоп-зоны и фонового рассеяния, индуцированного беспорядком. Экспериментально исследуемый резонанс Фано в синтетических опалах, промоделирован как численно, так и теоретически на примере одномерного фотонного кристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №11-02-00865, №10-02-01094), программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24.

PACS: 42.70Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

1. Введение

В 1961 г. У. Фано опубликовал свою пионерскую работу [1], в которой теоретически проанализировал своеобразную форму линий в спектрах неупругого рассеяния электронов на атомах гелия. Как оказалось впоследствии, подход, использованный в работе [1], обладает большой общностью и применим к ситуациям, когда узкое состояние (полоса) самой разной природы взаимодействует с фоновым рассеянием. Это явление, получившее название «резонанс Фано» (также в литературе используются термины «взаимодействие Фано» и «интерференция Фано»), наблюдалось в самых разных разделах физики, включая оптику полупроводников и сверхпроводников, магнитные явления. Суть эффекта состоит в том, что при рассеянии частица, проявляя волновую природу, может переходить в одно и то же конечное состояние через два разных канала. Один канал рассеяния соответствует узкой полосе, причем в этом случае фаза волны изменяется на $\sim \pi$ в узкой спектральной области. Другой канал рассеяния соответствует мелено меняющемуся спектральному фону, для которого в интересующей области резонанса амплитуду и фазу

можно считать постоянными величинами. В случае, рассмотренном У. Фано [1], интерференция связана с наличием двух каналов ионизации атома гелия. Один из каналов приводит к появлению узкой линии, связанной с формированием промежуточного автоионизационного состояния, второй канал приводит к возникновению фоновой компоненты спектра, соответствующей прямому ионизационному процессу. Для описания такого резонанса, который представляет собой асимметричную линию, У. Фано получил простое выражение:

$$F(\Omega) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1}, \quad (1)$$

где q – параметр асимметрии (параметр Фано), $\Omega = (\omega - \omega_B)/(\gamma_B/2)$, ω_B – безразмерная частота, а γ_B – ширина полосы. Из формулы (1) следует, что в случае резонанса Фано в зависимости от знака и величины параметра q полоса в общем случае имеет асимметричный, а в особых точках – симметричный профиль: при $q = 0$ и при $q \rightarrow \infty$.

2. Резонанс Фано в фотонных кристаллах

В последнее время концепция резонанса Фано стала использоваться при описании оптических свойств различных нано-объектов, включая фотонные кристаллы (см. [2-6] и ссылки в этих работах). В частности для 2D фотоннокристаллических пластин, было продемонстрировано как экспериментально, так и теоретически, что интерференция между рассеянием в волноводную моду в пластине (узкое состояние) и рассеянием Фабри-Перо на границах пластин приводит к возникновению резонанса Фано. В ряде работ в качестве узкой линии выступает линия, связанная с модой микрорезонатора, или линия люминесценции. Также в применении к фотонным кристаллам (ФК) резонанс Фано был рассмотрен в рамках оптической бистабильности. Особый интерес представляет резонанс Фано где в качестве узкого состояния рассматривалось бы, основное состояние ФК – непосредственно линия, связанная со стоп-зоной. Этот случай проявляется в ФК с беспорядком.

3. Резонанс Фано в неупорядоченных фотонных кристаллах

3.1. Моделирование резонанса Фано в одномерном ФК. Одномерные ФК обладают тем достоинством, что задача рассеяния света в таких структурах может быть решена при помощи метода матриц переноса. В работе [5] было продемонстрировано, что оптические свойства неупорядоченных одномерных фотонных кристаллов качественно отличаются для различных типов беспорядка. Варьирование диэлектрической проницаемости компонент одномерного ФК приводит к возникновению индуцированной беспорядком фоновой компоненты связанной с рассеянием Фабри-Перо на отдельных слоях. Наличие в неупорядоченном ФК двух типов рассеяния – узкополосного брэгговского и широкополосного Фабри-Перо приводит к возникновению резонанса Фано. При этом наблюдается яркая картина трансформации узкой брэгговской линии, характерная для резонанса Фано, наиболее неожиданным проявлением которой является переворот брэгговской полосы, т.е. ее превращение из стоп-зоны в зону пропускания. В работе [7] этот эффект был теоретически описан в терминах локализации и делокализации световой волны. В частности, аналитически была получена формула Фано (1).

3.2. Экспериментальное исследование резонанса Фано в опалах. В ряде работ [2,3,6] приведены исследования резонанса Фано в синтетических опалах, возникающего из-за взаимодействия рассеяния Брэгга и индуцированного беспорядком рассеяния Ми. При этом рассеяние Брэгга, наблюдаемое в спектрах как относительно узкая полоса непропускания, связанная со стоп-зоной (111), выступает в качестве узкой линии в концепции резонанса Фано, в то время как индуцированное беспорядком рассеяние Ми характеризуется плавно меняющимся спектром. На рисунке 1 приведена иммерсионная зависимость спектров пропускания синтетического опала, т.е. зависимость от величины диэлектрической проницаемости жидкого заполнителя. Видно, что при значении диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 1.800$ линия имеет

асимметричный профиль: резкий коротковолновый край и затянутое длинноволновое крыло.

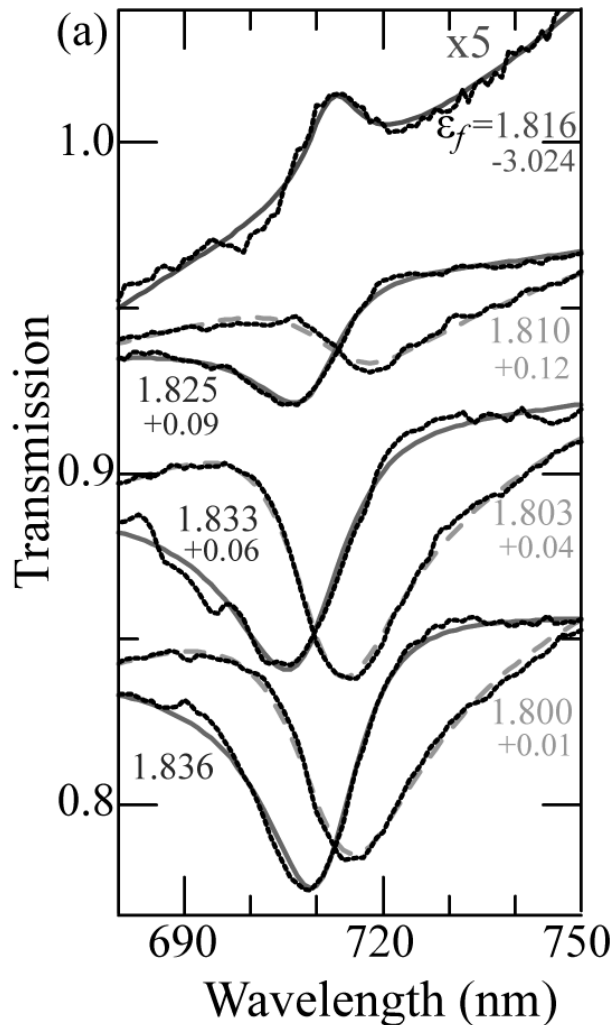


Рис. 1. Иммерсионная зависимость спектров пропускания синтетического опала. Значения диэлектрической проницаемости заполнителя указаны рядом со спектрами. Черные линии – эксперимент. Серые – аппроксимация по формуле (1). Для удобства спектры смещены по оси ординат на указанную величину. Рисунок приведен из работы [2].

По мере увеличения диэлектрической проницаемости заполнителя асимметрия профиля увеличивается, и при $\varepsilon = 1.816$ стоп-зона превращается в зону пропускания. При дальнейшем увеличении диэлектрической проницаемости заполнителя, асимметричный профиль зеркально повторяет профили линии при меньших диэлектрических проницаемостях. Теперь уже длинноволновый край линии становится резким, а затянутое крыло находится со стороны меньших длин волн. Экспериментальные спектры прекрасно аппроксимируются формулой (1).

4. Заключение

Резонанс Фано может наблюдаться в самых разных фотоннокристаллических объектах. Важное условие возникновения резонанса Фано состоит в том, чтобы

свет мог взаимодействовать со структурой по двум каналам, причем один из каналов обладал узкой спектральной линией, а другой соответствовал медленно изменяющемуся фону.

Автор благодарен М.Ф. Лимонову, Ю.С. Кившарю, А.Н. Поддубному, К.М. Соукоулису, А.Б. Ханикаеву, К.Б. Самусеву и Г.Н. Юшину.

Список литературы

- [1] U. Fano. Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
- [2] M.V. Rybin, A.B. Khanikaev, M. Inoue, K.B. Samusev, M.J. Steel, G. Yushin, M.F. Limonov. Phys. Rev. Letters 103, 023901 (2009).
- [3] M.V. Rybin, A.B. Khanikaev, M. Inoue, A.K. Samusev, M.J. Steel, G. Yushin, and M.F. Limonov. "Bragg scattering induces Fano resonance in photonic crystals". Photonics and Nanostructures (PNFA) **8**, 86-93 (2010).
- [4] A.E. Miroshnichenko, S. Flach, Y.S. Kivshar. Rev. Mod. Phys. 82, 2257 (2010).
- [5] M.V. Rybin, M.F. Limonov, A.B. Khanikaev, C.M. Soukoulis. "Optical properties of 1D disordered photonic structures" in "Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder" Editors: Mikhail F. Limonov and Richard M. De La Rue. CRC Press. (2012) 566 c.
- [6] A.A. Kaplyanskii, A.V. Baryshev, M.V. Rybin, A.V. Sel'kin, M.F. Limonov. "Optical properties of low contrast opal-based photonic crystals" in "Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder" Editors: Mikhail F. Limonov and Richard M. De La Rue. CRC Press. (2012) 566 c.
- [7] A.N. Poddubny, M.V. Rybin, M.F. Limonov and Y. S. Kivshar "Fano interference governs wave transport in disordered systems" (to be published).

Дифракция света от опалоподобных фотонных структур

К.Б. Самусев, А.К. Самусев, И.С. Синев, В.Г. Голубев, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: K.Samusev@mail.ioffe.ru

Опалоподобные структуры представляют собой фотонные кристаллы, обладающие стоп-зонами в видимом диапазоне благодаря тому, что типичный размер составляющих их частиц лежит в диапазоне сотен нанометров. Этот факт предоставляет уникальную возможность изучать фотонные свойства наряду с традиционными методами, такими как регистрация спектров пропускания или отражения, также и путем прямого наблюдения дифракционных картин на экране. В нашей работе представлены результаты исследования дифракции видимого света от опалоподобных фотонных структур. Рассмотрена двумерная дифракция от тонких опаловых пленок и трансформация дифракционных картин с ростом толщины опаловой структуры. Также обсуждается селективное переключение (hkl) рефлексов в картинах дифракции от толстых опаловых пленок в зависимости от значения диэлектрической проницаемости заполняющего материала (заполнителя) ε_f .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-01094, 11-02-00865) и программы ОФН РАН «Фундаментальные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов»

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

Е- Введение

Учитывая дифракционную природу фотонных стоп-зон, изучение дифракции следует признать прямым методом исследования фотонной зонной структуры фотонных кристаллов (ФК). В настоящей работе теоретически и экспериментально рассматриваются особенности дифракции видимого света от пленочных опаловых структур различной толщины, от двумерной (2D), состоящей из одиночного слоя частиц α -SiO₂, до объемной трехмерной (3D), включающей тысячи слоев. Также обсуждается селективное переключение (hkl) рефлексов в картинах дифракции от толстых опаловых пленок в зависимости от значения диэлектрической проницаемости заполняющего материала (заполнителя) ε_f .

2. Двумерная оптическая дифракция от тонких опаловых пленок

В двумерном случае из уравнений Лауэ $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h$ и $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k$ ($\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ вектора прямой 2D решетки; h, k – целые числа)

получаем условие 2D дифракции [1]:

$$\Delta \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{g}_{hk}, \quad (1)$$

где $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}$ – компонента вектора $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ в рассеивающей плоскости (в нашем случае это ростовая плоскость опалов (111)); $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_s$ – волновые вектора падающей и рассеянной волн соответственно; $\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$ – двумерный вектор обратной решетки плоскости (111) с базисными векторами $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ (рис. 1а).

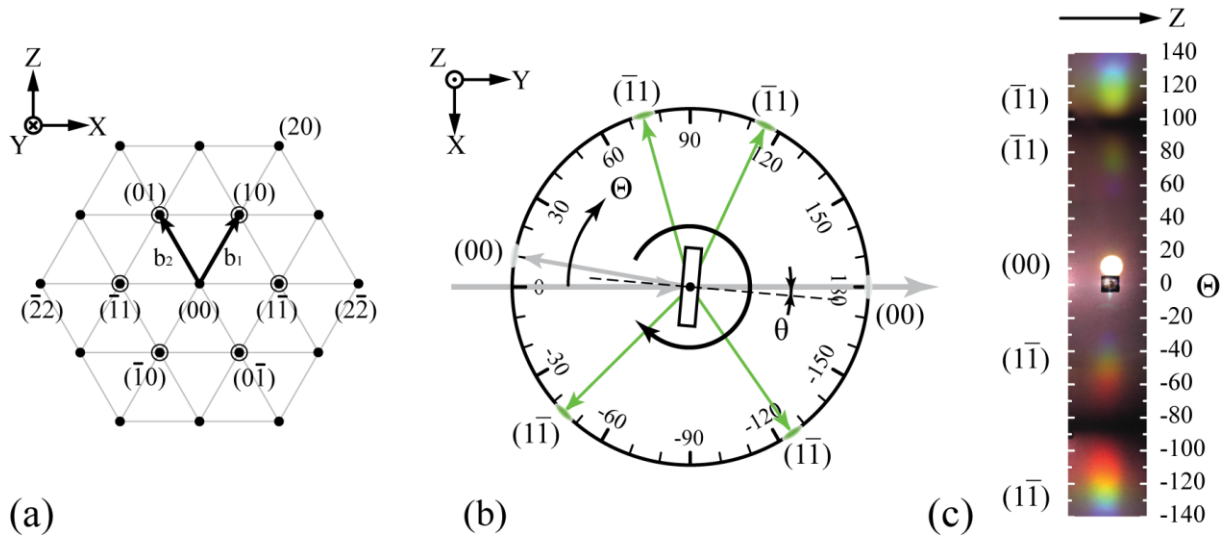


Рис. 1. (а) Обратная решетка 2D гексагонального слоя, состоящая из набора узлов, положение которых задается вектором $\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$. Окружностями обведены узлы, определяющие дифракцию первого порядка (при нормальном падении луча вдоль оси Y). (б) Схема установки для наблюдения дифракции света на цилиндрическом экране. Показаны шесть дифрагированных пучков, три из которых рассеяны вперед относительно падающего по оси Y луча, а три – назад. θ – угол падения света на образец, Θ – угол регистрации рассеянного света. Рисунок приведен для $\theta = 5^\circ$. (с) Развертка картины дифракции белого света на пленке опала, которая наблюдается на цилиндрическом экране в плоскости XY при $\theta = 5^\circ$.

Из формулы (1) получаем выражение для длины волны света, дифрагированного на 2D решетке:

$$\lambda_{hk} = \frac{D\sqrt{\varepsilon_{av}}}{2} \left(\frac{3}{h^2 + hk + k^2} \right)^{1/2} |\sin(\Theta - \theta) - \sin \theta|, \quad (2)$$

где θ и Θ – углы падения и регистрации рассеянного света (рис. 1b), D – диаметр частиц α -SiO₂, ε_{av} – усредненная по структуре диэлектрическая проницаемость.

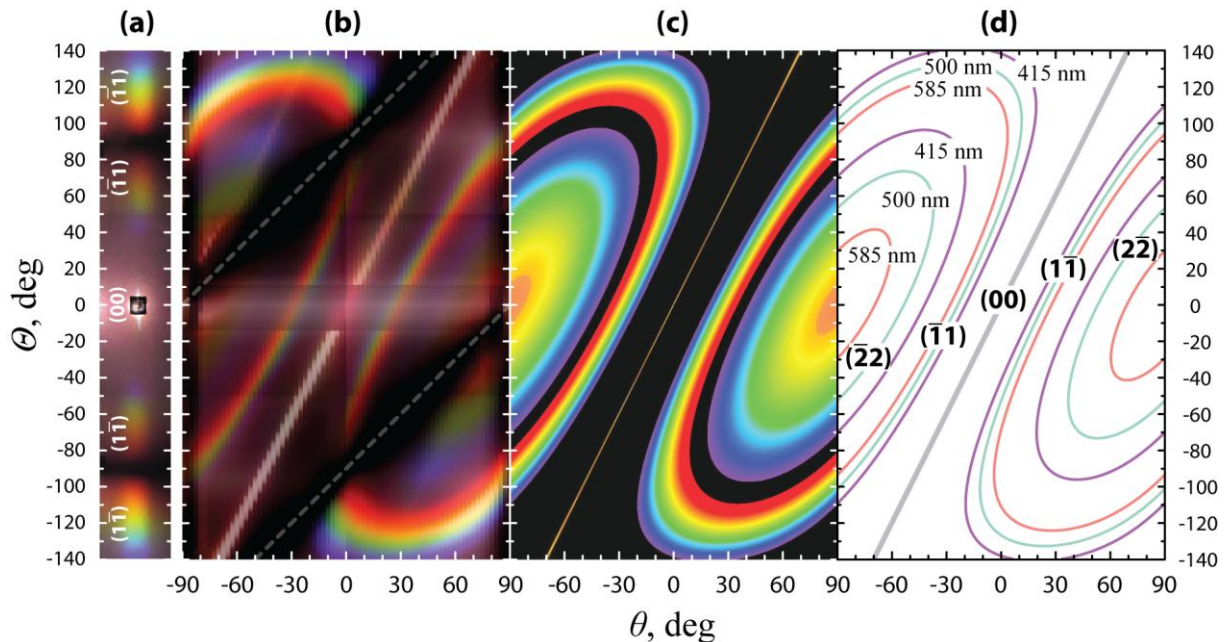


Рис. 2. (a) Развертка картины дифракции белого света от пленки опала (шесть слоев частиц α -SiO₂ диаметром 720 nm), зарегистрированной на цилиндрическом экране при нормальном падении светового пучка $\theta = 0^\circ$. (b) Общая экспериментальная картина дифракции света в горизонтальной плоскости XY (Рис. 1e), представленная в системе координат (θ, Θ) при изменении угла падения $-90^\circ < \theta < 90^\circ$. Пунктирные линии соответствуют углам $\Theta = \theta \pm 90^\circ$. (c) Расчет картин 2D дифракции численным методом в борновском приближении теории рассеяния. (d) Расчет положения 2D дифракционных рефлексов нулевого, первого и второго порядков из уравнений Лауэ для трех длин волн $\lambda = 415, 500, 585$ nm.

Чтобы однозначно интерпретировать экспериментальные результаты, нами был предложен оригинальный метод представления экспериментальных данных. Обычно 2D дифракционные картины представляются как изображения на плоском экране. Здесь использован альтернативный подход: набор из

большого числа цветных изображений цилиндрического экрана представляется в осях угол падения θ – угол наблюдения Θ .

Дифракционные картины фиксировались для углов падения в диапазоне $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ с шагом по углу $\Delta\theta = 2.5^\circ$. В результате 72 узкие изображения-полоски собирались в единую картину (рис. 2b).

Преимущество такого представления состоит в том, что с помощью полученной картины легко различить 2D и 3D характер дифракции в зависимости от различных эффектов, связанных с неупорядоченностью в образце опала. Действительно, в случае 2D дифракции имеет место сложная зависимость между углами θ и Θ для экспериментально наблюдаемых рефлексов. В то же время 3D брэгговская дифракция сводится к зеркальному отражению луча от (hkl) кристаллографических плоскостей и, следовательно, подчиняется простому соотношению $\Theta = 2(\theta - \theta_{hkl})$. Таким образом, в осях (θ, Θ) 3D брэгговские рефлексы представляются отрезками параллельных прямых линий и любые отклонения от этой зависимости должны ассоциироваться с каким-либо беспорядком в образце.

Дифракция от опаловой пленки толщиной в шесть монослоев имеет отчетливый 2D характер. Нулевой порядок дифракции представляет собой зеркальное отражение от гексагонального слоя для любой длины волны и экспериментально наблюдается как яркая белая линия $\Theta = 2\theta$. Теоретические зависимости $\Theta = f(\theta, \lambda)$ для ненулевых порядков дифракции представляют собой замкнутые овальные кривые, при этом овалы, соответствующие высшим порядкам дифракции расположены внутри овалов низших порядков (рис. 2d).

Рост толщины образца приводит к переходу от 2D к 3D дифракции. С увеличением количества слоев определенные части овалов пропадают, а оставшиеся трансформируются в отрезки, параллельные $\Theta = 2\theta$, соответствующие зеркальному отражению от (hkl) кристаллографических плоскостей.

3. Селективное переключение дифракционных рефлексов в оптических экспериментах на синтетических опалах

Для 3D дифракции от объемных образцов наблюдался эффект селективного исчезновения $\{hkl\}$ рефлексов, что является одним из наиболее важных экспериментальных результатов. Интенсивности всех $\{111\}$ и $\{220\}$ рефлексов демонстрируют зависимость от диэлектрической проницаемости заполнителя ε_f . Они достигают минимума при $\varepsilon_f = 1.86$ и $\varepsilon_f = 2.05$ соответственно [2]. В то же время, рефлексы $\{200\}$ сохраняют практически постоянную интенсивность в исследованном диапазоне диэлектрических проницаемостей заполнителя.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности селективного управления интенсивностями брэгговских рефлексов в низкоконтрастных опалоподобных ФК.

Авторы выражают признательность М.Ф. Лимонову и М.В. Рыбину за помощь в эксперименте и ценные обсуждения.

Список литературы

1. А.К. Самусев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. ФТТ **53**, 993 (2011).
2. А.К. Самусев, К.Б. Самусев, И.С. Синев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов. ФТТ **53**, 1343 (2011).

Переход от режима 2D к режиму 3D дифракции в опаловых пленках

*И.С. Синев, А.К. Самусев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин,
М.Ф. Лимонов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vnsnv@yandex.ru

В данной работе в первом борновском приближении произведен численный расчет картин дифракции света на образцах различной толщины. Промоделирован переход от двумерной к трехмерной брэгговской дифракции при увеличении числа слоев образца, описан механизм трансформации картин дифракции в осях «угол падения – угол наблюдения» (θ, Θ) при переходе 2D $\rightarrow$ 3D.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-01094)

PACS: 42.25.Fx, 61.72.Nn, 78.66.-w

Е- Введение

Дифракция света является ключевым методом при исследовании фотонных кристаллов (ФК). Дифракция приводит к появлению энергетических стоп-зон в спектрах пропускания периодических структур. Присутствие фотонных стоп-зон вдоль определенных направлений распространения электромагнитных волн или формирование полной фотонной стоп-зоны является главной особенностью трехмерных ФК.

Как и во многих других областях физики, в оптике существенный интерес представляет изменение физических свойств при переходе от двумерным к трехмерным объектам. Данные по оптической дифракции на опалоподобных структурах были получены нашей группой как для тонких пленок [1], так и для объемных образцов [2]. Уникальное представление экспериментальных данных в осях «угол падения – угол наблюдения» (θ, Θ) позволило нам получить информацию о свойствах рассеяния света в зависимости от таких параметров образца, как толщина, наличие беспорядка, постоянная решетки и диэлектрический контраст. Хорошо известно, что в первом приближении дифракция на периодической системе частиц может быть описана уравнениями

Лауэ [3], при этом число принимаемых во внимание уравнений совпадает с размерностью системы. В трехмерном случае решением является брэгговская дифракция; также существует решение для двумерной структуры. В то же время не существует аналитического решения для образца конечной толщины. Цель данной работы – интерпретация экспериментальных данных и моделирование влияния упомянутых выше факторов на свойства дифракции света.

2. Численные расчеты

Для выполнения этой задачи в работе производился численный расчет структурного фактора $S(\mathbf{q})$, квадрат которого в первом борновском приближении рассчитывается по формуле [4]:

$$S^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{LMN} \cdot \frac{\sin^2(L\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_1/2)} \cdot \frac{\sin^2(M\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_2/2)} \cdot \frac{\sin^2(N\mathbf{q}\mathbf{a}_3/2)}{\sin^2(\mathbf{q}\mathbf{a}_3/2)}, \quad (1)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ - разность волновых векторов рассеянной и падающей волн, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ - вектора трансляций примитивной ячейки ГЦК-решетки опала. Параметром расчета являлся размер образца, заданный количеством рассеивателей N , L , M в направлениях векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, соответственно.

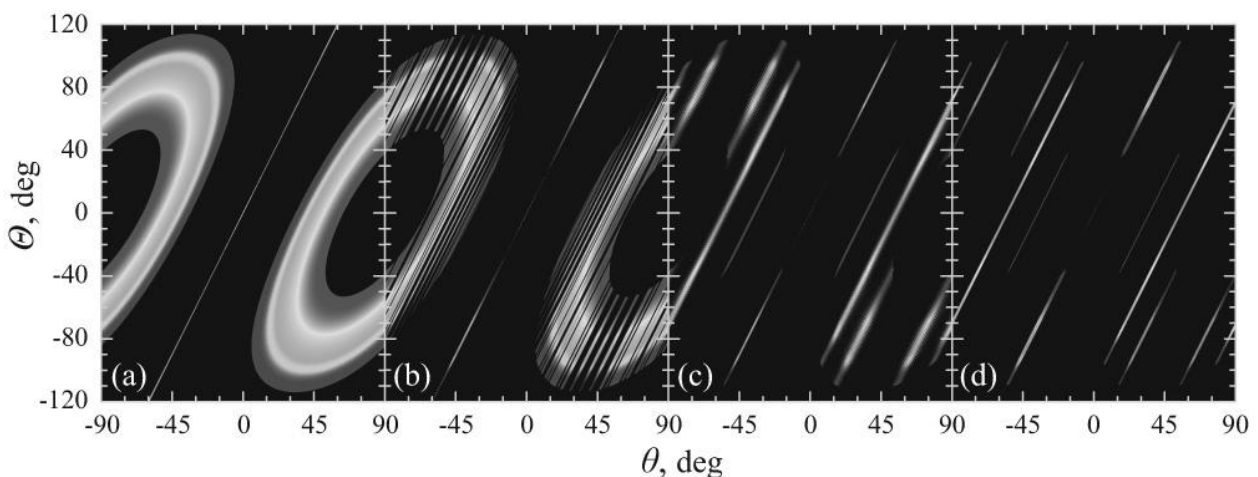


Рисунок 1: Расчет квадрата модуля структурного фактора рассеяния света ($\lambda = 400 \div 700$ нм) для двойникованной ГЦК-структуры опала с разным числом слоев: $N=1$ (a), $N=20$ (b), $N=50$ (c), $N=3000$ (d). Расчеты выполнены для структур с диаметром частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ 320 нм, заполнитель опала – вода ($\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 1.78$).

Рассеяние света на отдельном гексагональном слое, образованном плотноупакованными сферами $\alpha\text{-SiO}_2$, отвечает случаю 2D дифракции ($N = 1$). Расчетная картина дифракции на таком монослое приведена на рис. 1а в системе координат угол падения – угол наблюдения (θ, Θ) и состоит из двух полуколец и разделяющей их диагональной прямой линии, соответствующей зеркальному отражению света от гексагонального слоя.

С ростом толщины N рассеивающей пленки происходит переход от двумерной к трехмерной дифракции. Рис. 1 наглядно демонстрирует, каким образом происходит трансформация картин дифракции при переходе $2D \rightarrow 3D$. С ростом числа слоев наблюдается погасание определенных областей как в полукольцах, так и на диагонали по сравнению с исходной картиной 2D дифракции (рис. 1а). При этом замкнутые полукольца сначала «разрываются», затем образовавшиеся между разрывами области сужаются и в 3D случае (рис. 1д) превращаются в набор параллельных отрезков, соответствующих зеркальному брэгговскому отражению света от различных систем плоскостей (hkl). Полученные расчетные картины с хорошей точностью совпадают с экспериментальными данными и позволяют легко проследить переход от двумерной дифракции, наблюдаемой на тонких опаловых пленках, к трехмерной брэгговской дифракции, характерной для объемных образцов опалов.

3. Заключение

В работе были проведены численные расчеты картин дифракции на опаловых пленках при увеличении числа слоев частиц $\alpha\text{-SiO}_2$. В случае 2D дифракции картина в осях (θ, Θ) представляет собой систему овалов, а при 3D брэгговской дифракции – систему прямых линий. С помощью численного моделирования был установлен механизм трансформации картин дифракции при переходе $2D \rightarrow 3D$: происходит разрыв овалов и дальнейшее сужение областей дифракции до полного превращения в прямые линии, отвечающие закону $\Theta = 2(\theta - \theta_{(hkl)})$.

Список литературы

- [1] А.К.Самусев, К.Б.Самусев, М.В.Рыбин, М.Ф.Лимонов, Е.Ю.Трофимова, Д.А.Курдюков, В.Г.Голубев. ФТТ **53** 5, 993 (2011).
- [2] А.К.Самусев, К.Б.Самусев, И.С.Синев, М.В.Рыбин, М.Ф.Лимонов. ФТТ **53** 7, 1343 (2011).
- [3] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th ed. John Wiley & Sons, Inc. New York (1986). 646 p.
- [4] A. Guinier. X-Ray Diffraction. In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. W.H. Freeman and Co, San Francisco (1963). 378 p.

Многоволновая брэгговская дифракция света на плоскостях семейства {111} синтетических опалов

И.И. Шишкин, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shishkin.iv.iv@gmail.com

В данной работе экспериментально исследована многоволновая брэгговская дифракция света на синтетических опалах α -SiO₂. Подробно исследованы спектры отражения и пропускания от системы плоскостей {111}, причем основной интерес представляло спектральное и угловое поведение рефлексов, связанных с системой неростовых плоскостей ($\bar{1}11$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-01094, 11-02-00865).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

Введение

Впервые данные о наблюдении многоволновой брэгговской дифракции (МБД) света в фотонных кристаллах опубликованы в работе [1], явление наблюдалось при изучении рассеяния света на высококонтрастных инвертированных опалоподобных структурах на основе TiO₂. Следует отметить, что в большинстве работ внимание уделялось спектроскопии пропускания и отражения света от системы ростовых плоскостей (111) [2-4].

Исследование дифракции света на системе неростовых плоскостей ($\bar{1}11$) является актуальной задачей, так как соответствующие теоретические модели, насколько нам известно, не имеют на сегодняшний день экспериментального подтверждения.

Экспериментальные данные

Для исследования МБД света в опалах была собрана экспериментальная установка, позволяющая исследовать спектры пропускания и отражения на базе спектрометра Acton SP2500 (Princeton Instruments). Оригинальной частью установки является держатель образца, который представляет собой две кварцевые полусферы, между которыми зажималась пленка опала на кварцевой

подложке. Такая конструкция позволяет исследовать дифрагированные лучи в области углов полного внутреннего отражения опаловой пленки.

На рисунках 1 и 2 приведены спектры пропускания и отражения от системы ростовых плоскостей (111) опаловой пленки.

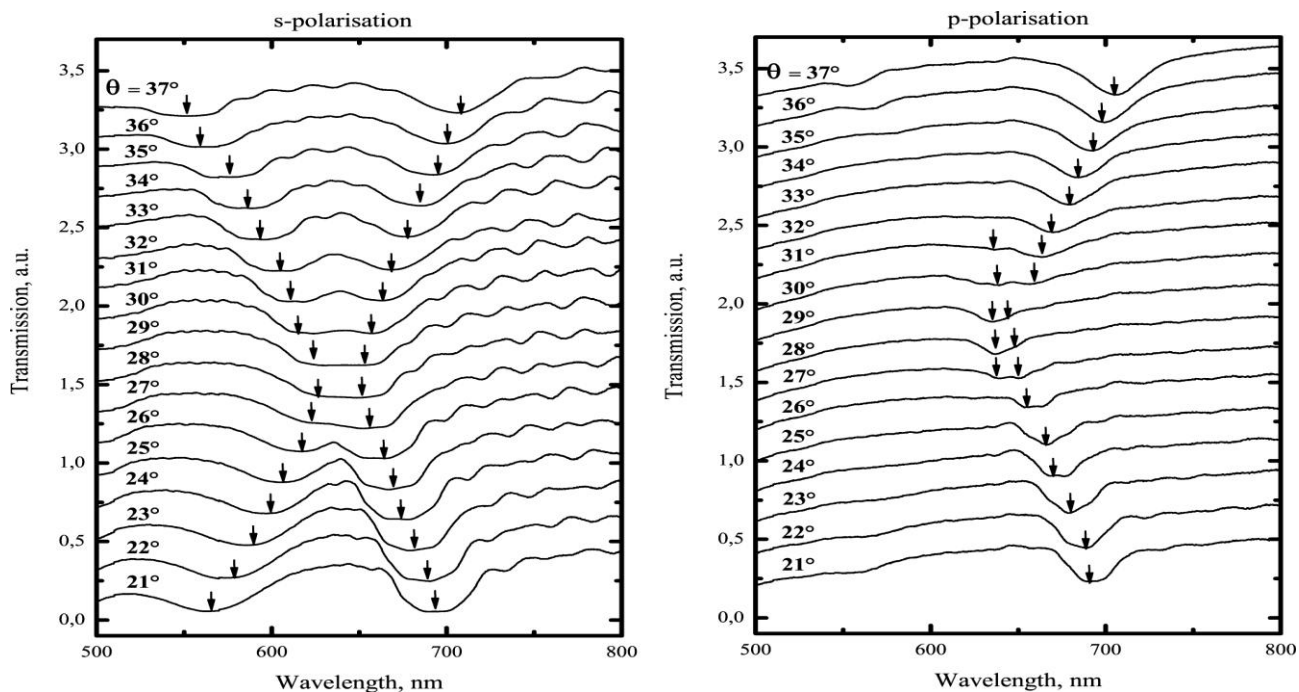


Рис. 1. Спектры пропускания для S- и P-поляризованного света

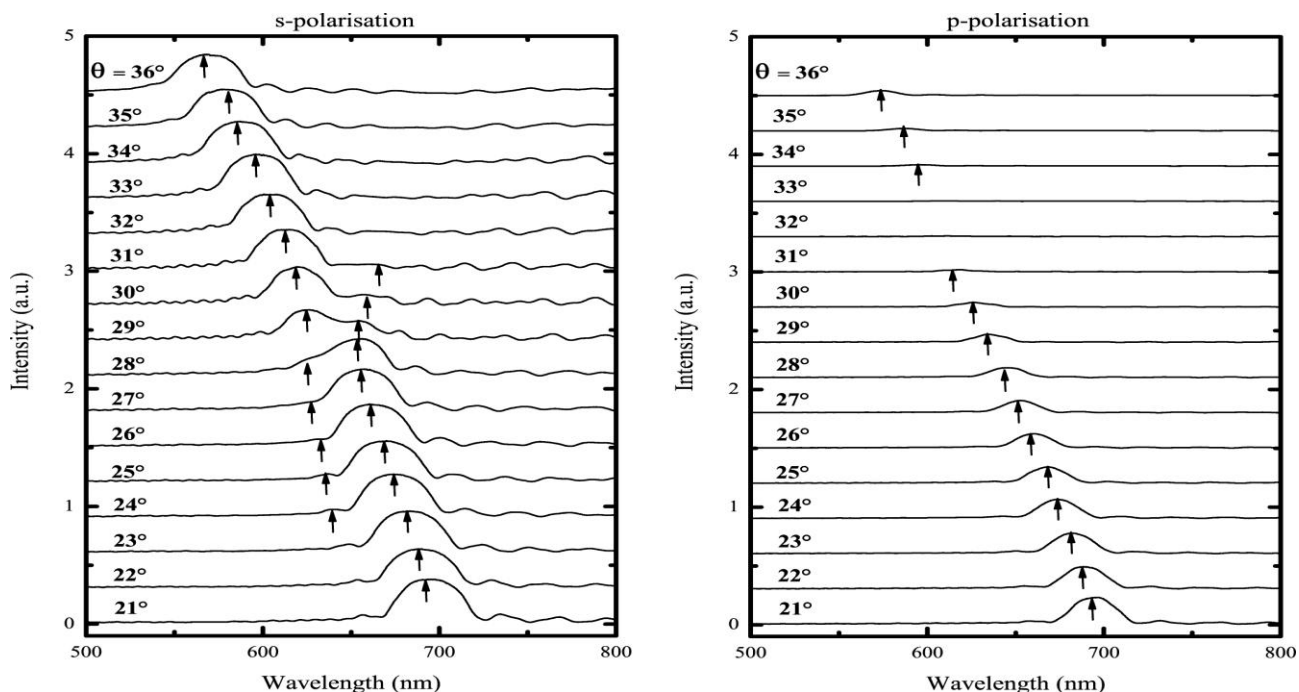


Рис. 2. Спектры отражения от системы ростовых плоскостей для S- и P-поляризованного света

На приведенных спектрах хорошо видна характерная дублетная структура в области МБД и также наблюдается Брюстеровский эффект поляризационного подавления отражения в p -поляризации. Аналогичная картина дублетной структуры наблюдается и в случае отражения от неростовых плоскостей ($\bar{1}11$) (см. рис. 3).

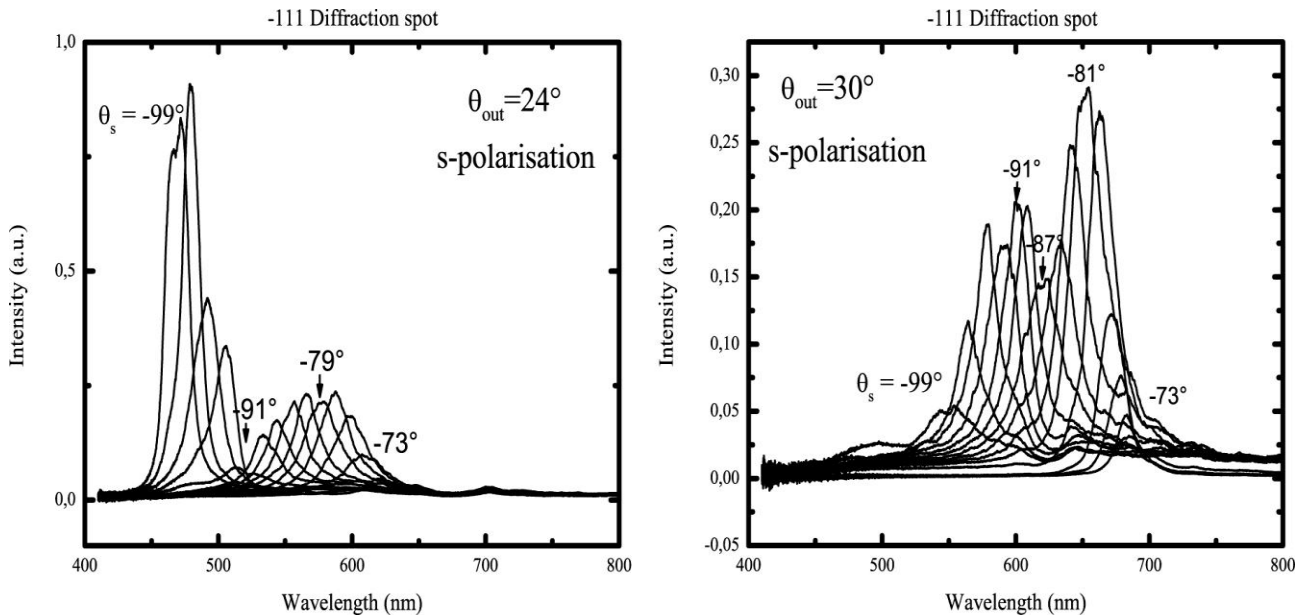


Рис. 3. Спектры отражения от неростовой системы плоскостей вне (а) и в режиме (б) многоволновой дифракции

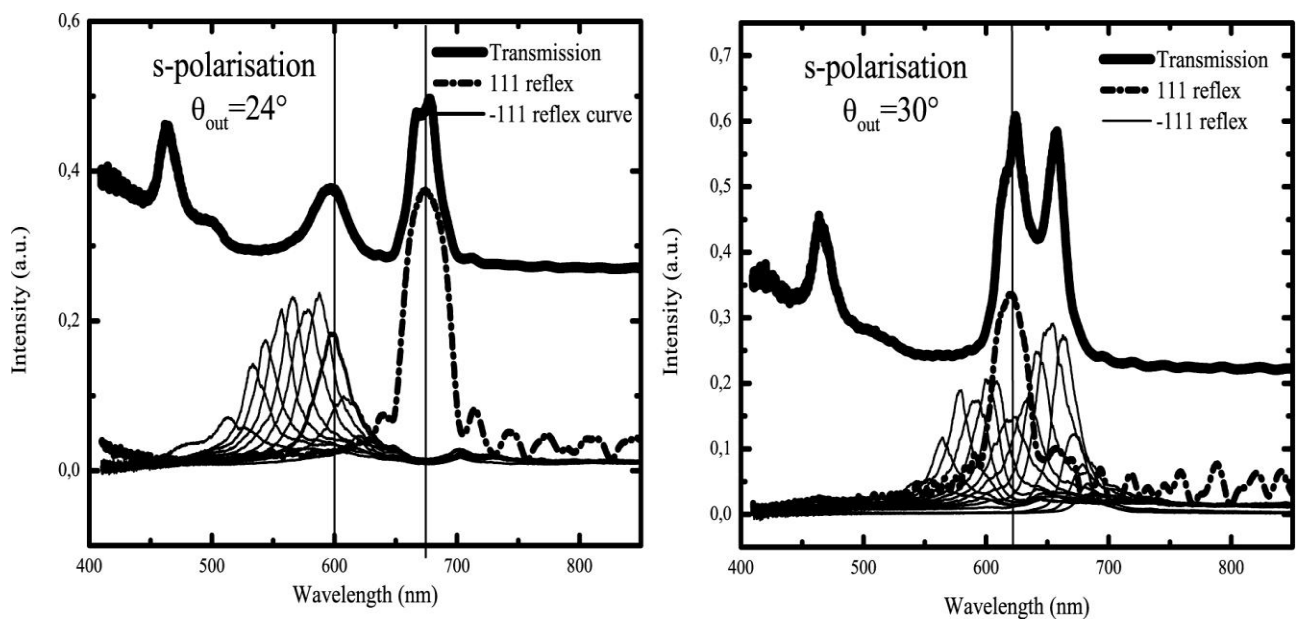


Рис. 4. Спектры пропускания, зеркального отражения и отражения от неростовых плоскостей для случая вне области(а) и в области МБД (б). Для удобства спектры пропускания изображены перевернутыми и смещены.

На рисунке 4 приведены спектры пропускания и отражения в области МБД и вне этой области. В режиме МБД спектральное положение ростового рефлекса совпадает с положением провала в области неростового рефлекса.

Заключение

Использование оригинальной установки с применением полусферических кварцевых линз позволило исследовать дифракцию на неростовой системе плоскостей ($\bar{1}11$). Спектры соответствующего рефлекса имеют форму дублета в области МБД, причём провал в этом дублете соответствует спектральному положению одного из пиков в дублетной структуре отражения от ростовой системы плоскостей (111).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории В.Г. Голубева ФТИ им. Иоффе за предоставление образцов и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1]H. M. Van Driel and W. L. Vos, Phys. Rev. B 62, 9872 (2000)
- [2]S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, and C. Jouanin, Phys. Rev. E 63, 056603, (2001).
- [3]J. F. Galisteo-Lopez, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, and C. Lopez, Phys. Rev. B 68, 115109, (2003).
- [4]K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee, K. Clays, A. Persoons, G. Shaetzen, and L. Hellemans, J. Chem. Phys. 118, 10752 (2003).

Резонансное диффузное рассеяние света и многоволновая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах

А.В. Селькин, Т.А. Уклеев, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexander.selkin@mail.ioffe.ru

Исследованы спектры зеркального и диффузного отражения света от опалоподобных фотонных кристаллов, изготовленных из сферообразных частиц полистирола. Обнаружено резонансное усиление рассеяния света в спектральных областях полос брэгговского отражения света. В рамках динамической теории дифракции света выполнен анализ спектров отражения, позволивший провести детальную структурную и оптическую характеризацию исследованных образцов и построить энергетический спектр их собственных электромагнитных мод. Сопоставление дисперсионных кривых собственных мод со спектральными положениями пиков диффузного рассеяния света показывает, что резонансное усиление диффузной компоненты излучения возникает в областях, где плотность фотонных состояний аномально возрастает.

Работа выполнена при поддержке Программы Отделения физических наук РАН «Фундаментальные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов» на 2012 г. и Программы развития Санкт-Петербургского государственного университета (НИР 11.37.23.2011).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx

1. Введение

Упругое рассеяние электромагнитных волн, проявляющееся как диффузное отражение света от конденсированной среды, указывает на ее случайную пространственную неоднородность [1]. Исследование пространственных и спектральных характеристик рассеянного света позволяет получать важную дополнительную информацию о степени разупорядочения среды как в ее объеме, так и на границах раздела (интерфейсах). В случае пространственно периодических систем, типа фотонных кристаллов (ФК) [2], диффузная компонента отражения может возникать вследствие упругого рассеяния света на случайных неоднородностях на фоне регулярной дифракционной составляющей.

В настоящей работе изучены новые оптические явления, связанные с резонансным упругим рассеянием света от опалоподобных ФК. Проанализированы геометрические и спектральные характеристики индикатрисы рассеяния. Спектры рассеяния сопоставлены с полосами зеркального брэгговского отражения света и дисперсионными кривыми собственных электромагнитных мод пространственно ограниченного ФК.

2. Эксперимент

Исследованные опалоподобные ФК представляли собой пленки (толщиной около $5\text{ }\mu\text{m}$), изготовленные из монодисперсных глобул полистирола. Спектры брэгговского отражения и диффузного рассеяния измерялись в *s*-и *p*-поляризациях света при падении внешней электромагнитной волны на латеральную поверхность ФК, параллельную кристаллическим плоскостям (111). Плоскость падения совпадала с плоскостью рассеяния. Азимутальная ориентация образца выбиралась так, чтобы плоскость падения была перпендикулярна наклонным (по отношению к поверхности) кристаллическим плоскостям (002) и $(11\bar{1})$, что достигалось путем использования методики многоволновой брэгговской дифракции (МБД) [3].

Результаты измерений, представленные на рис.1а, демонстрируют наиболее важные особенности, наблюдаемые в спектрах диффузного отражения. Спектр рассеяния (кривая σ_{ss} для угла падения $\theta = 0^\circ$ и угла рассеяния $\theta' = 44^\circ$) сопоставляется со спектром брэгговского отражения (кривая R_{ss} для угла падения $\theta = 44^\circ$). При этом следует отметить, что максимальная интенсивность диффузного рассеяния для исследованных образцов оказывается на 3-4 порядка слабее интенсивности зеркально отраженной брэгговской компоненты.

Спектр рассеяния демонстрирует довольно богатую структуру. По крайней мере, пять пиков (λ_{i1} , λ_{i2} , λ_{f1} , λ_{f3} и λ_{f4}) присутствуют в σ_{ss} спектре на рис.1а. Зависимости спектрального положения пиков рассеяния от угла

рассеяния θ' при фиксированном угле падения $\theta = 0^\circ$ показаны на рис.1b экспериментальными точками (экспериментальные зависимости $f_1 - f_4$).

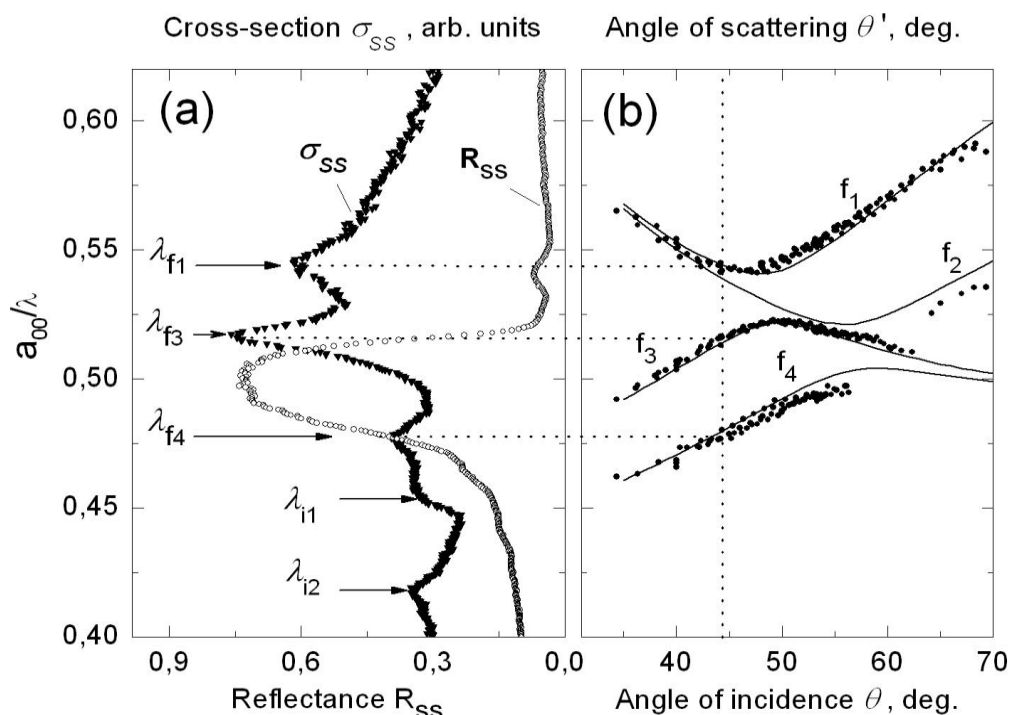


Рис.1. (а) Спектры зеркального (R_{ss}) и диффузного (σ_{ss}) отражения s-поляризованного света от опалоподобного ФК, изготовленного из частиц полистирола: R_{ss} - для угла падения $\theta = 44^\circ$, σ_{ss} - для углов падения $\theta = 0^\circ$ и рассеяния $\theta' = 44^\circ$; $a_{00} = 279$ nm – расстояние между соседними частицами в латеральной плоскости, λ - длина волны света в вакууме. (б) Спектральные положения пиков в σ_{ss} -спектрах в зависимости от угла рассеяния θ' при нормальном падении возбуждающей волны (символы – эксперимент, сплошные кривые – теория).

Вертикальный пунктир отмечает значения углов $\theta' = 44^\circ$ и $\theta = 44^\circ$, при которых регистрировались, соответственно, спектры рассеяния и зеркального отражения на рис.1a. Сопоставление спектров σ_{ss} и R_{ss} показывает, что пики рассеяния λ_{f3} и λ_{f4} возникают на коротковолновом и длинноволновом краях основной полосы брэгговского отражения R_{ss} , в то время как пик рассеяния λ_{f1} соответствует слабому дополнительному (с коротковолновой стороны) максимуму R_{ss} спектра. Максимумы рассеяния λ_{i1} и λ_{i2} , наблюдаемые в

длинноволновой части спектра, возникают на краях контура брэгговского отражения при нормальном падении света (этот спектр не приводится на рис.1).

Как видно из рис.1b, спектральные положения пиков рассеяния λ_{f1} , λ_{f3} и λ_{f4} в зависимости от угла рассеяния θ' описываются экспериментальными кривыми (соответственно, кривые f_1 , f_3 и f_4 , изображенные символами), две из которых, f_1 и f_3 , формируют область антипересечения вблизи угла рассеяния $\theta' \approx 48^\circ$. При больших значениях θ' пики рассеяния четко не проявляются на фоне континуума диффузного отражения. С другой стороны, в спектре рассеяния можно идентифицировать слабые пики λ_{f2} , (ветвь f_2), которые также коррелируют по своему спектральному положению с длинноволновым краем брэгговской полосы зеркального отражения.

3. Теоретическая модель и обсуждение

Тот факт, что положения пиков в спектрах $\sigma_{ss}(\theta, \theta')$ совпадают с краями полос брэгговского отражения $R_{ss}(\theta)$ и $R_{ss}(\theta')$, позволяет сделать вывод о принципиальной роли плотности фотонных состояний в формировании спектров резонансного диффузного рассеяния света в ФК. Для того, чтобы подтвердить такой вывод, мы провели тщательную структурную и оптическую характеристику исследованных ФК в рамках подхода, предложенного нами ранее [3]. В результате были получены численные значения основных параметров ФК, которые позволили количественно описать (как по спектральному положению, так и по спектральной форме) контуры брэгговского отражения света и в s -, и в p -поляризациях световой волны. Используя измеренные значения параметров, мы построили дисперсионные кривые электромагнитных мод для конкретных образцов. Рассчитанные дисперсионные зависимости для собственных состояний поля непосредственно фигурируют в расчетах спектров зеркального отражения и включают в себя эванесцентные моды стоп-зон, которые имеют принципиальное значение для расчета спектров с учетом реальных границ раздела.

Сопоставление энергетического спектра собственных световых мод ФК со спектрами диффузного рассеяния света показывает, что сечение рассеяния резонансно усиливается в тех областях спектра, где групповая скорость V_g мод стремится к нулю, т.е. там, где плотность фотонных состояний аномально растет. На рис.1b сплошными кривыми $f_1 - f_4$ изображены рассчитанные положения сингулярных точек ($V_g=0$) на дисперсионных кривых ТЕ-мод в зависимости от угла падения θ . Сложный многомодовый характер энергетического спектра собственных состояний поля тесно связан с проявлением эффектов МБД [4]. Теоретические кривые $f_1 - f_4$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, подтверждая наш вывод о резонансном усилении диффузного рассеяния света в окрестности сингулярных точек энергетического спектра собственных мод ФК. Заметим, что явление резонансного упругого рассеяния света в пространственно периодической среде было недавно продемонстрировано теоретически [5] на примере планарной одномерной брэгговской структуры со статистически шероховатыми интерфейсами.

4. Заключение

В связи с результатами, представленными в настоящей работе, следует особо подчеркнуть, что анализ спектров брэгговского отражения и дисперсионных кривых собственных состояний фотонов ФК выполнен в рамках последовательной динамической теории дифракции света. Такой подход позволил нам (избегая сложных и громоздких полных электродинамических расчетов) на основе простых аналитических выкладок достигнуть ясного физического понимания механизмов формирования резонансных оптических явлений в ФК, включая новые эффекты диффузного рассеяния света в условиях МБД.

Список литературы

- [1] A. Ishimaru. Wave Propagation and Scattering in Random Media. IEEE Press, Oxford University Press (1997). Pp. 574.
- [2] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (2nd Edition), Princeton University Press (2008). Pp. 304.
- [3] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. ФТТ **48**, 2010 (2007).
- [4] V.G. Fedotov, A.V. Sel'kin, T.A. Ukleev, A.Yu. Men'shikova, and N.N. Shevchenko. Phys. Status Solidi B **248**, 2175 (2011).
- [5] А.В. Селькин, В.А. Кособукин, Ю.Н. Лазарева. Опт. Журнал **78**, 65 (2011).

Формирование спектров отражения и пропускания света фотонными кристаллами с симметрией решётки опала: роль поверхностей и границ раздела

В.Г. Федотов^{}, А.В. Селькин^{*,**}*

^{*}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{**}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.fedotov@gmail.com

С использованием динамической теории многоволновой дифракции проанализированы механизмы формирования спектров отражения и пропускания света фотонными кристаллами с симметрией решётки опала. Рассчитанные оптические спектры сопоставлены с дисперсионными кривыми собственных состояний фотонов в пространственно ограниченном кристалле. Обсуждается природа регистрируемых в спектрах пропускания дополнительных полос экстинкции, которые по своему спектральному положению не совпадают с пиками брэгговского отражения. Обращается внимание на особенности азимутальной осевой симметрии третьего и шестого порядков, проявляющейся в спектрах.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Санкт-Петербургского государственного университета (НИР 11.37.23.2011).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 78.40-q, 42.79.Fm

Фотонные кристаллы (ФК) привлекают повышенное внимание исследователей как в плане реализации перспективных приложений в оптоэлектронике и нанофотонике [1], так и в связи с фундаментальными научными проблемами, возникающими при исследовании новых оптических явлений [2]. Одна из ключевых проблем на сегодняшний день связана с недостаточно глубоким физическим пониманием механизмов взаимодействия света с ФК-системами, характеризующимися высокой степенью пространственной модуляции диэлектрической проницаемости.

В настоящей работе приведены результаты теоретических исследований спектров отражения и пропускания света трёхмерными ФК, обладающими симметрией гранецентрированной кубической решётки опала. Анализ спектров проводился на основе динамической теории многоволновой брэгговской дифракции (МБД) [3, 4]. Рассчитанные контуры отражения и пропускания сравниваются с энергетическими спектрами собственных мод ФК,

построенными как с учётом реального (как правило, довольно сильного) диэлектрического контраста, так и в приближении бесконечно малого контраста (модель почти свободных фотонов).

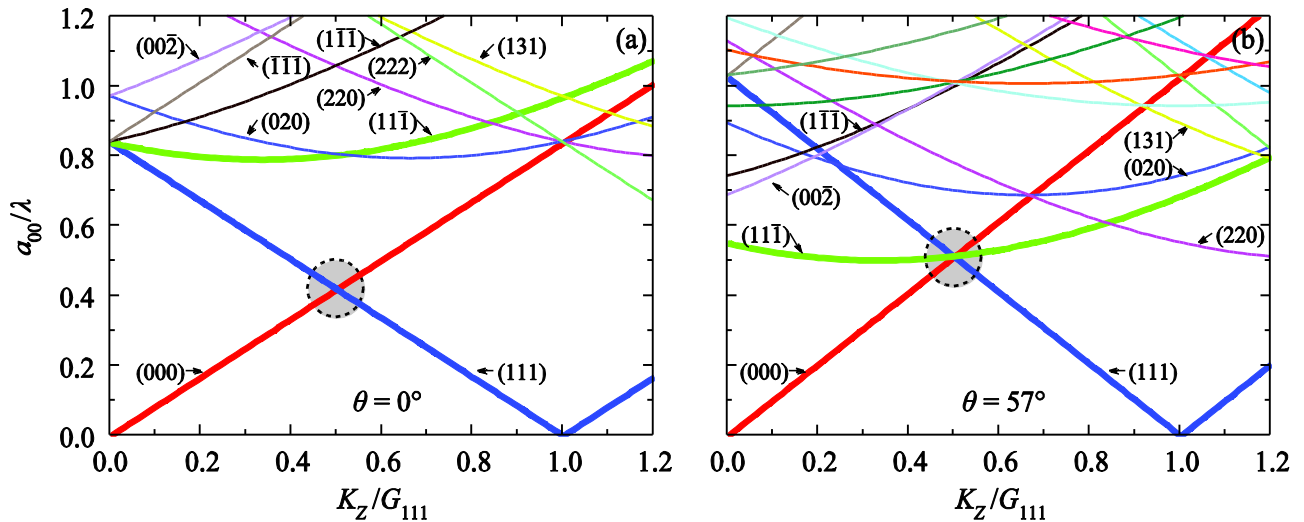


Рис. 1. Дисперсионные кривые собственных мод электромагнитного поля в приближении бесконечно малого диэлектрического контраста для фотоннокристаллической структуры с гранцентрированной кубической решёткой при углах падения $\theta = 0^\circ$ (а) и $\theta = 57^\circ$ (б). a_{00} – расстояние между ближайшими сферообразными частицами структуры в латеральной плоскости, λ – длина волны света в вакууме, K_z – проекция волнового вектора моды на нормаль к поверхности, G_{111} – длина вектора обратной решётки в направлении $[111]$ (ось Z).

На рис. 1 изображены дисперсионные зависимости собственных электромагнитных мод опалоподобного ФК, рассчитанные в приближении почти свободных фотонов для двух углов падения $\theta = 0^\circ$ (а) и $\theta = 57^\circ$ (б). Каждая из кривых соответствует дифракции света на определённой системе кристаллических плоскостей (hkl) . Точки пересечения дисперсионных кривых определяют потенциальные частоты, в окрестности которых могут реализовываться фотонные стоп-зоны (ФСЗ) и, как следствие, наблюдаться особенности в оптических спектрах. В тех случаях, когда в одной точке пересекаются более двух дисперсионных кривых (см. рис. 1б), может иметь место МБД света.

Как видно из представленных на рис. 1 дисперсионных кривых для собственных мод $|hkl\rangle$, в длинноволновой области спектра можно ожидать

проявления дифракционных эффектов, обусловленных заметным взаимодействием лишь ограниченного числа мод. При малых углах падения речь может идти о модах типа $|000\rangle$ и $|111\rangle$, при больших углах – о модах $|000\rangle$, $|111\rangle$ и $|11\bar{1}\rangle$. Поэтому для описания оптических спектров в области длинноволновых пиков брэгговского отражения достаточно учитывать только векторы обратной решётки $\mathbf{G}_{000}$, $\mathbf{G}_{111}$ и $\mathbf{G}_{11\bar{1}}$, что соответствует приближению трёхзонного смешивания [3]. Соответствующие дисперсионные кривые фотонов выделены на рис. 1 жирными линиями. Следует отметить, что в области отрицательных значений угла θ вклад в дифракцию в рассматриваемом приближении дают моды типа $|000\rangle$, $|111\rangle$ и $|002\rangle$, связанные с векторами обратной решётки $\mathbf{G}_{000}$, $\mathbf{G}_{111}$ и $\mathbf{G}_{002}$.

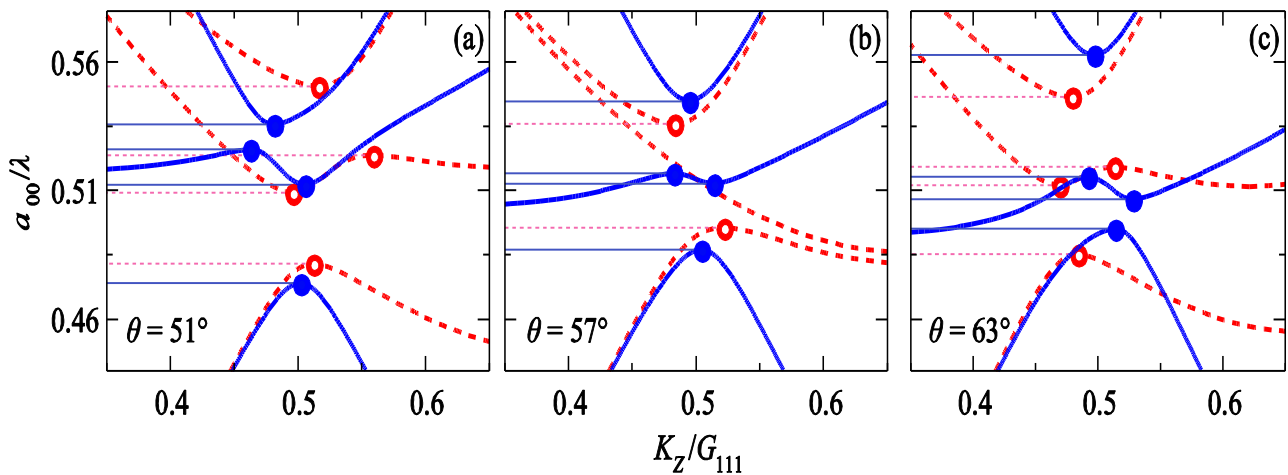


Рис. 2. Энергетические спектры собственных s -поляризованных световых мод в приближении трёхзонного смешивания для углов падения $\theta = 51^\circ$ (а), $\theta = 57^\circ$ (б) и $\theta = 63^\circ$ (в). Сплошные кривые – для пространственно ограниченного фотонного кристалла с отражающей поверхностью (111). Штриховые кривые – для бесконечной фотоннокристаллической среды. Символами отмечены положения экстремумов в энергетических спектрах (границы фотонных стоп-зон).

Энергетические спектры собственных мод ограниченного поверхностью (111) (полубесконечного) ФК, рассчитанные в приближении трёхзонного смешивания, показаны на рис. 2 (сплошные кривые). Спектры построены для ТЕ-мод, возбуждающихся в s -поляризации падающего света при углах падения

$\theta = 51^\circ$ (a), $\theta = 57^\circ$ (b) и $\theta = 63^\circ$ (c). Штриховыми кривыми на рис. 2 представлены спектры собственных мод бесконечной ФК-среды, рассчитанные для фиксированных направлений распространения света внутри ФК (совпадающих в длинноволновом пределе с направлениями распространения фотонов, характеризуемых сплошными кривыми). Символами (тёмными и светлыми кружками) отмечены положения экстремумов в энергетических спектрах (границы ФСЗ) для полубесконечного ФК и бесконечной ФК-среды, соответственно.

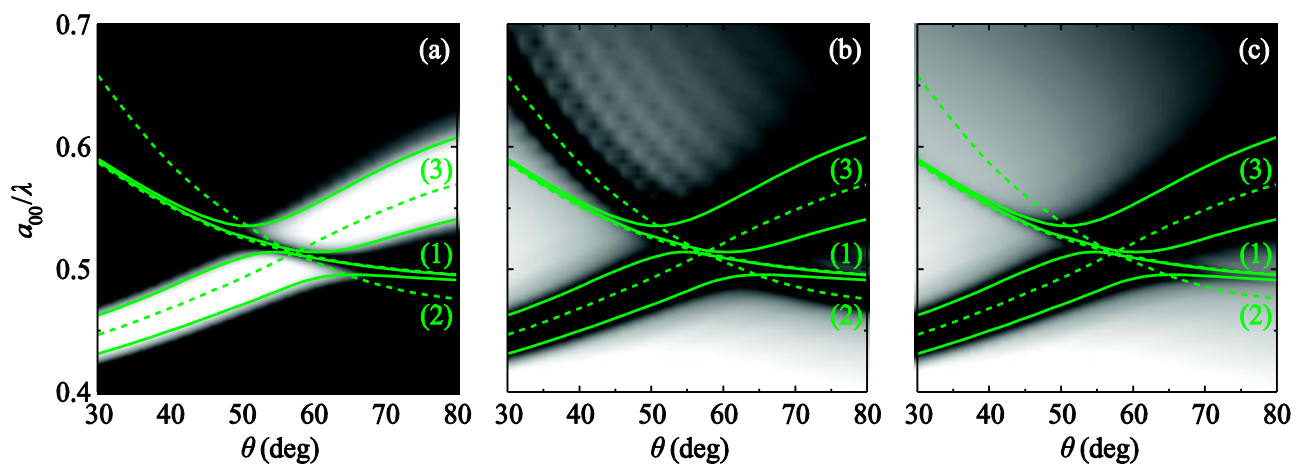


Рис. 3. Рассчитанные спектры брэгговского отражения (a) и пропускания для направлений распространения Γ – L – K (b) и Γ – L – U (c), при различных углах падения θ s-поляризованного света. Сплошные кривые – границы фотонных стоп-зон, взятые из энергетических спектров собственных мод. Штриховые кривые – точки вырождения собственных состояний $|111\rangle$, $|\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle$ (кривая 1), $|000\rangle$, $|11\bar{1}\rangle$ (кривая 2) и $|000\rangle$, $|111\rangle$ (кривая 3) в приближении бесконечно малого диэлектрического контраста.

Из сопоставления результатов двух расчётов (сплошные и штриховые кривые на рис. 2) видно, что последовательный учёт границы раздела приводит к качественному изменению энергетического спектра фотонов полуограниченной среды по сравнению со спектром фотонов в бесконечной среде. Наиболее кардинальные различия наблюдаются при угле падения $\theta = 57^\circ$ (рис. 2b), соответствующем резонансной МБД. Видно, что границы ФСЗ в случае бесконечного ФК заметно сдвинуты от соответствующих границ для пространственно ограниченной среды. Следует также подчеркнуть, что только

с учётом границы раздела в энергетическом спектре собственных состояний поля возможен корректный расчёт оптических спектров отражения и пропускания.

Спектры отражения и пропускания, рассчитанные для двух возможных направлений распространения света $\Gamma-L-K$ и $\Gamma-L-U$ первой зоны Бриллюэна, соответствующих значениям углов падения $\theta > 0$ и $\theta < 0$, представлены на рис. 3. Спектры отражения совпадают для обоих случаев, т.е. демонстрируют осевую симметрию шестого порядка, что согласуется с инвариантностью относительно обращения времени. В то же время спектры пропускания, для которых такая инвариантность не соблюдается, качественно отличаются друг от друга при $\theta > 0$ и $\theta < 0$, демонстрируя осевую симметрию ФК третьего порядка.

В спектрах для направления распространения $\Gamma-L-K$, помимо основной брэгговской полосы, наблюдается дополнительная широкая полоса экстинкции (рис. 3b). Спектральное положение этой полосы описывается другой угловой зависимостью, отличающейся от зависимости особенности спектра брэгговского отражения. В спектрах для направления распространения $\Gamma-L-U$ отмеченная дополнительная полоса экстинкции не проявляется (рис. 3c). Этот результат представляется весьма нетривиальным и показывает, что, несмотря на кубическую симметрию опалоподобных ФК, их оптические свойства демонстрируют сильную анизотропию даже в том случае, когда их кристаллическая решётка является идеальной с точки зрения структурного совершенства.

Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (2nd edition). Princeton University Press, Princeton–Oxford (2008). 286 P.
- [2] K. Sakoda. Optical Properties of Photonic Crystals. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 80 (2nd edition). Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2005). 253 P.
- [3] A.V. Sel'kin. Proc. Of 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg (2004). P. 111.
- [4] V.G. Fedotov, A.V. Sel'kin, T.A. Ukleev, A.Yu. Men'shikova, N.N. Shevchenko. Phys. Status Solidi B **248**, 2175 (2011).

Поляризационное смешивание электромагнитных мод в опалоподобных фотонных кристаллах

*Т. А. Уклеев^{***}, А. В. Селькин^{***}, А. Ю. Меньшикова^{***}, Н. Н. Шевченко^{***}*

Е—Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

^{**} Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{***} Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: t.ukleev@gmail.com

Исследованы спектры брэгговского отражения света от полимерных опалоподобных фотонных кристаллов. Обсуждается резонансное усиление отраженного сигнала во взаимно ортогональных p - и s -состояниях поляризатора и анализатора при повороте плоскости падения вокруг нормали к поверхности (111) образца. Усиление наблюдается при наклонном падении света по мере отклонения азимута плоскости падения от значения, соответствующего ее перпендикулярному расположению по отношению к кристаллическим плоскостям типа $(11\bar{1})$. Показано, что резонансный характер эффекта связан с поляризационным смешиванием электромагнитных состояний в условиях многоволновой брэгговской дифракции.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Санкт-Петербургского государственного университета, контракт No 11.37.2011 и программы “Фундаментальные проблемы фотоники и физика новых оптических Материалов” Отделения физических наук РАН.

PACS: 42.70.Qs, 77.22.Ej

Опалоподобные структуры являются типичными представителями трехмерных фотонных кристаллов (ФК), и привлекают к себе повышенное внимание благодаря своим необычным оптическим свойствам и новым возможностям применения [1]. Неоднократно обсуждались яркие явления, определяемые состоянием поляризации света [2,3] и эффекты, обусловленные многоволновой брэгговской дифракцией (МБД) [4,5]. Как правило, исследования проводятся в наиболее простой геометрии эксперимента, когда плоскость падения света перпендикулярна одновременно системам латеральных (111) и наклонных $(11\bar{1})$ кристаллических плоскостей, что соответствует нулевому азимуту $\varphi = 0$ плоскости падения. В такой геометрии внутри ФК возбуждаются в зависимости от состояния поляризации света либо ТЕ (s - s поляризация), либо ТМ (p - p поляризация) электромагнитные моды [5].

В настоящей работе мы обсуждаем оптические явления, связанные с резонансным поляризационным p - s смешиванием электромагнитных мод опалоподобного ФК, изготовленного из частиц полистирола, когда азимут плоскости падения отличен от нулевого значения ($\varphi \neq 0^\circ$). Спектры брэгговского отражения света измерялись от отражающей поверхности (111) в s - s , p - p и p - s конфигурациях *поляризатора-анализатора* при разных углах падения θ . В левой части рис.1 представлены s - s спектры отражения при азимуте $\varphi = 15^\circ$. Характерная дублетная форма спектров (как и при $\varphi = 0^\circ$) в случае наклонного падения ($\sim 50^\circ < \theta < 62^\circ$) обусловлена МБД.

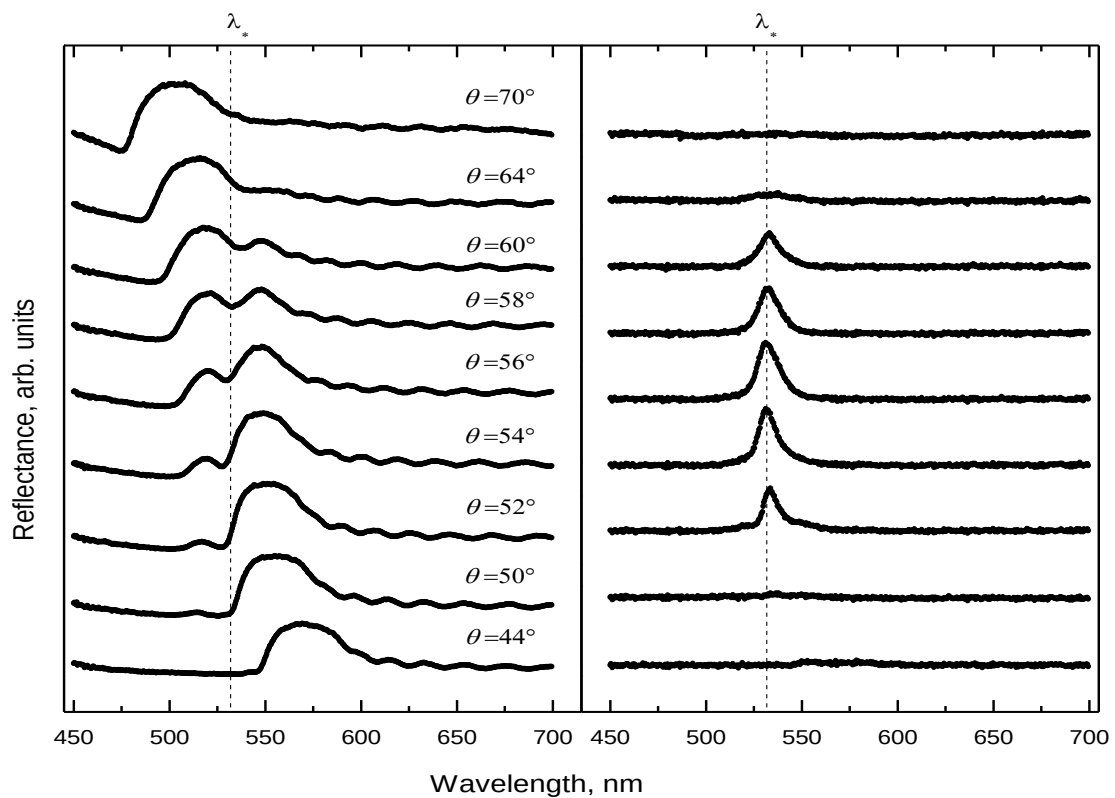


Рис. 1. Измеренные спектры отражения света в s - s конфигурации поляризатора и анализатора при азимуте плоскости падения $\varphi = 15^\circ$ (слева) и соответствующие им по углу падения θ спектры в p - s конфигурации (справа). Вертикальными пунктирами помечено значение λ_* длины волны, определяющее точку структурного инварианта образца (см. формулу (1) в тексте).

Однако в p - s конфигурации отражения (правая часть рис.1) при некоторых значениях θ в спектрах проявляется узкий пик с максимальным значением коэффициента отражения порядка 6%. Сопоставление с s - s

спектрами отражения показывает, что этот пик возникает в том же интервале углов падения, в котором отчетливо фиксируются провалы в s-s спектрах, формирующие их дублетную форму. Заметим, что при нулевом азимуте $\varphi = 0^\circ$ в p-s конфигурации сигнал отражения практически отсутствует.

В соответствии с предложенной в работе [2] методикой, основанной на анализе спектров брэгговского отражения при $\varphi = 0^\circ$, были получены значения структурных параметров исследованных ФК: среднее расстояние $a_{00} = 276.5$ nm между соседними частицами в латеральной плоскости и коэффициент одноосного сжатия $\eta = 0.95$ вдоль направления [111]. Эти параметры связаны между собой формулой структурного инварианта [2]:

$$\frac{\lambda_*}{\sin \theta_*} = \frac{4\sqrt{3}a_{00}}{4 - \eta^{-2}} \cos \varphi, \quad (1)$$

где (при $\varphi = 15^\circ$) $\lambda_* = 531.5$ nm – длина волны, на которой возникает пик p-s отражения, а $\theta_* = 56.5^\circ$ – угол падения, соответствующий максимальной интенсивности этого пика.

Таким образом, усиление отраженного сигнала в конфигурации скрещенных поляризатора и анализатора при ненулевом азимуте плоскости падения следует рассматривать как новое прямое проявление многоволновой брэгговской дифракции света в трехмерных фотонных кристаллах.

Список литературы

- [1] J.F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L.S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, and C. López, *Adv. Mater* **23**, No.1, 30 (2011).
- [2] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. *ФТТ* **48**, 2010 (2007).
- [3] S. G. Romanov, U. Peschel, M. Bardosova, S. Essig, and K. Busch, *Phys. Rev. B* **82**, 115403 (2010).
- [4] H.M. van Driel and W.L. Vos, *Phys. Rev. B* **62**, 9872 (2000).
- [5] V.G. Fedotov, A.V. Sel'kin, T.A. Ukleev, A.Yu. Men'shikova, and N.N. Shevchenko. *Phys. Status Solidi B* **248**, 2175 (2011).

Нелинейно-оптические свойства синтетических опаловых матриц

Н.В. Чернега, А.Д.Кудрявцева

Физический институт им.П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

E-mail: tchera@sci.lebedev.ru

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований нелинейных эффектов, возникающих при взаимодействии импульсного лазерного излучения с нанокомпозитами на основе синтетических опаловых матриц и суспензиями нанодiamondов детонационного синтеза. Проведено сравнение спектральных свойств вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР), возбуждаемого в синтетических опаловых матрицах и суспензиях нанодiamondов. В опаловых матрицах, инфильтрованных КР активными жидкостями, получено преобразование накачки в вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) с высокой эффективностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 11-02-01269-а и № 10-02-00795-а).

PACS: 42.65.Dr, 42.65.-k, 78.67.Sc

1. Введение

Наноструктурированные среды в настоящее время являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1]. К таким средам относятся синтетические опаловые матрицы, а также нанокомпозиты на их основе [2]. Опаловые матрицы представляют собой трехмерные структуры фрактального типа, образованные из плотноупакованных сфер аморфного диоксида кремния с характерным диаметром 200 – 700 нм, образующих ГЦК решетку. Благодаря субмикронным размерам сфер опаловая матрица имеет оптические стоп-зоны в видимом спектральном диапазоне для мод, распространяющихся в определенных направлениях. Заполняя пустоты между сферами жидкостями с различными показателями преломления, можно управлять параметрами стоп-зоны (ее положением в спектре и контрастом) и увеличивать эффективность нелинейных процессов благодаря изменению плотности фотонных состояний вблизи края запрещенной зоны. Экспериментальные исследования взаимодействия электромагнитного излучения с опаловыми матрицами [3] показали, что в этих средах происходит

эффективное возбуждение акустических колебаний на гигагерцовых частотах. Поскольку акустические свойства этих веществ изменяются с периодичностью, соответствующей длине волны гиперзвука, то их можно рассматривать одновременно как фотонные и фононные кристаллы [4]. Эффективное фотон-фононное взаимодействие в таких средах может приводить как возникновению таких эффектов, как эффект фотонного пламени [5], вынужденное глобулярное рассеяние света (ВГР) [6], генерация рентгеновского излучения при оптической накачке [7]. В наноструктурированных средах может быть реализовано эффективное когерентное акустическое возбуждение с частотой, определяемой характерным размером структуры, даже в том случае, когда они не являются строго упорядоченными [8]. В этой связи большой интерес представляют исследования фотон-фононного взаимодействия в полностью разупорядоченных средах, таких как суспензии наночастиц.

2. Экспериментальная установка и методика измерений

В качестве источников возбуждения использовались одиночные наносекундные импульсы рубинового лазера с длительностью импульса 20 пс, длиной волны излучения 694,3 нм и максимальной энергией 0,3 Дж и вторая гармоника Nd:YAG лазера типа LS-2151 с длиной волны 532 нм, энергией 35 мДж, длительностью импульса 70 пс и частотой повторения 15 Гц. Спектры ВКР регистрировались с помощью миниспектрометра с волоконным входом, спектры ВНКР – с помощью интерферометров Фабри – Перо с переменными базами. Образцами служили различные наноструктурированные материалы: синтетические опаловые матрицы, а также суспензии наноалмазов детонационного синтеза.

3. Экспериментальные результаты.

3.1. ВКР в нанокмполитах на основе опаловых матриц

В наших предыдущих работах [9] было показано, что при воздействии наносекундных импульсов рубинового лазера на нанокмполит, состоящий из

нитробензола, находящегося в порах опаловой матрицы, в нитробензоле, ВКР (частотный сдвиг 1350 см^{-1}) с эффективностью, в 20 раз более высокой по сравнению с чистым нитробензолом. Эффективная генерация ВКР, реализованная в наших экспериментах, обусловлена структурой фотонных зон использованных образцов. Положение запрещенной фотонной зоны определяется составом образцов и размерами структуры фотонного кристалла (в нашем случае – диаметром глобул, составляющих опаловую матрицу). ВКР могло возбуждаться только в том случае, когда частота возбуждающего лазерного излучения располагалась вблизи высокочастотного края запрещенной зоны, а частота первой стоксовой компоненты – вблизи низкочастотного края.

В настоящей работе представлены результаты исследования ВКР, возникающего под действием пикосекундных импульсов лазера Nd:YAG в жидкостях (этаноле и воде), находящихся в порах синтетической опаловой матрицы. ВКР распространялось узкими пучками в направлении, совпадающем с направлением распространения накачки (вперед) и в противоположном направлении (назад). В спектре ВКР в воде наблюдалась первая стоксова компонента в спектральной области 647-650 nm, что соответствует частотному сдвигу по отношению к возбуждающему излучению 3340 см^{-1} . Проводилось сравнение ВКР в чистых жидкостях и в тех же жидкостях, заполняющих пустоты опаловой матрицы. Результаты экспериментальных исследований показали, что эффективность преобразования накачки в ВКР в воде, заполняющей пустоты опаловой матрицы, в 15-20 раз превышает эффективность преобразования в чистой воде. В опаловых матрицах, инфильтрованных этанолом, наблюдалось 2 стоксовы компоненты ВКР в этаноле, в то время как в чистом этаноле при тех же величинах накачки ВКР не возбуждалось. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения интенсивность второй стоксовой компоненты резко возрастала, достигая в некоторых случаях величин, сравнимых с интенсивностью первой

стоксовой компоненты. На рис.1 представлены спектры ВКР в синтетической опаловой матрице, инфильтрованной этанолом.

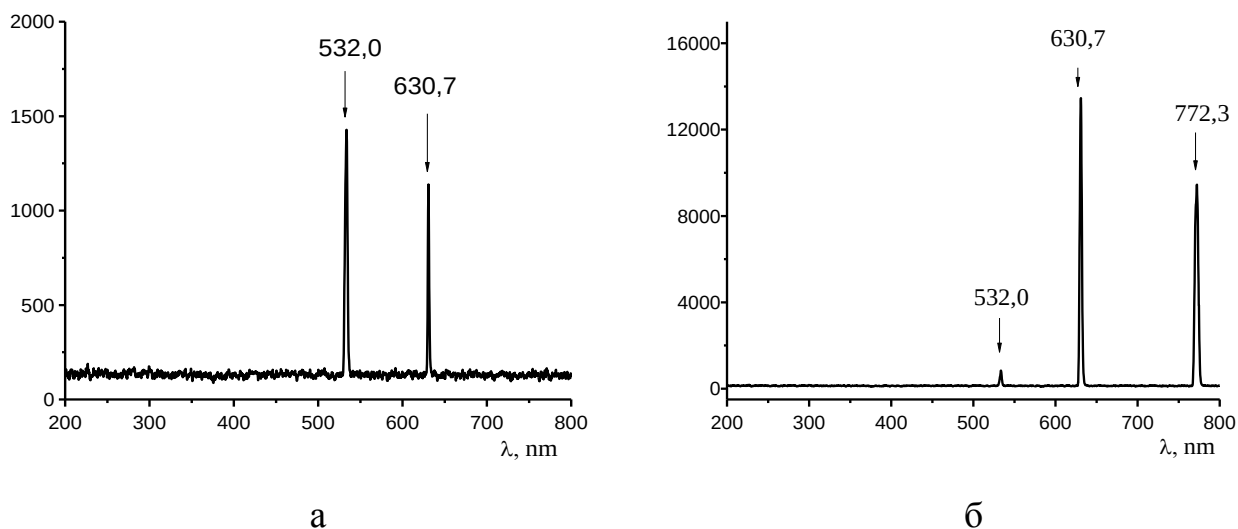


Рис. 1. Спектр ВКР «назад» в опаловой матрице, инфильтрованной этанолом при меньшей (а) и большей (б) плотности мощности возбуждения.

3.2. ВНКР в наноструктурированных материалах.

Мы исследовали ВНКР в нанокомпозитах, представляющих собой синтетические опаловые матрицы с различным размером глобул, инфильтрованные водой, ацетоном, этанолом. Наряду с синтетическими опаловыми матрицами исследовались суспензии наноалмазов различного размера. Практически во всех исследованных образцах при определенных условиях возбуждения наблюдалось ВНКР, обусловленное рассеянием лазерного излучения на акустических колебаниях элементов наноструктуры, лежащих в гигагерцовом диапазоне. Частотный сдвиг рассеяния зависит от состава образца и размера элементов наноструктуры. Уменьшение размера приводит к увеличению частотного сдвига. Зависимость частотного сдвига рассеянной волны от размера элемента наноструктуры для синтетических опаловых матриц приведена в таблице 1.

При возбуждении ВНКР в суспензиях с характерными размерами агрегатов от 380 нм до 60 нм проявлялась зависимость величины смещения частоты первой стоксовой компоненты относительно частоты возбуждающей

линии. Максимальная эффективность преобразования волны накачки в рассеянную волну по энергии составляла 12 % (в синтетических опаловых матрицах эта величина была 60%).

Таблица 1. Частотные сдвиги $\Delta \nu_i$ ВГР и положение максимума (стоп-зоны) $\Lambda_{\phi 33}$ в спектре ВГР при прямой геометрии рассеяния в зависимости от размера сфер при нормальном падении возбуждающего излучения.

Образец	$\Delta \nu_i$, GHz Эксперимент	Диаметр сфер ¹ $D \pm 5$, nm	$\Lambda_{\phi 33}$, nm Эксперимент
опал + этанол	5,1	315	656
	6,6	290	628
	7,8	270	575
	11,1	245	540

4. Заключение.

Синтетических опаловые матрицы и наноккомпозиты на их основе могут быть использованы для создания низкопороговых ВКР –преобразователей в широком спектральном диапазоне, определяемом спектральными свойствами КР активных сред используемых для их инфльтрации. Эффективное ВНКР представляет собой высокостабильный источник бигармонической накачки с возможностью перестройки сдвига частоты в гигагерцовом диапазоне.

Список литературы

- [1] V.M. Shalaev and S. Kawata (Editors). Nanophotonics with surface plasmons Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics, Elsevier, 2007. 350 p.
- [2] Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и наноккомпозиты на основе опаловых матриц. Ред. М.И. Самойлович. М.: ЦНИТИ «Техномаш». 2007. 303 с.
- [3] Н.В. Чернега, А.Д. Кудрявцева. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 7, С. 23 (2009).
- [4] E.N. Economou and R.S. Penciu, Lect. Notes Phys. **630**, 175 (2003).
- [5] N.V. Tcherniega, A.D. Kudryavtseva. JRLR **27**, 400 (2006).
- [6] В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега. КСФ, № 8, 50 (2006).
- [7] Н.В. Чернега, А.А. Крайский, А.В. Крайский, А.Д. Кудрявцева, Д.Ю. Ципенюк. КСФ, № 3, С. 43 (2010).

¹ По данным электронной микроскопии.

- [8] N.V. Tcherniega, M.I. Samoylovich, A.D. Kudryavtseva, A.F. Belyanin, P.V. Pashchenko, and N.N. Dzbanovski. *Optics Letters* **35**, 300 (2010).
- [9] V.S. Gorelik, A.D. Kudryavtseva, N.V. Tcherniega. *JRLR* **29**, 551 (2008).

Управление оптическим откликом пленочных гибридных структур опал/халькогенидный стеклообразный полупроводник

*С.А. Яковлев, А.Б. Певцов, Б.Т. Мелех, Е.Ю. Трофимова,
Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yakovlev@gvg.ioffe.ru

Синтезированы пленочные гибридные структуры – фотонный кристалл (пленка опала)/халькогенидный стеклообразный полупроводник (пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$), в которых наблюдались интенсивные полосы отражения, обусловленные брэгговским рассеянием света на трехмерной решетке опала и резонансным возбуждением поверхностных мод (аномалия Вуда). Исследовано изменение спектрального положения аномалии Вуда в зависимости от угла падения света. Продемонстрирована возможность управления оптическим откликом структур с помощью фазового перехода аморфное–кристаллическое состояние в пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

PACS: 42.70.Qs, 78.66.Jg, 78.67.Pt

В настоящей работе показано, что эффективное управление оптическим откликом фотонного кристалла можно реализовать в пленочной гибридной структуре опал/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) за счет вариации условий эксперимента, геометрических параметров и диэлектрических констант пленки GST225.

Процесс формирования структуры опал/GST225 состоял из двух этапов: вначале методом жидкофазной коллоидной эпитаксии были выращены пленки опала на кварцевых подложках (диаметр шаров $\alpha\text{-SiO}_2 \sim 640$ nm) [1]. Затем методом термического напыления в вакууме на поверхность опаловых пленок наносился слой GST225 различной толщины (25-200 nm).

Структурная характеристика синтезированных образцов проведена методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурного анализа. Полученные данные свидетельствуют о том, что исходные пленки GST225 имеют аморфную структуру. Результаты АСМ демонстрируют, что

пленка GST225 повторяет гексагонально-упорядоченный рельеф поверхности опаловой пленки.

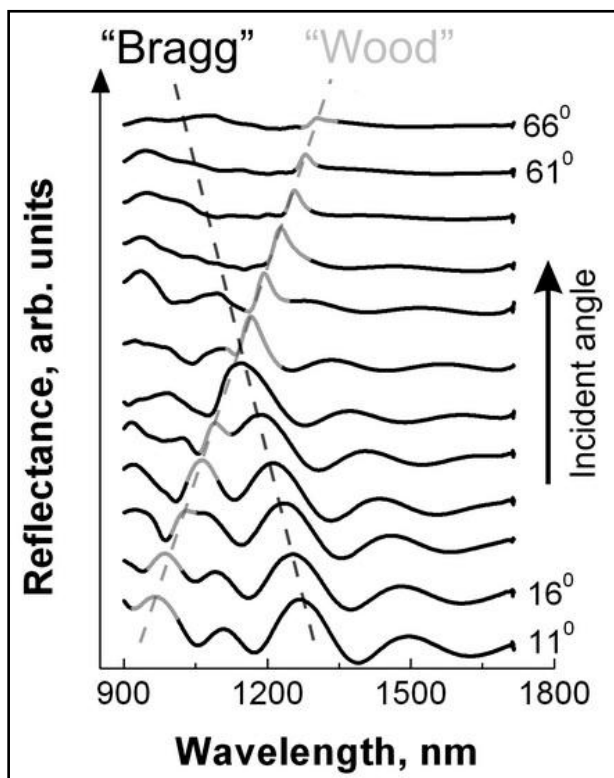


Рис.1. Спектры отражения гибридной структуры опал (7 монослоев)/GST225 (толщина пленки ~25 nm) при разных углах падения света. Спектры измерены в р-поляризации.

В спектрах отражения структур (рис.1) наблюдались “брэгговская полоса”, характерная для трехмерной пространственно – периодической структуры опала и пик, обусловленный дифракционной аномалией (аномалией Вуда) [2]. Причиной появления аномалии Вуда является резонансное взаимодействие падающего на структуру света с поверхностными модами, возбуждаемыми в двухмерной дифракционной решетке, образованной пленкой GST225 и верхним монослоем сфер α -SiO₂.

На рис.1 представлена трансформация спектров отражения структуры от угла падения света. При увеличении угла падения брэгговский пик движется в коротковолновую область, а пик, обусловленный аномалией Вуда, смещается в длинноволновую область и при некотором угле падения света «накрывает» полосу брэгговского отражения.

По мере увеличения толщины пленки GST225 спектральное положение аномалии Вуда сдвигается в длинноволновую сторону спектра (рис.2) и пересечение с брэгговским пиком происходит при меньших углах падения света. Толщина слоя GST225 может быть подобрана так, что аномалия Вуда полностью подавляет брэгговский пик при угле падения близком к нормальному (рис. 2b).

Управление оптическим откликом осуществлено также за счет сильного изменения диэлектрических констант пленки GST225 при фазовом переходе аморфное-кристаллическое состояние. При нагреве ($\sim 170^\circ\text{C}$) пленка GST225 переходит в кристаллическое состояние, диэлектрическая проницаемость ее существенно увеличивается [3] и, как следствие, обусловленный аномалией Вуда пик отражения сдвигается в длинноволновую область [4].

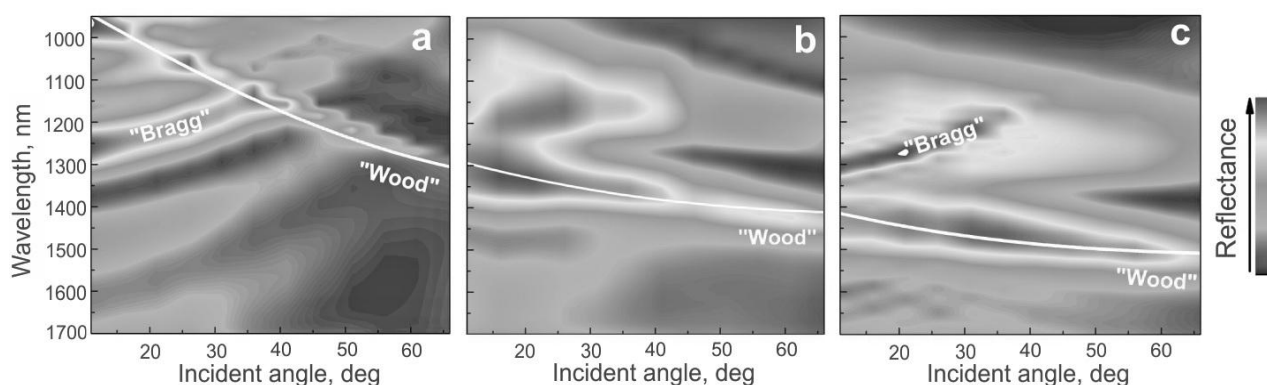


Рис 2. Угловые зависимости спектров отражения для образцов с разной толщиной пленки GST225 (a – 25 nm, b – 100 nm, c – 120 nm). Все спектры сняты в р-поляризации.

Результаты работы демонстрируют, что в гибридной структуре опал/GST225 можно реализовать сильную резонансную модификацию оптического отклика как за счет пассивного (угол падения света, толщина пленки GST225), так и активного (стимулированный внешним воздействием фазовый переход в GST225) управления спектральным положением аномалии Вуда.

Список литературы

- [1] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Коллоид. Журн. **73**, 535 (2011).
- [2] A. Hessel, A.A. Oliner. Appl. Opt. **4**, 1275 (1965).
- [3] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini. Chem. Rev. **110**, 240 (2010).
- [4] L. Landström, N. Arnold, D. Brodoceanu, K. Piglmayer, D. Bäuerle. Appl. Phys. A **83**, 271 (2006).

Жидкокристаллические фотонные кристаллы: оптические свойства и их связь с опалоподобными структурами

П.В. Долганов, Г.С. Ксёиз**, В.К. Долганов*, В.Е. Дмитриенко****

*Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 19991, Москва, Россия

** Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия

E-mail: pauldol@issp.ac.ru

Приведены результаты спектральных исследований (спектры отражения, пропускания, вращения плоскости поляризации света) холестерических и смектических фотонных кристаллов. Проведено сопоставление оптических характеристик жидкокристаллических фотонных кристаллов с характеристиками опалоподобных структур, подходов к описанию различных типов фотонных кристаллов. Описание фотонных свойств проводится с использованием классического подхода, основанного на уравнениях Максвелла и материальных уравнениях, а также с использованием фундаментальных соотношений Крамерса-Кронига.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Гранта Президента Российской Федерации МК-2458.2011.2 и Программы Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы».

PACS: 42.55.Tv, 42.50.Ct

Среди многообразия фотонных кристаллов выделяются два типа наиболее распространённых в природе и искусственно приготовляемых. Это жидкокристаллические и опалоподобные фотонные кристаллы. В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований жидкокристаллических фотонных кристаллов, проводится сопоставление их оптических свойств с опалоподобными фотонными кристаллами. Рассматриваются общие методы и специфические подходы для описания спектральных характеристик.

Исследование оптических характеристик жидкокристаллических фотонных кристаллов проведено на холестерических неполярных и смектических полярных структурах. Измерены спектры дифракции, пропускания, их зависимости от ориентации образца и поляризации падающего излучения, а также вращение плоскости поляризации света. Использованы

образцы с жёсткими граничными условиями на поверхности кювет и образцы без задания преимущественной ориентации на поверхности. Для приготовления структур с необходимым периодом упорядочения использовались смеси нематических, смектических жидких кристаллов и хиральные добавки. Диапазон использованных толщин жидкокристаллических ячеек составлял от 3 до 38 μm .

На рисунке показан типичный спектр пропускания холестерического жидкого кристалла с жёсткими граничными условиями на поверхностях образца. Спектр состоит из полосы селективного отражения и маятниковых биений.

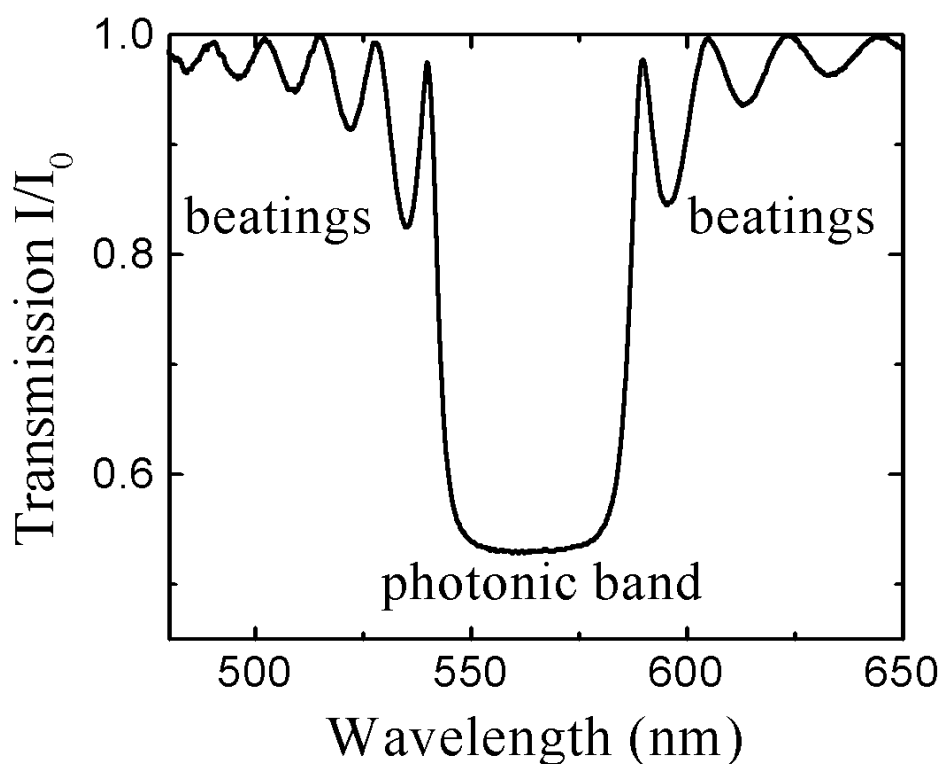


Рисунок 1. Спектр пропускания холестерического жидкого кристалла в неполяризованном свете, нормированный на интенсивность падающего света I_0 . Угол падения света по отношению к нормали образца 10° . Толщина образца 5.8 μm .

При описании оптических свойств, ширин запрещённых зон, мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости использовались два подхода. Первый традиционный подход связан с использованием уравнений

Максвелла и материальных уравнений [1,2]. Другой подход основан на принципе причинности и соотношениях Крамерса-Кронига [3].

Описание характеристик трехмерных фотонных кристаллов (голубые фазы) во многом аналогично описанию опалоподобных фотонных кристаллов и основано на определении и использовании набора урье-гармоник тензора диэлектрической проницаемости [4,5]. Более сложная ситуация имеет место в одномерных фотонных кристаллах, в которых существует анизотропия оптических характеристик в плоскости, перпендикулярной направлению упорядочения.

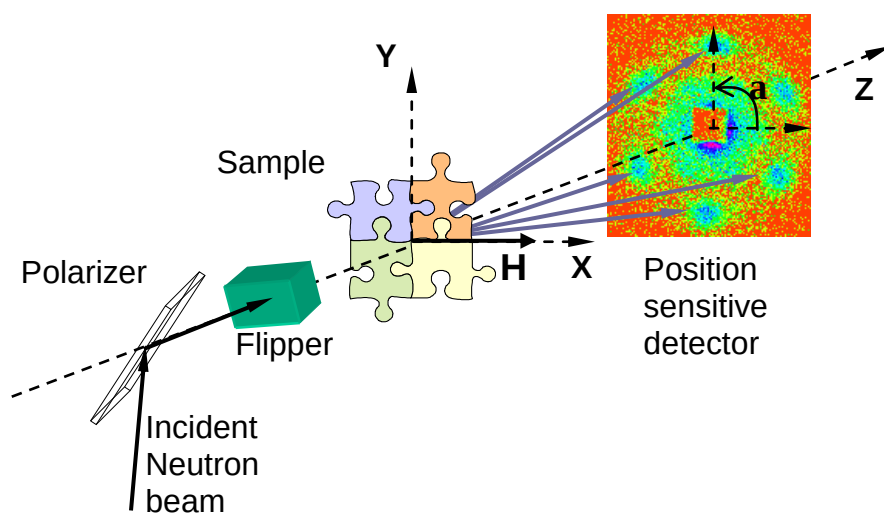
В работе приводится зависимость спектральных характеристик жидкокristаллических фотонных кристаллов от поляризации излучения, температуры, электрического поля. Проведено сопоставление с существующими теоретическими представлениями.

Список литературы

- [1] В.А. Беляков, В.Е. Дмитриенко, В.П. Орлов. УФН **127**, 221 (1979).
- [2] V. A. Belyakov, V. E. Dmitrienko. Optics of chiral liquid crystals. Harwood Academic Publishers, London (1989). 222 с.
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1992). 664 с.
- [4] Е.А. Войтенко, В.К. Долганов, Кристаллография **35**, 459 (1990).
- [5] П.В. Долганов, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, В.Е. Дмитриенко, В.К. Долганов, Г.А. Емельченко, ФТТ **49**, 1622 (2007).

Сессия 4.

КОРРЕЛЯЦИЯ ФОТОННЫХ И ДРУГИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР



Монодисперсные мезопористые сферы кремнезема: синтез, функционализация, применение в биомедицине и получение фотонных кристаллов с иерархической структурой пор

Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, С.А. Грудинкин, А.В. Медведев, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kattrof@gvg.ioffe.ru

Разработана методика синтеза монодисперсных мезопористых сферических частиц SiO_2 . Предложен новый механизм образования мезопористых сфер, основанный на агрегативной модели формирования частиц за счет контролируемой коагуляции блоков плотноупакованных мицелл поверхностно-активного вещества, покрытых слоем SiO_2 , в агрегаты сферической формы. Разработаны методики функционализации мезопористых сфер флюоресцентным красителем родамином 6Ж и предложены способы покрытия частиц оболочками SiO_2 и $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ для предотвращения выхода красителя из пор. Продемонстрирована зависимость кинетики выхода красителя из пор частиц от способа их функционализации родамином 6Ж и типа покрытия. На основе синтезированных мезопористых сфер выращены опаловые пленки, обладающие иерархической структурой пор, и исследованы их фотонно-кристаллические свойства. Приведены первые результаты экспериментов по созданию новых систем адресной доставки лекарств в раковые опухоли и биомаркеров.

Работа поддержана РФФИ (грант №11-02-00865) и программой фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

PACS: 81.20.Ka, 81.16.Be, 83.80.Qr, 42.70.Qs

1. Введение

Мезопористые частицы кремнезема представляют собой класс материалов, обладающих такими уникальными свойствами как высокая удельная поверхность ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), большой объем пор ($0.5\text{-}1 \text{ cm}^3/\text{g}$), варьируемый внутренний диаметр мезопор (наноканалов) $2\text{-}10 \text{ nm}$, химическая стойкость, две функциональные поверхности (частиц и пор), высокая биосовместимость при концентрациях, необходимых для их фармакологических применений [1].

Все вышеперечисленные свойства мезопористых частиц могут быть использованы для создания на их основе флюоресцентных биомаркеров для мониторинга транспортировки лекарств, многофункциональных систем

адресной доставки токсичных химиотерапевтических препаратов в раковые опухоли, а также систем детектирования раковых клеток *in vitro* и *in vivo* [1,2].

Дисперсия размеров синтезируемых мезопористых сфер обычно достигает сотен процентов [3]. Значительное отличие диаметров частиц, обуславливающих их гидродинамические свойства, затрудняет контроль времени доставки лекарственных препаратов, что ограничивает практическое использование мезопористых сфер в медицине. В то же время монодисперсность сфер обеспечивает одинаковые гидродинамические свойства частиц и одинаковое время массопереноса веществ внутри мезопор, что способствует прецизионному контролю времени доставки биомаркеров и лекарств в живые клетки.

Монодисперсные мезопористые сферические частицы кремнезема (ММСЧК) также перспективны в качестве носителей катализаторов, адсорбентов и неподвижной фазы в хроматографии. На основе ММСЧК могут быть получены опалоподобные фотонные кристаллы (ФК) с иерархической структурой пор, которые применимы для создания высокочувствительных оптических сенсоров паров токсичных органических веществ в воздухе.

2. Синтез ММСЧК и опаловых пленок на их основе

Нами предложена методика синтеза ММСЧК (рис.1), основанная на одновременном формировании одинаковых блоков (~15 nm) плотноупакованных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), покрытых слоем SiO₂, и их контролируемой коагуляции в агрегаты сферической формы [4]. Для удаления органических структурообразующих веществ полученные частицы отжигались при 550 °С. В качестве ПАВ использовали цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) и децилтриметиламмоний бромид. Для увеличения диаметра пор в реакционную смесь вводили триметилбензол. Формой и размером частиц управляли за счет изменения концентрации аммиака и температуры реакционной смеси. Синтезированы ММСЧК с

удельной поверхностью 800-1100 м²/г, объемом пор 0.5-0.8 см³/г, размером пор 2.3-4.5 нм, среднеквадратичным отклонением диаметров частиц σ≤5%.

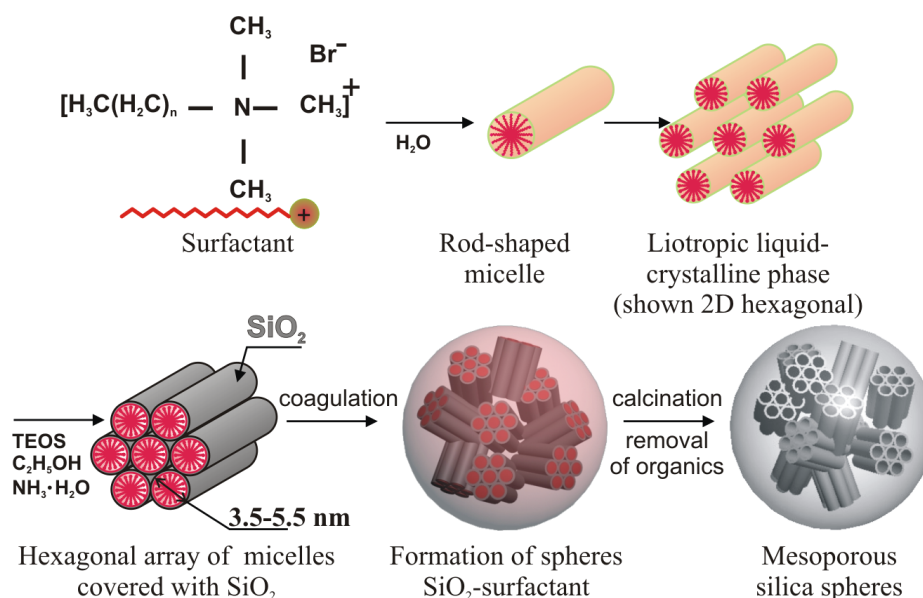


Рис.1. Механизм синтеза ММСЧК из блоков плотноупакованных трубок SiO₂.

Из ММСЧК методом вертикального осаждения [5] выращены опаловые пленки (рис. 2). На рис. 2b представлено изображение поверхности сфер, на котором видна характерная шероховатость (~15 нм), соответствующая размеру блока плотноупакованных трубок SiO₂.

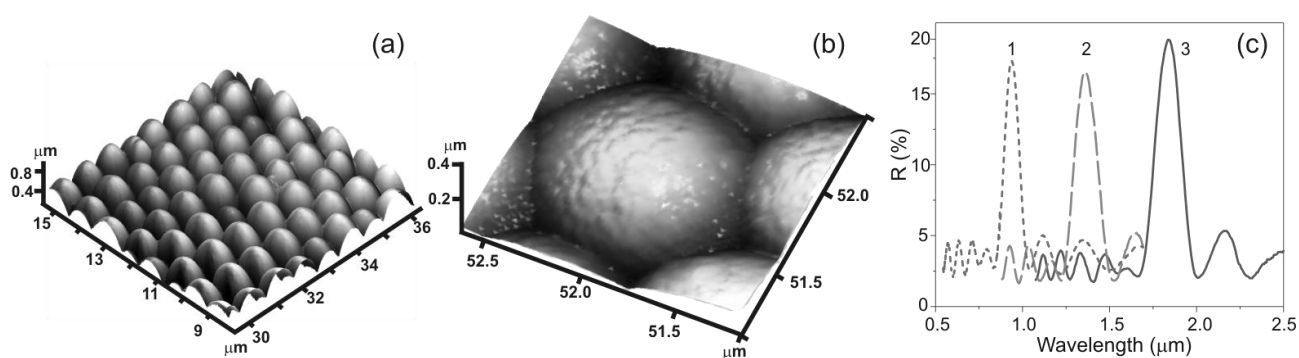


Рис.2. (а, б) АСМ изображения коллоидных пленок из ММСЧК диаметром 1 μм; ® спектры брэгговского отражения опаловых пленок (7 монослоев ММСЧК) при нормальном падении света, диаметр сфер: (1) – 480 нм; (2) – 710 нм; (3) – 980 нм.

В спектрах отражения опаловых пленок (рис. 2с) наблюдаются выраженные брэгговские максимумы, являющиеся прямым следствием

существования фотонной запрещенной зоны. Рассчитанное из анализа угловой зависимости положений максимумов значение средней диэлектрической проницаемости коллоидной пленки, имеющей иерархическую структуру пор, составило 1.49, что свидетельствует о ее высокой пористости (57%).

3. Функционализация и применение в биомедицине

Функционализация синтезированных ММСЧК осуществлялась с использованием флюоресцентного красителя родамина 6Ж (R6G) следующими способами: пропиткой мезопористых сфер в растворе R6G (рис. 3, частицы mS®), с последующим созданием защитных оболочек SiO₂ и SiO₂-CTAB (рис. 3, частицы mS®/S и mS®/SC, соответственно); добавлением R6G непосредственно в процессе синтеза (рис. 3, частицы mSRC) [6].

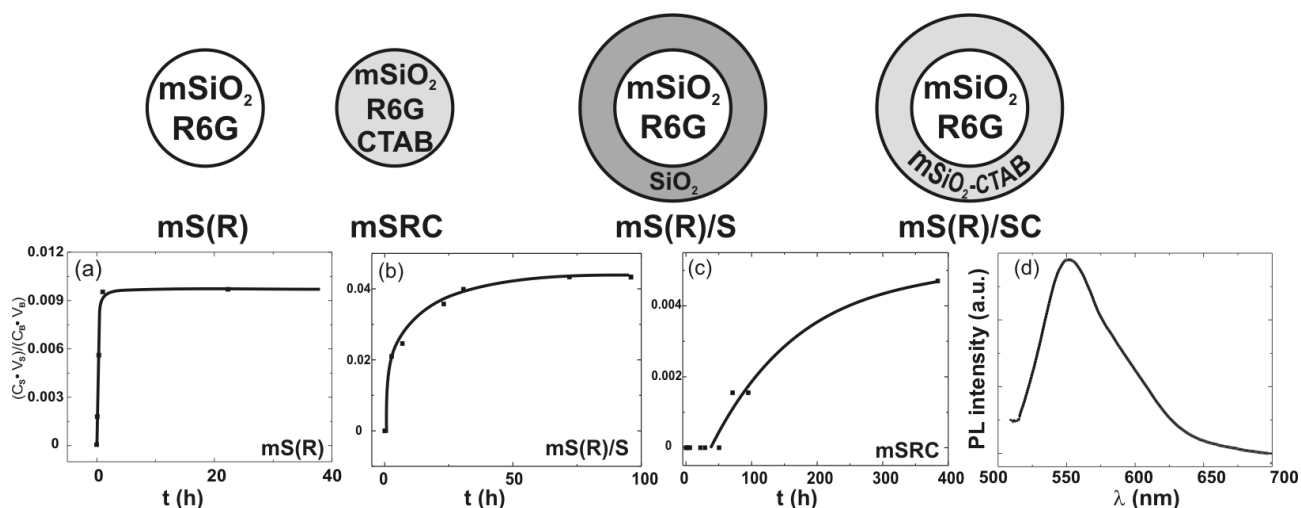


Рис.3. Схематическое изображение ММСЧК, функционализированных R6G; кинетика выхода R6G в воду (а-с) и спектр фотолюминесценции осадка частиц в воде (d).

Кинетика выхода R6G из частиц изменялась в диапазоне 0.5-400 h в зависимости от способа функционализации. Установлено, что краситель лучше удерживается в порах тех частиц, которые синтезированы при добавлении CTAB (mSRC) в реакционную смесь или имели оболочку, содержащую CTAB (mS®/SC).

Частицы mSRC и mS®/SC с медленной кинетикой выхода R6G (>400 h) могут использоваться в качестве биомаркеров, из которых выход красителя по пути к исследуемым больным органам нежелателен. ММСЧК mS®, mS®/S, демонстрирующие (на примере R6G) более быструю кинетику высвобождения органических веществ из пор (0.5-100 h), могут найти применение в качестве систем адресной доставки токсичных лекарственных препаратов.

Нами также разработана методика введения в ММСЧК противоопухолевого препарата алкилирующего типа.

4. Заключение

Разработана методика синтеза ММСЧК ($\sigma < 5\%$), состоящих из блоков плотноупакованных трубок кремнезема с диаметром пор 2.3-4.5 nm. Синтезированы флюоресцентные биомаркеры на основе ММСЧК и R6G, обладающие контролируемой кинетикой выхода органических веществ из пор (0.5-400 h). Продемонстрирована возможность создания многофункциональных систем адресной доставки лекарств в раковые опухоли и систем их детектирования. Из ММСЧК выращены фотонно-кристаллические пленки, обладающие иерархической структурой пор, перспективные для создания высокочувствительных оптических сенсоров паров токсичных органических веществ в воздухе.

Список литературы

- [1] J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin. *Small* **6**, 1952 (2010).
- [2] F. Tang, L. Li, D. Chen. *Adv. Mater.* **24**, 1504 (2012).
- [3] D.P. Das, K.M. Parida, B.K. Mishra. *Res. Lett. Mat. Sci.* **2009**, 1 (2009).
- [4] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *Физ. Хим. Стекла* **37**, 510 (2011).
- [5] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоид. Ж.* **73**, 535 (2011).
- [6] Е.Ю. Трофимова, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *ФТТ* **54**, 1220 (2012).

Метод малоугловой дифракции синхротронного излучения для исследования опалоподобных структур

С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева*, А.В. Чумакова, D. Byelov**, G. Bouwman****

Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

** Debye Institute, Utrecht University, Utrecht, the Netherlands

*** Delft Technical University, Delft, the Netherlands

E-mail: grigor@pnpi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения исследована структура искусственных опалов, полученных методом седиментации, и инвертированных опалоподобных структур на их основе. На картах интенсивности малоуглового рассеяния наблюдаются дифракционные максимумы вплоть до 6 порядка отражений, соответствующие рассеянию на высокоупорядоченной структуре. Показано, что в образцах, полученных методом седиментации, чаще всего формируются кристаллиты с случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ), хотя встречаются и редкие крупные кристаллиты гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры. Также показано, что инвертированные опалы Vi и Sn , полученные инфильтрацией металлов в поры матрицы при высокой температуре под давлением, также могут охарактеризоваться как СГПУ и ГЦК структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 10-02-00634), Совместной Программы ДААД и СпбГУ «Дмитрий Менделеев» и Федерального центра научно-технических программ (грант № 02.513.11.3120).

PACS: 71.35.Aa, 78.60.Nk, 78.47.+p

Е– Введение

Метод ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения в последние годы завоевывает все большую популярность при исследовании опалоподобных структур, полученных методом вертикального осаждения на подложку и инвертированных структур на их основе [1-4]. Чаще всего оказывается, что пленка синтезированного опала имеет структуру близкую к ГЦК, при этом ось [111] кристалла ориентирована перпендикулярно плоскости подложки, а одна из осей ГЦК структуры [20-2] расположена вдоль направления движения мениска (вертикально) в процессе синтеза. Таким

образом, методом вертикальной депозиции можно синтезировать опалы с заранее известной (ГЦК) и уже ориентированной структурой.

Кристаллы, полученные методом седиментации, не демонстрируют четко выраженной ориентации при росте, и поэтому их структуру не легко аттестовать в дифракционном эксперименте. В данной работе показано, что опалы, полученные методом седиментации, чаще всего формируют СГПУ структуру, а кристаллиты ГЦК структуры являются, скорее, исключением. При этом ориентация кристаллов, по-видимому, определяется внешними воздействиями, такими как одноосное давление и т.п.

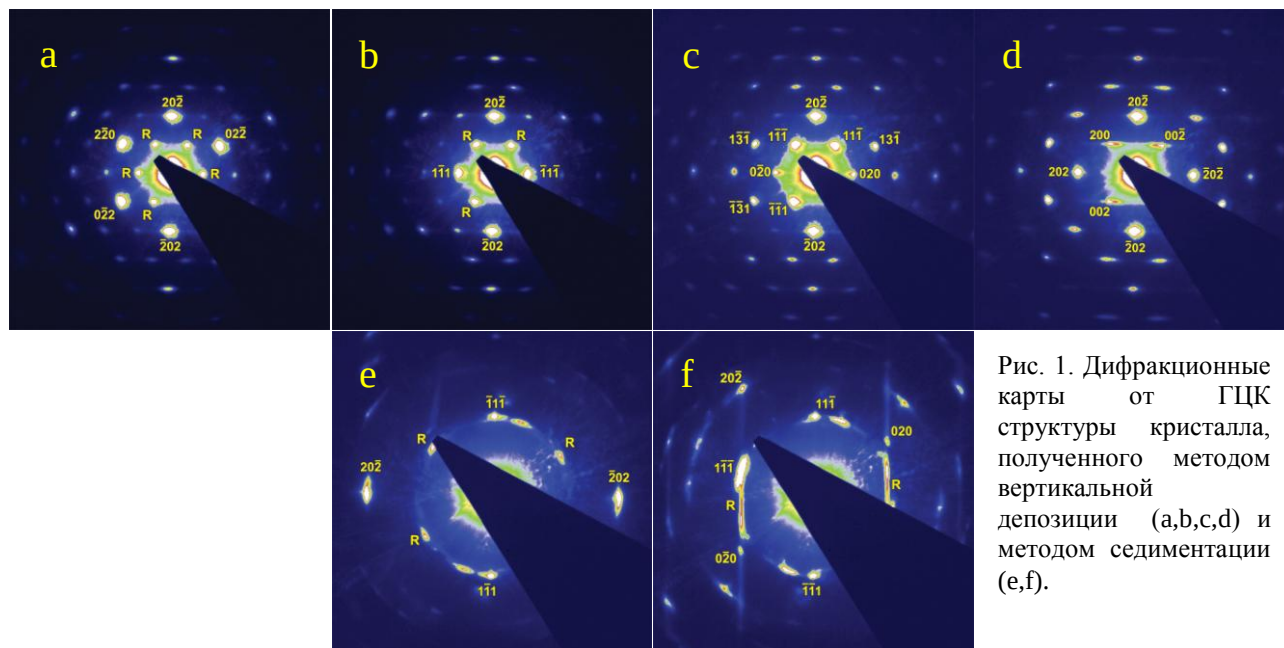
2. Синтез образцов.

Матрицы искусственных опалов получены методом седиментации из водного раствора монодисперсных сфер SiO_2 с диаметром сферы в диапазоне от 170 нм до 550 нм [5]. Полученные крупные кристаллы (5 мм × 5 мм × 5 мм) высушены и впоследствии отожжены при температуре 750 °С в течение 1 и 5 часов. Инвертированные опалоподобные структуры приготовлены инфильтрацией расплава Bi, Sn в поры опала под давлением [6]. Миниатюрные стержни с размерами 100 мкм × 100 мкм × 5 мм были вырезаны из объемных образцов для исследований методом рентгеновской дифракции.

3. Эксперименты по малоугловой дифракции.

Эксперименты по ультрамалоугловому рассеянию синхротронного излучения (Ultra-SAXS) проводились на установке BM-26 «DUBBLE» Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) в г. Гренобль (Франция). Для исследований использовался монохроматический рентгеновский пучок сечением $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$, длиной волны $\lambda = 0.98 \text{ \AA}$ и расходимостью $\lambda/\Delta\lambda = 10$ мрад. Дифракцию синхротронного излучения регистрировали двумерным детектором, с разрешением 4000×2700 ячеек, при размере ячейки $23 \times 23 \text{ мкм}^2$, расположенная на расстоянии 8 м за образцом. Угловое разрешение установки было уменьшено до 10 мрад благодаря системе

составных фокусирующих бериллиевых преломляющих линз [7], расположенных перед образцом. Чтобы получить полную информацию о трехмерной структуре кристаллов были сняты дифракционные карты при вращении образца вокруг вертикальной оси в диапазоне углов $0 \div 180$ градусов.



На рисунке 1 (a-d) представлены карты интенсивности малоуглового рассеяния для пленки опала, полученной методом вертикального осаждения. Дифракционные картины получены для ряда характерных углов падения рентгеновского излучения на плоскость образца: 0, 19,5, 35,3 и 54,7 градусов (соответствуют зонам $\langle 111 \rangle$, $\langle 121 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ для ГЦК структуры). Большинство из наблюдаемых рефлексов могут быть отнесены к одному из типов ГЦК упаковки. Отметим, что кроме проиндицированных рефлексов на рентгенограммах присутствуют и отражения (отмечены на рис. 1 символом R (Rod – стержень)), которые не могут возникать в идеальной ГЦК структуре. Эти рефлексy связаны с наличием дефектов упаковки и/или конечной толщиной исследуемых образцов. Они происходят от пересечения сферы Эвальда с брэгговскими стержнями. Рисунок 1 (e, f) демонстрирует аналогичные картины,

полученные для кристалла синтезированного методом седиментации. Наблюдаемые рефлексы также могут быть приписаны ГЦК структуре, хотя на дифракционных картинах также видны дополнительные рефлексы $\otimes$. Дополнительные рефлексы на Рис.1 (e,f) относятся к рассеянию на дефектах слоевой упаковки (стержни), и/или к дифракции на соседнем кристаллите. В целом, можно заключить, что ГЦК структура опала, полученного методом седиментации, довольно редкий случай и большинство изученных кристаллов

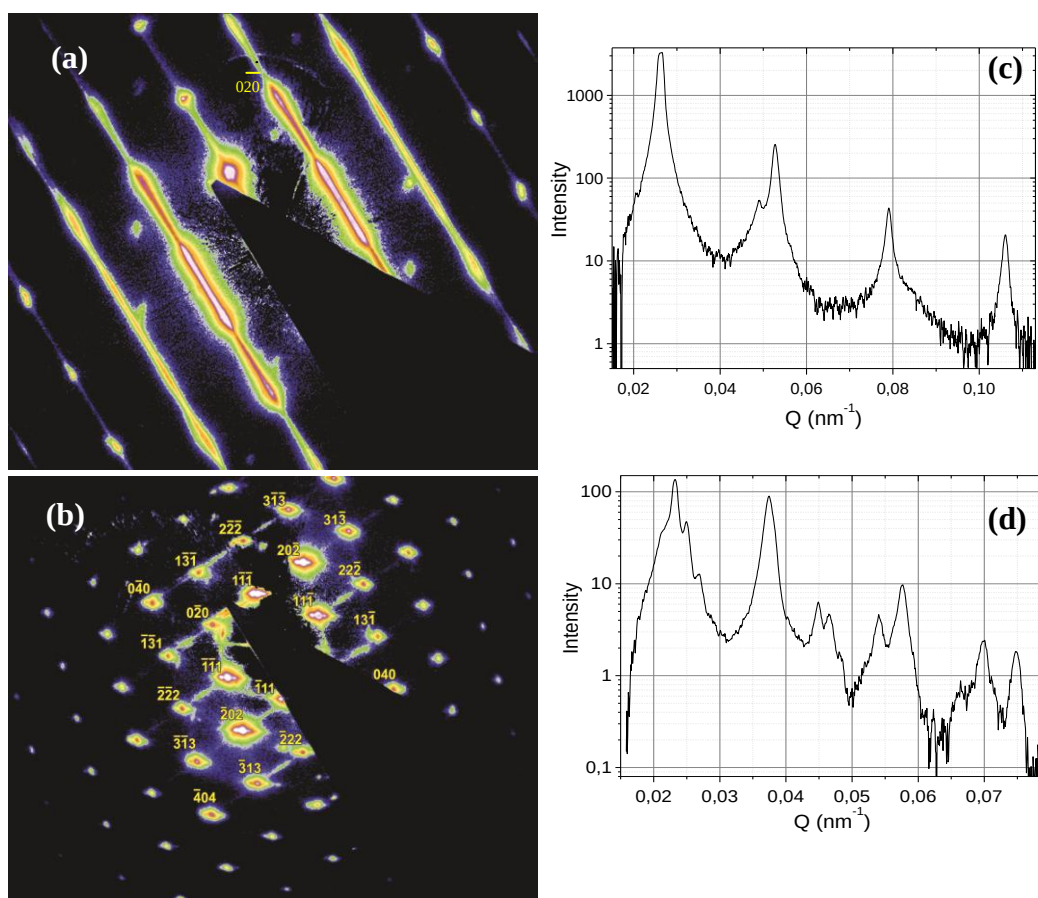


Рисунок 2. Дифракционные карты для (a) Sn, (b) Bi инвертированных опалов. Q-зависимости интенсивности рассеяния для (c) Sn, (d) Bi инвертированных опалов.

оказывается по структуре ближе к СГПУ, а размер кристаллита не превышает 1 мм.

Дифракционные карты для инвертированных кристаллов на основе (a) Sn и (b) Bi представлены на Рис.2. Они демонстрируют два крайних случая упорядочения опалоподобных структур – СГПУ и ГЦК. На Рис.2 а хорошо видно, что (i) линии интенсивности рассеяния – брэгговские стержни –

соответствуют оси [001] СГПУ, а (ii) направление перпендикулярное этим стержням соответствуют оси [100] СГПУ. Напротив, дифракционные карты для Вi инвертированного опала (Рис.2 b) можно охарактеризовать как рассеяние на ГЦК структуре. Брэгговские рефлексы проиндцированы принадлежащими к плоскости (101) ГЦК структуры. Периодичность кристаллической структуры определяли из позиций Брэгговских отражений, представленных на Рис. 2 (с, d). На Рис.2 (с) показана зависимость интенсивности рассеяния вдоль оси [100] СГПУ структуры Sn опала. Установлены параметры СГПУ структуры $a = b = 295$ нм и $c = 241$ нм. Рис.2 (d) показывает азимутально усредненный профиль интенсивности рассеяния для Вi опала, характеризующегося ГЦК решеткой. Постоянная решетки ГЦК структуры равна $a = 475 \pm 5$ нм.

Е–Заключение

Методом малоугловой дифракции синхротронного излучения исследована структура искусственных опалов, полученных методом седиментации, и инвертированных опалоподобных структур на их основе. Показано, что получаемые структуры характеризуются чаще всего СГП упаковкой, но иногда формируется и ГЦК структура. Это заметно отличает опалы от пленок опалов полученных методом вертикального осаждения, к которых ГЦК структура преобладает на СГПУ, а послойный порядок при синтезе оказывается выгоднее беспорядка. Таким образом, искусственные опалы, полученные седиментацией, формируются в структуры близкие к наблюдаемым в природных австралийских опалах (см, например [4,8]).

Список литературы

- [1] В.В. Абрамова и др., ЖЭТФ **136** (2009) 1-7.
- [2] K. S. Napolskii et al, Langmuir, (2010) **26** (4), 2346-2351.
- [3] J. Hilhorst et al, Langmuir 2009, 25(17), 10408–10412.
- [4] А.А.Елисеев, Письма в ЖЭТФ, т.90, вып.4, (2009) с.297-303.
- [5] C. Lopez, L. Vazquez, F. Meseguer, et al., Superlattice Microstruct. **22**, 399 (1997).
- [6] M.E. Kozlov, N.S. Murthy, I. Udod, et al., Applied Physics A **86**(4), 421 (2007).

- [7] A.V. Petukhov, D.G.A.L. Aarts, I.P. Dolbnya et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 208301 (2002)
- [8] A. Bosak, et al Advanced Materials, 22 (2010) 3256–3259.

Процессы перемагничивания в инвертированных опалоподобных структурах на основе никеля и кобальта

А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, D. Menzel, А.В. Чумакова**, Н.А. Саполетова***, К.С. Напольский***, С.В. Григорьев***

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*Институт физики конденсированного состояния, Брауншвайг, Германия

**Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mistonov@lns.pnpi.spb.ru

Методы малоуглового рассеяния нейтронов и СКВИД-магнитометрии были использованы для изучения магнитной структуры пленок Ni и Co, обладающих инвертированной опалоподобной структурой (ИОПС). Показано, что геометрические особенности трёхмерной наноструктуры приводят к фрустрациям локальной намагниченности внутри ИОПС. Построены карты распределения намагниченности в структуре для различных направлений и величины магнитного поля. Установлено также, что процесс перемагничивания образцов меняется с уменьшением угла между направлением магнитного поля и нормалью к плоскости пленки с некогерентного механизма (с завихрениями локальной намагниченности) на когерентный поворот. Обнаружены особенности перемагничивания в полях, близких к коэрцитивному для кобальтовых образцов толщиной менее 4 мкм.

Работа выполнена при поддержке совместной программы ДААД и СпбГУ «Дмитрий Менделеев» 2012 года, гранта РФФИ 10-02-00634-а, премии благотворительного фонда «Поколение» 2012, а также гранта немецко-российского междисциплинарного научного центра G-RISC – P2012a-11.

PACS: 75.60.Jk, 81.07.Bc, 75.30.Gw

Е– Введение

Инвертированные структуры на основе синтетического опала получают заполнением пустот между сферами полистерола (или SiO₂) диаметром от 100 до 800 нм, имеющими кубическое (ГЦК), гексагональное (ГПУ) или случайное гексагональное (СГПУ) упорядочение, требуемым наполнителем. При этом инвертированные опалоподобные структуры (ИОПС) наследуют структурный порядок от матрицы и обладают физическими свойствами материала-наполнителя, что определяет их широкое практическое использование.

Исследованные в работе пленки синтезированы методом электрохимического осаждения никеля или кобальта из раствора соответствующего электролита в поры опалоподобной структуры. Эта структура, в свою очередь, была получена методом вертикального осаждения шаров полистирола диаметром порядка 550 нм на проводящую подложку [1,2]. Анализ структуры пленок ИОПС на основе Ni и Co методом малоугловой дифракции синхротронного излучения показал наличие ГЦК решетки с элементами двойникования вдоль плоскостей типа $\{111\}$ [3].

2. Обсуждение результатов.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводились на установке SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в г. Геестхахт (Германия). При проведении эксперимента внешнее магнитное поле H величиной до 1.2 Тл прикладывалось вдоль кристаллографических осей $[\bar{1}2\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]$. В работе проанализирован магнитный вклад в интенсивность нейтронного рассеяния в брэгговских рефлексах, соответствующих системе намагниченных кристаллографических плоскостей семейства $\{202\}$. Получены кривые перемагничивания для этих плоскостей, на основании которых построены карты распределения локальной намагниченности в ИОПС для различных значений величины и направления магнитного поля. В результате можно заключить, что геометрические особенности трёхмерной наноструктуры, во-первых, определяют поведение средней намагниченности с приложением внешнего магнитного поля и приводят к фрустрациям локальной намагниченности внутри ИОПС при малых значениях внешнего магнитного поля. Наличие фрустраций локальной намагниченности было показано в температурных измерениях никелевых ИОПС в режиме отогрева после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и режиме охлаждения при некотором значении магнитного поля (FC). Во-первых, наблюдается температурный гистерезис намагниченности для режимов FC и ZFC во всем диапазоне температур от 4 до 350 К в полях от 10 до 120 мТл, а во-вторых температурная

зависимость намагниченности в режиме ZFC демонстрирует характерные особенности (ступени) при $T = 40$ К и 220 К, связанные с фрустрациями намагниченности в некоторых структурных элементах ИОПС.

Измерения магнитных характеристик ИОПС на основе никеля и кобальта проводились на SQUID-магнетометре *Quantum Design* MPMS-5S. Магнитное поле величиной до 5 Т прикладывалось под углом θ к нормали плоскости образца от $\theta = 0^\circ$ (поле перпендикулярно плоскости пленки) до $\theta = 90^\circ$ (поле параллельно плоскости пленки) с шагом 10° . Измерения проводили при комнатной температуре.

Для исследования процессов перемангничивания широко используют методы измерения угловых зависимостей коэрцитивной силы [4,5]. Измерены зависимости величины коэрцитивной силы для ИОПС на основе никеля и кобальта от угла θ для образцов различной толщины. Вид зависимостей для обоих типов образцов свидетельствует о наличии двух механизмов перемангничивания – когерентного поворота магнитных моментов и некогерентного механизма (завихрения локальной намагниченности – curling) [6-8].

На кривых перемангничивания кобальтовых образцов толщиной менее 4 мкм, в диапазоне $0^\circ \leq \theta < 20^\circ$ были обнаружены скачки намагниченности, связанные с конкуренцией двумерной плёночной и анизотропии кристаллической решетки кобальта.

3. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что поведение намагниченности в ИОПС определяется конкуренцией следующих факторов – анизотропия атомарной структуры материала, особенно заметной в случае кобальта, анизотропия пленки, топология опалоподобной структуры, а также величина и направление вектора напряженности внешнего магнитного поля.

4. Список литературы

1. С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева, А.В. Сыромятников, К.С. Напольский, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, Х. Эккерлебе, Письма в ЖЭТФ, т. 37(1), С.15-21, 2008.
2. S.V. Grigor'ev, K.S. Napol'ski, N.A. Grigor'eva, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tret'yakov, and H. Eckerlebe, JETP Letters, v. 87(1), P. 12–17, 2008.
3. S. V. Grigoriev, K. S. Napolskii, N. A. Grigoryeva, A. V. Vasilieva, A. A. Mistonov, D. Yu. Chernyshov, A. V. Petukhov, D. V. Belov, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, Yu. D. Tretyakov, A. S. Sinitskii, and H. Eckerlebe, Phys.Rev. B, v.79, (2009) 045123.
4. J.C. Lodder, L. Cheng-Zhang, J. Magn. Magn. Mater, v. 74., P. 74-86, 1988.
5. R. Ranjan, J.S. Gau, N. Amin, J. Magn. Magn. Mater, v. 89., P. 38-46, 1990.
6. E.H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Phys.Rev., v. 106, № 3, P. 446-455, 1957.
7. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A, v. 240, P. 599, 1948.
8. E.P. Wohlfarth, J. Appl. Phys. Suppl., v. 30, P. 117, 1960.

Microwave Properties of Ni-based Inverted Ferromagnetic Opals

A.A. Stashkevich, M.P. Kostylev*, Y.Roussigné, N.A.Grigoryeva**, A.A. Mistonov**,
D. Menzel***, N.A. Sapoletova****, K.S.Napolskii****, A.A. Eliseev****, A.V. Lukashin****,
S.V. Grigoriev*****

LSPM CNRS (UPR 3407), Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France

*School of Physics M013, the University of Western Australia, Crawley 6009 WA, Australia

**Saint Petersburg State University, 199034, Saint Petersburg, Russia

***Institute of Condensed Matter Physics, 308108 Braunschweig, Germany

****Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

****Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, 188300 St.Petersburg, Russia

E-mail: stachkevitch@univ-paris13.fr

The microwave properties of Ni-based inverted ferromagnetic opal-like film with the [111] axis of FCC structure along the normal to the film have been carried out in the 2 – 20 GHz frequency band. We observed multiple spin wave resonances for the magnetic field applied perpendicular to the film, i.e. along the [111] axis of this artificial crystal. For the field applied in the film plane a broad band of microwave absorption is observed which does not contain a fine structure. The field ranges of existence of the responses are quite different for these two magnetization directions. This suggests a collective magnetic ground state or shape anisotropy and a collective microwave dynamics for this foam-like material. This result is in agreement with SQUID measurements of hysteresis loops for the material. Two different models for this collective behavior are suggested which explain satisfactorily major experimental results.

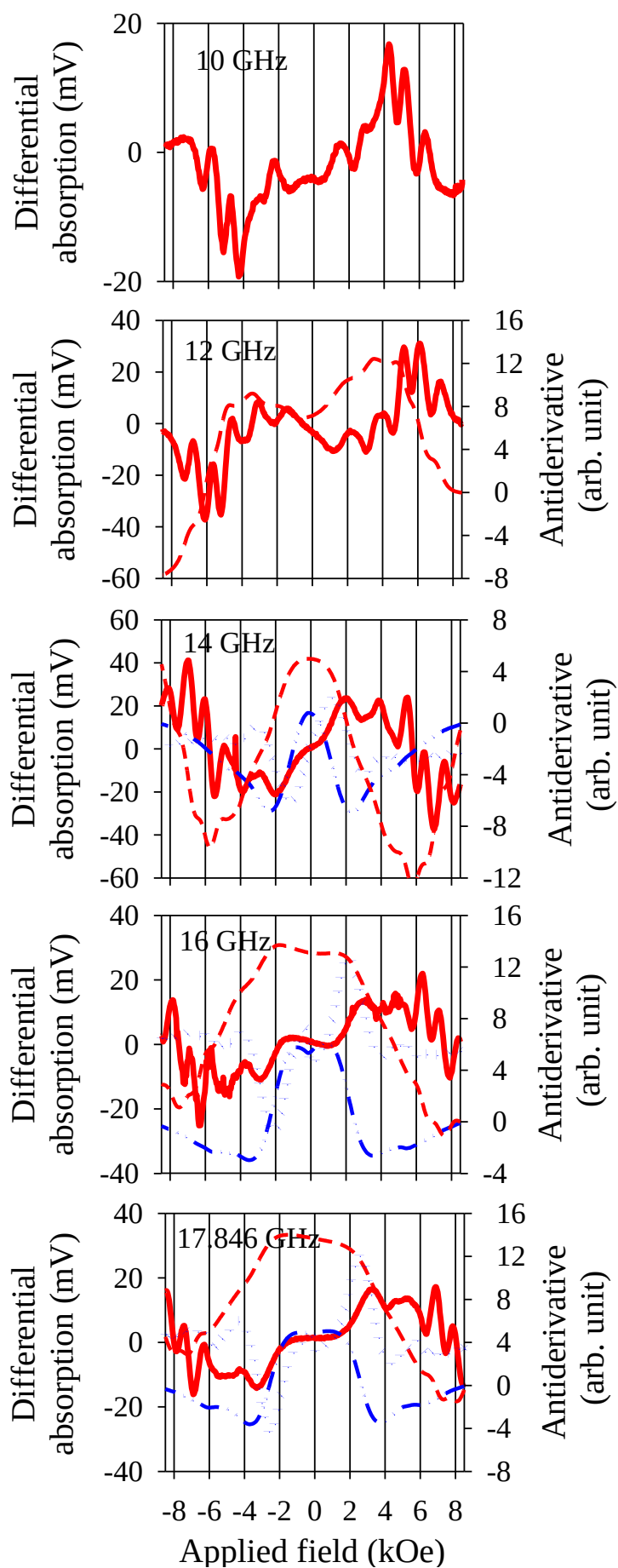


Fig.1. Raw FMR data. Solid curves: differential absorption for the out-of-plane magnetization direction. Dashed lines: anti-derivatives of these curves. Dotted lines: differential absorption for the in-plane sample magnetization. Dash-dot-dotted lines: anti-derivatives of these curves.

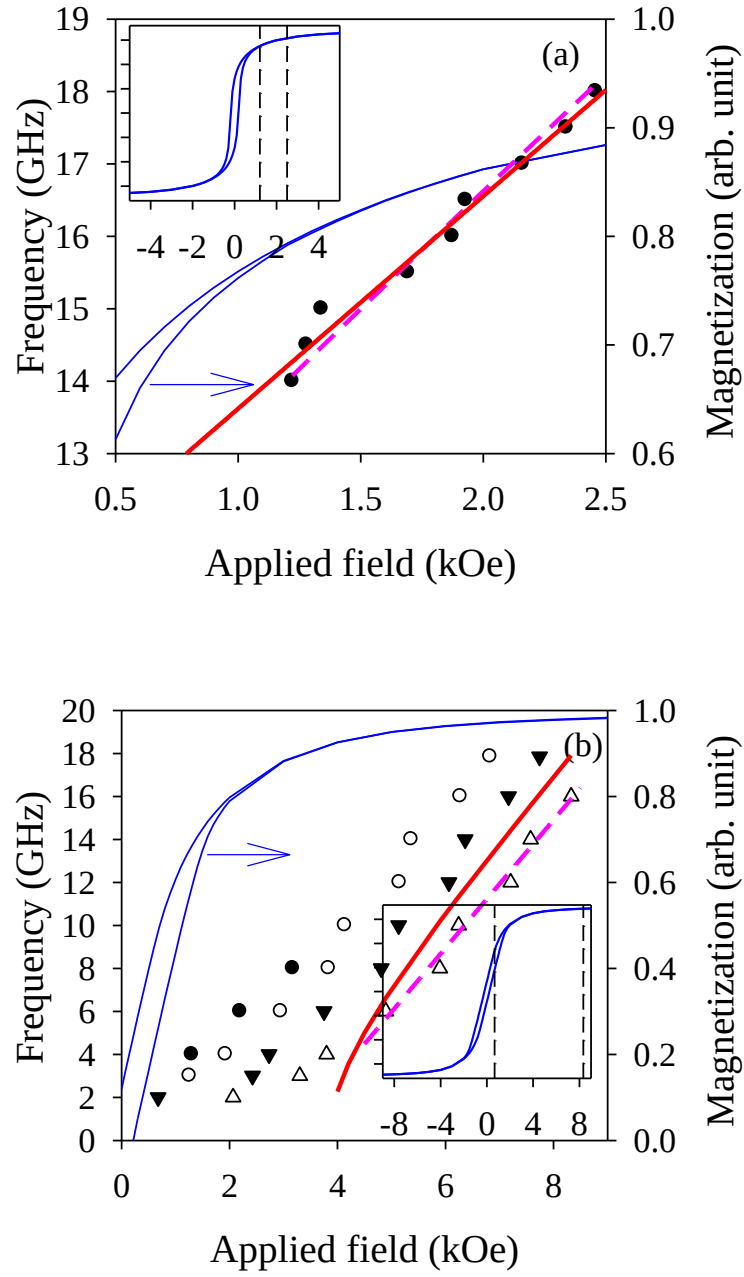
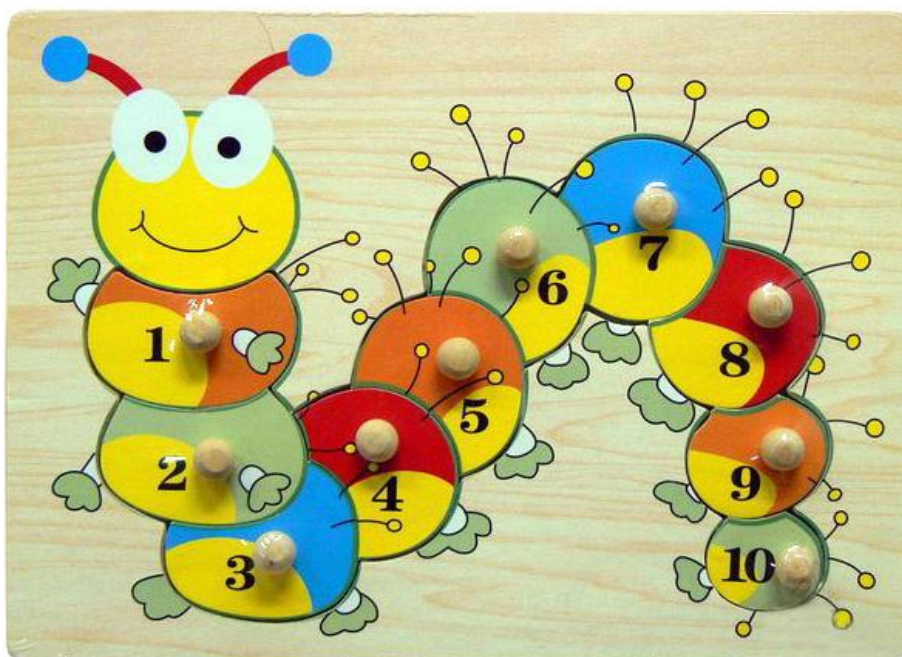


Fig.2. FMR frequencies vs. resonance fields and hysteresis loops taken with SquID. (a) in-plane sample magnetization ($\theta=0$) (b): out-of-plane sample magnetization ($\theta=90^\circ$). Dots: experimental FMR data. Dashed lines: fits of the FMR data with the theory of the effective continuous film. Thick solid lines: fits with the theory of effective cylinders. Thin solid lines: respective parts of the hysteresis loops. Insets: complete hysteresis loops.

Сессия 5.

Стеновые доклады



Анализ моделей упаковки ультрадисперсных частиц кремнезема и ксерогелей на основе жидкого стекла, легированного кобальтом

Н.С. Васильева, А.Д. Фофанов

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия

E-mail: nielik@mail.ru

Построены компьютерные модели, состоящие из сферических ультрадисперсных частиц, образующих ГЦК упаковку для аморфного SiO_2 и α -кварца, ксерогеля на основе жидкого стекла состава $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ без примесей и с добавлением кобальта. Релаксация сформированных кластеров проводилась методом молекулярной динамики. Проанализировано расположение атомов в области ближнего упорядочения на основе рассмотрения картины рассеяния рентгеновских лучей сформированными кластерами на различных этапах молекулярно-динамического эксперимента.

Исследования проведены при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. № П801 от 24 мая 2010 г.

При рентгенодифракционном исследовании ксерогелей на основе натриевого жидкого стекла было обнаружено, что на дифракционной картине от некоторых образцов наблюдается дополнительный диффузный максимум под малыми углами рассеяния. Положение и интенсивность данного пика существенно изменяется в зависимости от условий синтеза, хранения и под влиянием различных добавок-модификаторов [1, 2]. (Рис.1).

Одной из возможных причин появления данного максимума является упорядоченное расположение неоднородностей электронной плотности в материале. Для проверки этого предположения было проведено построение различных кластеров атомов и их релаксация методом молекулярной динамики (МД). Был выполнен для каждого кластера расчет теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей, из которых вычислялись распределения интерференционных функций

$H(S)$ и одномерных парных функций D^R [3,4], фактически характеризующих парную корреляцию во взаимном расположении атомов во всем кластере. Данные кластеры формировались в виде совокупностей сферических (или

почти сферических) частиц по типу плотнейших (ГЦК, ГПУ) упаковок одинаковых частиц (опалоподобные упаковки). Сами частицы варьировались по размеру и по внутренней структуре.

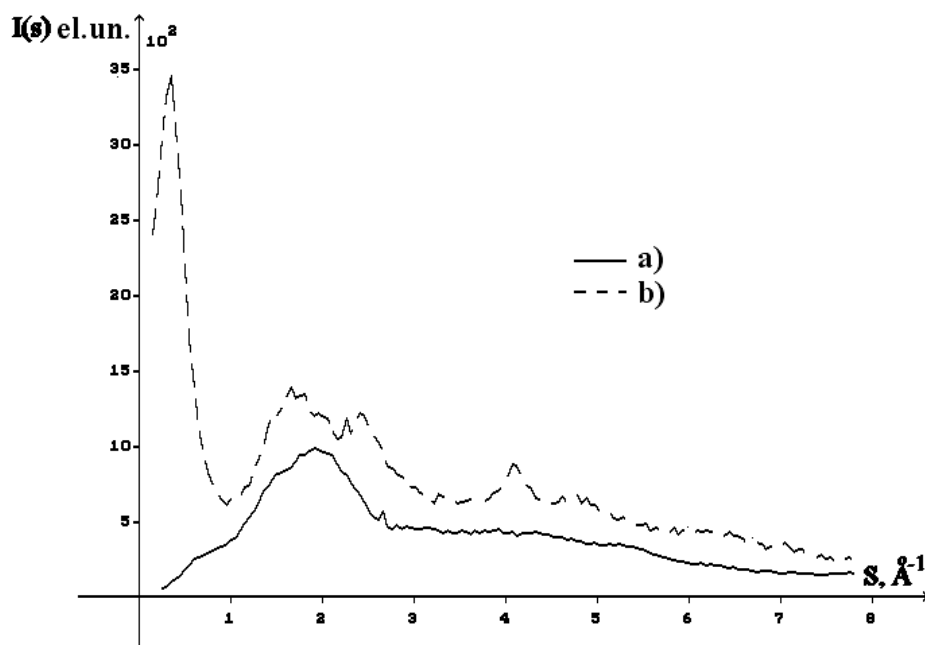


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах): а) образец с интеркалированными в силикатную матрицу ионами кобальта; б) образец ксерогеля, полученного дегидратацией в условиях микроволнового нагрева.

При проведении МД эксперимента для описания межатомных взаимодействий был выбран потенциал в форме Борна-Майера-Хиггинса, коэффициенты в котором взяты из работ [5, 6]. Анализ картин рассеяния, интерференционных функций и парных функций для кластеров в исходном состоянии и в процессе эволюции при релаксации методом МД позволяет установить наиболее вероятную структурную модель кластера.

Для кластеров, сформированных из сферических частиц аморфного и кристаллического (α - SiO_2) кварца установлено, что положение на кривой $H(S)$ дополнительного диффузного максимума соответствует межатомному расстоянию между центрами частиц. В процессе МД эксперимента сферическая форма частиц нарушается, происходит формирование пор неоднородных по форме и по размерам, образованных цепочками кремний-кислородных тетраэдров (по типу цеолитной структуры). На кривой $H(S)$ в результате МД

эксперимента интенсивность дополнительного диффузного максимума уменьшается. Аналогичная ситуация наблюдается и для системы $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$.

Для системы с кобальтом была построена модель, состоящая из сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, окруженных тонким слоем CoO . В результате МД эксперимента наблюдаемый малоугловой пик на $H(S)$ сохранился. Можно предположить, что ионы кобальта, внедряясь в структуру, соединяются с двумя свободными атомами кислорода, находящимися в вершинах соседних кремний-кислородных тетраэдров и, тем самым, дополнительно фиксируют их положение друг относительно друга (Рис.2).

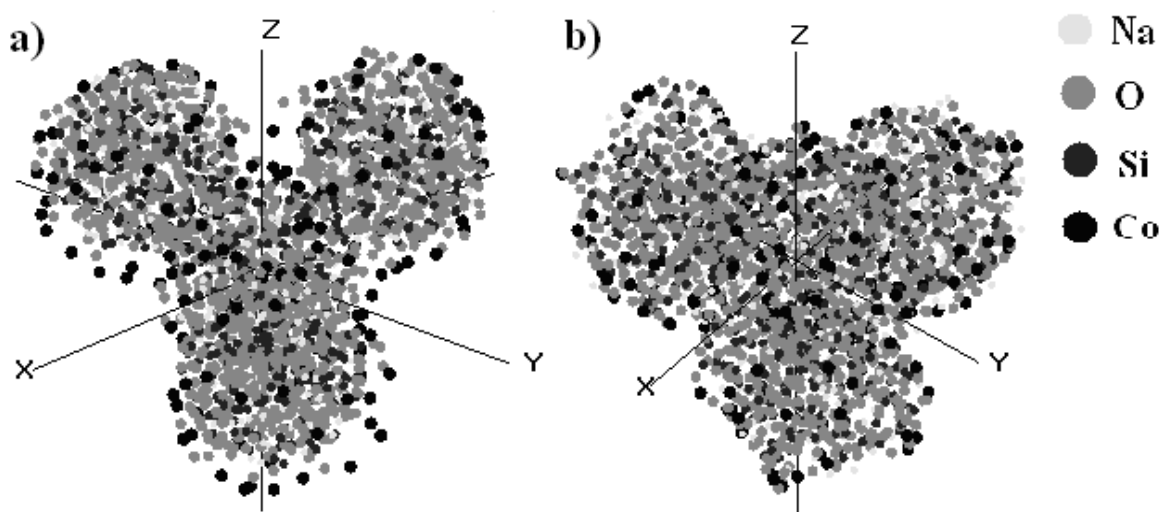


Рис. 2. Атомные конфигурации исходного (а) кластера из сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, окруженных тонким слоем CoO и после 500000 шагов МД эксперимента (б).

Список литературы

- [1] Н.С.Васильева, Л.А.Алешина, А.Д. Фофанов, Е.Ф. Кудина Материалы. Технологии, Инструменты Т.16, №4 (2011) С.89-94.
- [2] Н.С.Васильева, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Е.Ф. Кудина Сборник тезисов ФКС-2012, Санкт-Петербург, 12-17 марта 2012 г., (2012) С. 66
- [3] Л.А. Алешина, А.Д.Фофанов. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск. (1987). 88 с.
- [4] А.Д.Фофанов. Структура и ближний порядок в кислород – и углерод – содержащих системах с особыми свойствами. Автореферат дисс. На соиск. Степени д.ф.-м.н. МГУ. (1998) 32 с.
- [5] В.С.Урусов, Л.С. Дубровинский ЭВМ-моделирование структуры и свойств материалов. Изд-во МГУ, М. (1989). 200 с.
- [6] М.Matsui, Т.Matsumoto. Acta Cryst. V.**A38** (1982). P.513

Динамическая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах: приближение одномерной пространственно периодической среды

К.О. Романенко^{}, А.В. Селькин^{*,**}*

^{*} Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{**} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: konstantin.romanenko@student.spbu.ru

В модели одномерной пространственно периодической среды с синусоидальным профилем диэлектрической проницаемости рассчитаны спектры брэгговского отражения света от опалоподобной фотонно-кристаллической пленки. Установлено, что аналитическая теория динамической дифракции корректно описывает результаты численного моделирования независимо от толщины пленки.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Санкт-Петербургского государственного университета (НИР № 11.37.23.2011).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 78.40-q, 42.79.Fm

Продемонстрированная в серии работ [1-4] возможность практического использования динамической теории дифракции (ДТД) света для описания сложных оптических явлений, наблюдаемых при изучении фотонных кристаллов (ФК), показывает, что в этой теории заложен мощный инструмент для развития представлений о физике взаимодействия электромагнитного поля со сложными ФК системами. Основным преимуществом ДТД является то, что она основана на ясных физических допущениях и фактически не выходит за рамки простых аналитических расчетов. В этом заключается принципиальное отличие ДТД от разнообразных подходов (см., например, [5]) к численному решению дифракционных задач, использующих методы полного электродинамического расчета, которые, по существу, представляют собой форму численного эксперимента и поэтому не дают удовлетворительных ответов на вопросы о механизмах формирования спектров.

В настоящей работе (в развитие ранее полученных теоретических и экспериментальных результатов [1-4]) обсуждается модель опалоподобного ФК с одномерной периодичностью эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(z)$. Такая модель хорошо подходит для описания экспериментальных

данных по брэгговскому отражению света [3,6] за исключением специфических эффектов многоволновой дифракции света, обусловленных трехмерной структурой кристалла.

Зависимость $\varepsilon_s(z)$ получается в результате усреднения трехмерно периодической диэлектрической функции опалоподобного ФК по направлениям, лежащим в плоскости (111):

$$\varepsilon_s(z) = \varepsilon_a f_s(z) + \varepsilon_b (1 - f_s(z)), \quad (1)$$

где ε_a и ε_b – диэлектрические постоянные сферообразных частиц, из которых собран ФК, и межчастичного пространства (пор), соответственно, а $f_s(z)$ – одномерная эффективная функция заполнения ФК материалом частиц.

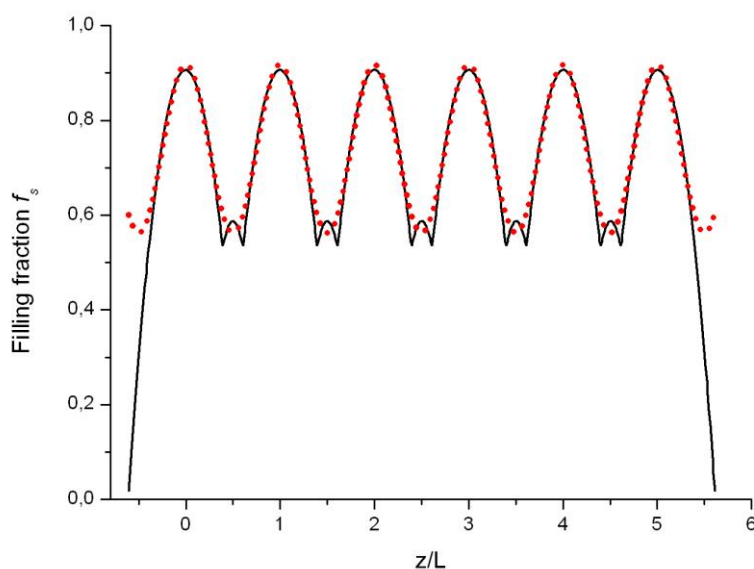


Рис. 1. Эффективная функция заполнения $f_s(z) = f_s(z + L)$ идеальной опалоподобной ФК пленки (состоящей из 6 монослоев) с периодом L вдоль направления [111] (сплошная кривая). Пунктирной кривой показана 1-ая урье-гармоника функции $f_s(z)$, фигурируемая в модели динамической дифракции света.

На рис.1 показан универсальный профиль $f_s(z)$ идеального (без учета межчастичного спекания [3]) опалоподобного ФК с плотной упаковкой шаров. Функция заполнения $f_s(z)$ (сплошная кривая) сопоставляется с ее 1-ой урье-гармоникой (пунктирная кривая), которая фигурирует в расчетах оптических

спектров отражения и пропускания, выполняемых в рамках ДТД. Мы видим, что гармоническая аппроксимация функции заполнения в случае опалов является хорошим приближением, что обосновывает возможность практического использования ДТД для интерпретации экспериментальных оптических спектров.

Поскольку ДТД строится с учётом пространственной периодичности среды, то возникает вопрос о пределах применимости такой теории в условиях, когда толщина ФК пластинки становится порядка или меньше периода L функции $f_s(z)$. Ответ на поставленный вопрос получен нами путём сравнения спектров отражения, рассчитанных в рамках ДТД, со спектрами, полученными с использованием прямого численного моделирования, основанного на методе матрицы переноса: ДТД согласуется с численным моделированием при любом количестве периодов структуры в спектральном диапазоне вблизи нижней по энергии стоп-зоны.

Список литературы

- [1] A.V. Sel'kin. Proc. Of 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg (2004). P. 111.
- [2] А.В. Селькин, А.Ю. Билибин, А.Ю. Меньшикова, Ю.А. Пашков, Н.Н. Шевченко, А.Г. Баженова. Изв. РАН, сер. Физ. **69**, 1111 (2005).
- [3] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. ФТТ **49**, 2010 (2007).
- [4] V.G. Fedotov, A.V. Sel'kin, T.A. Ukleev, A.Yu. Men'shikova, N.N. Shevchenko. Phys. Status Solidi B **248**, 2175 (2011).
- [5] I.A. Sukhoivanov, I.V. Guryev. Photonic Crystals: Physics and Practical Modeling. Springer Series in Optical Science 152. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2009). Pp. 242.
- [6] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. Phys. Rev. B **72**, 205115 (2005).

Получение коллоидных пленок различной степени структурной упорядоченности из монодисперсных сферических частиц SiO₂

*Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев,
Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: edan@mail.ru

Исследован процесс коагуляции суспензий монодисперсных сферических частиц SiO₂ под влиянием коагулирующих добавок (C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br, NH₄Cl, HCl, детонационный наноалмаз). Выращены пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол методами седиментации и вертикального осаждения. Измерены спектры отражения и пропускания, проведен структурный анализ полученных пленок и рассчитаны значения корреляционных длин. Продemonстрирована возможность контролируемого изменения степени структурного упорядочения коллоидных пленок введением заданного коагулянта определенной концентрации в исходную суспензию.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00865) и программой фундаментальных исследований ОФН РАН.

PACS: 81.16.Dn, 82.70.Dd, 61.46.Df

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к неупорядоченным системам, состоящим из монодисперсных сферических частиц (МСЧ) и не имеющим позиционного порядка, - фотонным стеклам (ФС). На основе ФС могут быть созданы безрезонаторные микролазеры (random lasers) [1]. До настоящего времени трехмерные фотонные кристаллы (ФК), содержащие заданное количество дефектов (вакансий) [2], и ФС [3] были получены только на основе полимерных МСЧ. В данной работе показана возможность контролируемого изменения структурной упорядоченности пленок, состоящих из химически и термически стойких МСЧ кремнезема (МСЧК), путем контролируемого варьирования агрегативной устойчивости ростовой суспензии и исследованы оптические свойства синтезированных пленок.

Изучен процесс коагуляции суспензий МСЧК при изменении состава дисперсионной среды, а также при введении другой дисперсной фазы. Определены значения концентраций для четырех добавляемых коагулянтов

(HCl, цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), NH_4Cl , детонационный наноалмаз (ДНА)), вызывающих быструю (в течение 10 минут после добавления) коагуляцию МСЧК.

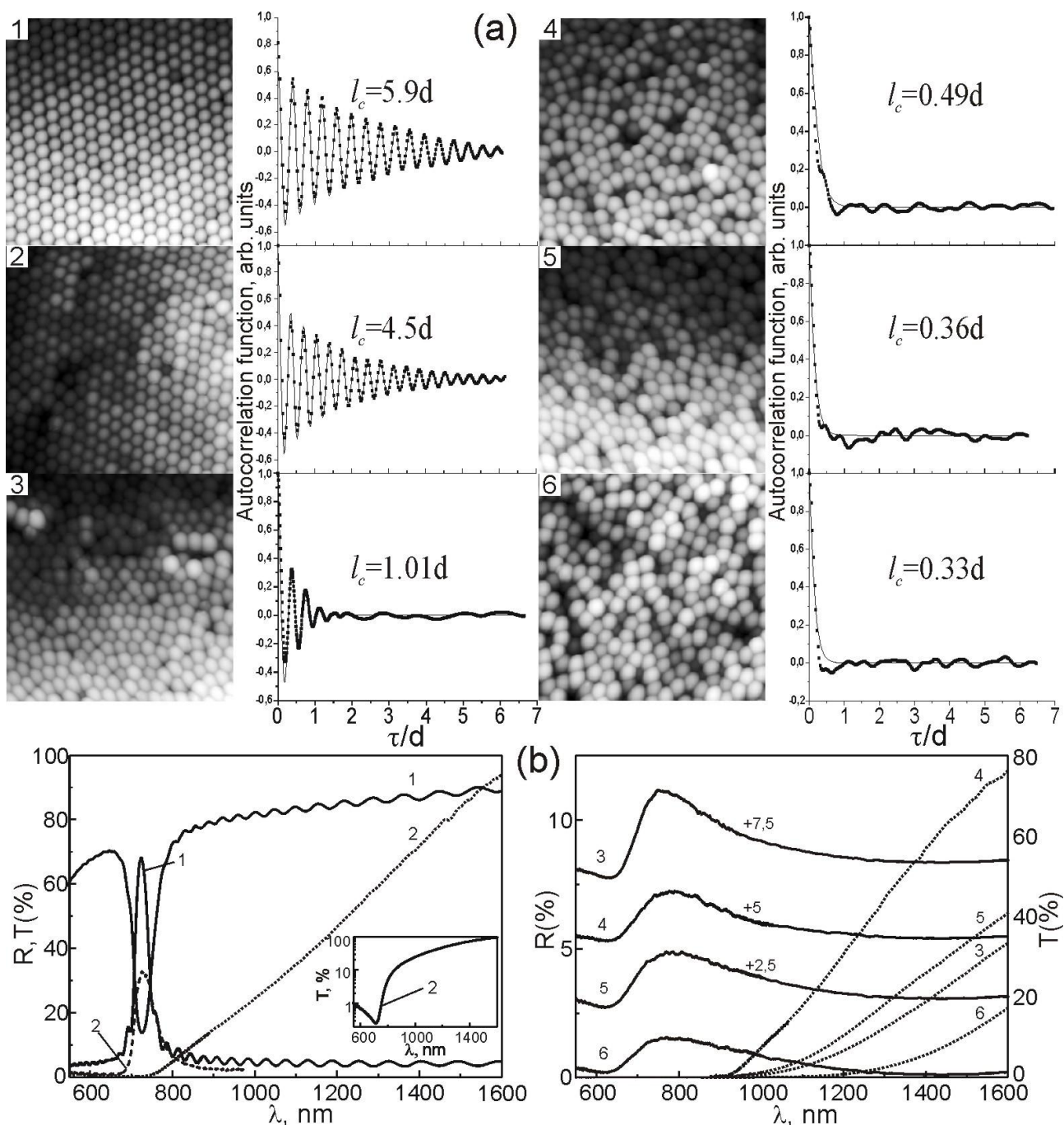


Рис.1. (а) АСМ изображения поверхности пленок и графики соответствующих автокорреляционных функций, (б) спектры отражения и пропускания коллоидных пленок. 1 – вертикальное осаждение без коагуляции МСЧК, 2-6 – седиментация с добавлением: 2 – HCl (без коагуляции), 3 – ДНА (без коагуляции), 4 – NH_4Cl (с коагуляцией), 5 – HCl (с коагуляцией), 6 – ЦТАБ (с коагуляцией).

Выращены образцы коллоидных пленок из суспензии МСЧК диаметром $d=380\pm10$ nm. Типичные толщины пленок, полученных методами вертикального осаждения и седиментации, составили ~ 12 μm и 150-250 μm , соответственно.

На рис. 1a представлены АСМ изображения полученных пленок, а также графики соответствующих автокорреляционных функций $F(\tau)$. Для определения степени упорядоченности пленок рассчитаны значения корреляционных длин (l_c) для каждого образца. Расчетные значения варьируются в диапазоне $0.33d$ - $5.9d$.

На рис. 1b представлены спектры отражения и пропускания пленок ФК и ФС (на вставке представлен спектр пропускания образца №2 в логарифмическом масштабе). Наиболее упорядоченный образец №1 обладает наилучшими фотонно-кристаллическими свойствами (максимальная интенсивность брэгговских линий в спектрах отражения и пропускания). По мере уменьшения степени упорядоченности пленок наблюдается уменьшение интенсивности брэгговских линий и их уширение. Также резко падает пропускание пленок вследствие многократного рассеяния света. Результаты оптических исследований демонстрируют возможность контролируемого постепенного перехода от ФК структуры к структуре ФС.

Таким образом, показана возможность плавного изменения структурной упорядоченности и получения полностью разупорядоченных пленок (фотонных стекол) посредством контролируемого изменения агрегативной устойчивости исходных суспензий монодисперсных сферических частиц кремнезема. Полученные коллоидные пленки могут представлять интерес для фотоники, лазерной техники и медицины.

Список литературы

- [1] D.S. Wiersma. Nature Physics **4**, 359 (2008).
- [2] P.D. García, R. Sapienza, L.S. Froufe-Pérez, C. López. Phys. Rev. B **79**, 241109® (2009).
- [3] P.D. García, R. Sapienza, C. López. Adv. Mater. **22**, 12 (2010).

Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и композитов на основе данных частиц в фоторезисте

Н.Ю. Верещагина, А.В. Кнотько, С.О. Климонский**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Россия

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

E-mail: nvereschagina@muctr.ru

Многоступенчатым методом Штобера получены коллоидные частицы диоксида кремния диаметром 200-400 нм со стандартным отклонением порядка 4 %. Изготовлены композиты из указанных частиц, упорядоченных в фоторезисте.

PACS: 81.16.Be, 81.16-c, 62.23.Pq, 62.23.St, 83.80.Hj

Узкодисперсные частицы диоксида кремния субмикронных и нанометровых размеров могут быть получены с использованием одностадийного метода Штобера [1], многоступенчатого варианта данного метода [2, 3], метода гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии аминокислот [4, 5] и комбинированного подхода [6]. Для целей получения фотонных кристаллов опалового типа, рассчитанных на видимую область спектра, обычно требуются частицы диаметром 200-300 нм. Однако метод [4, 5] не позволяет получать частицы диаметром свыше 100 нм, а недостатками комбинированного метода являются большая длительность и сложность процесса. В этой связи нами были изучены возможности многоступенчатого метода Штобера.

Был выбран простейший вариант многоступенчатого синтеза при комнатной температуре (22 °С). На первом этапе методом Штобера производился синтез зародышей диаметром 50-70 нм, после чего они дорастивались до требуемых размеров путем последовательного добавления новых порций ТЭОС. Основное внимание было уделено вопросу размера порций ТЭОС на первом и последующих этапах, поскольку, в соответствии с

[2, 6], низкая концентрация зародышей, получаемых на первом этапе, и превышение критической концентрации ТЭОС на последующих этапах приводили к зарождению вторичных частиц. Были найдены условия, при которых воспроизводимо получались коллоидные частицы диаметром от 200 до 500 нм со стандартным отклонением порядка 4 % (Рис. 1).

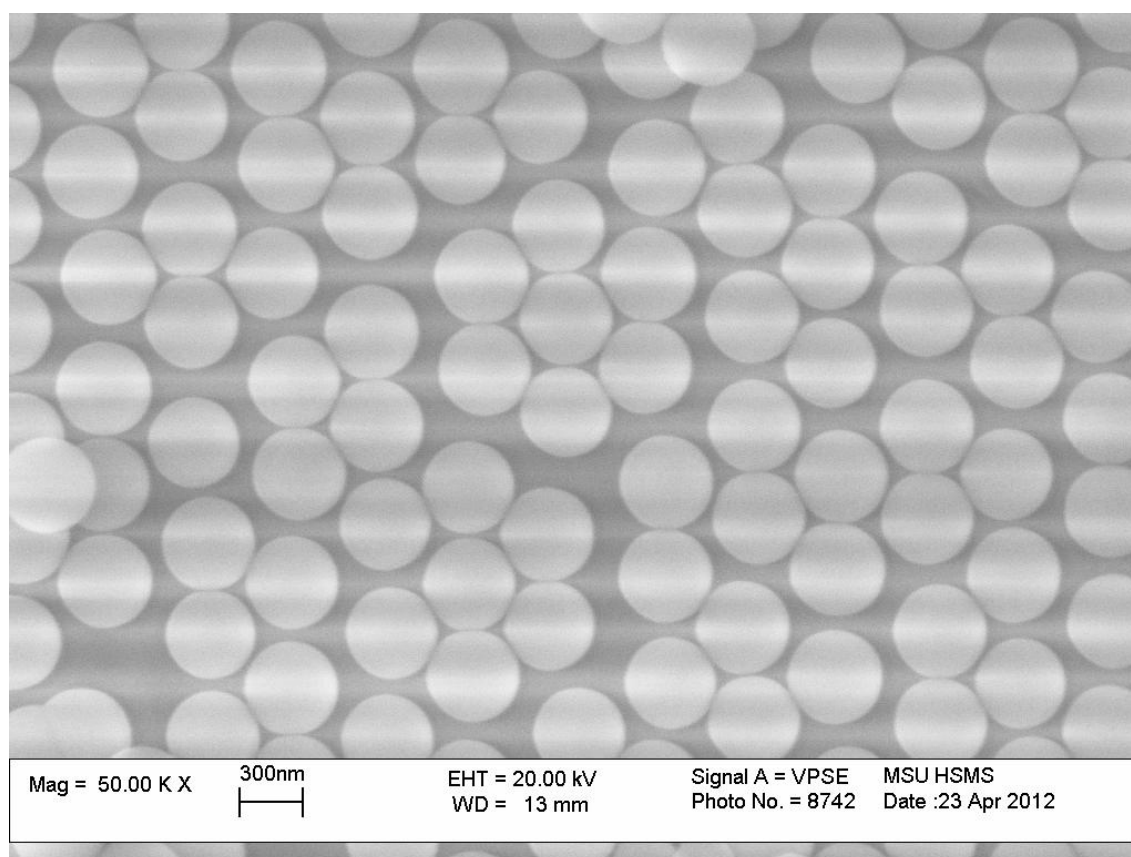


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц SiO_2 диаметром 440 нм.

Полученные частицы были использованы для изготовления композитов типа опал-фоторезист. Самопроизвольное упорядочение частиц SiO_2 происходило в жидкой среде фоточувствительной смолы ЕТРТА, после чего осуществлялась фотополимеризация последней. Данные композиты обладают ярко выраженными фотоннокристаллическими свойствами и перспективны для целей создания селективных отражательных элементов и лазерных генераторов [7, 8].

Список литературы

- [1] W.Stöber, A.Fink, E.Bohn. J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [2] G.H.Bogush, Tracy M.A., Zukoski C.F. J. Non-Cryst. Solids **104**, 95 (1988).
- [3] И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, А.А. Прибылов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, И.А. Карпов, Г.А. Емельченко. Коллоидный журнал **68**, 25 (2006).
- [4] T.Yokoi, Y.Sakomoto, O.Teresaki, Y.Kubota, T.Okubo, T.Tatsumi. J. Am. Chem. Soc. **128**, 13664 (2006).
- [5] K.D.Hartlen, A.P.T.Athanasopoulos, V.Kitaev. Langmuir **24**, 1714 (2008).
- [6] В.М. Масалов, Н.С. Сухьинина, Г.А. Емельченко. ФТТ **53**, 1072 (2011).
- [7] S.-H. Kim, Se-H. Kim, W.C.Jeong, and S.-M. Yang. Chem. Mater. **21**, 4993 (2009).
- [8] S.-H. Kim, H.S.Park, J.H.Choi, J.W.Shim, and S.-M. Yang. Adv. Mater. **22**, 946 (2010).

Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов

Н.А. Мартынова, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: natalia.nn21@gmail.com

В данной работе рассматриваются 2 типа магнитоплазмонных фотонных кристаллов: Ni/Au и Au/Ni инвертированные опалы. Ni/Au структуры получали путем электрокристаллизации Au на поверхности никелевых инвертированных опалов из коммерчески доступного цитратного электролита золочения. Для получения Au/Ni структур проводилась оптимизация условий формирования Au инвертированных опалов. Однородные по толщине образцы получали из электролита состава 0.005 M NaAuCl_4 , 0.7 M HClO_4 , 3.5 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при $E_d = 0,5$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (грант № 14.740.11.0256) и РФФИ (гранты № 10-03-01014-а и № 11-03-12121-офи-м-2011).

PACS: 78.20.Ls, 42.70.-a.

Фотонные кристаллы, позволяющие управлять оптическим излучением, представляют большой интерес для современной оптики. Распространенными примерами таких структур являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из плотноупакованных сферических частиц, и инвертированные опалы, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов с последующим удалением матрицы. Следует отметить, что особое внимание исследователей привлекают магнитные металлические инвертированные опалы как основной элемент фильтров и сверхбыстрых оптических переключателей, основанных на магнитооптическом эффекте Керра. В таких структурах происходит усиление эффекта Керра по сравнению с неструктурированными материалами за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов [1]. Однако в магнитных металлах, из-за высокого поглощения ими оптического излучения, возникающие плазмоны быстро затухают. Поэтому актуальной задачей является изучение магнитооптических свойств магнитоплазмонных структур, обладающих периодичностью и состоящих как из благородного металла, в

котором хорошо возбуждаются плазмоны (Au), так и из магнитного материала (Ni).

Целью настоящей работы является оптимизация условий электрохимического формирования металлических (Ni/Au и Au/Ni) инвертированных опалов и исследование их магнитооптических свойств. На первом этапе работы были получены малодефектные коллоидные кристаллы методом вертикального осаждения монодисперсных полистирольных частиц при приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложке. Пленки КК использовали в качестве матриц для электрохимического формирования металлических инвертированных опалов. Получение Ni/Au структур проводили путем электрокристаллизации Au на поверхности никелевых инвертированных опалов из коммерчески доступного цитратного электролита золочения марки 04-3Г с концентрацией металла 10 мг/л. По данным РЭМ благородный металл равномерно покрывает поверхность никелевой структуры. Следует отметить, что электрохимическое осаждение золота в пустотах коллоидных кристаллов из данного электролита приводило к отслаиванию полистирольного темплата. Поэтому для получения Au и Au/Ni структур был предложен альтернативный электролит золочения следующего состава: 0,005 М NaAuCl_4 , 0,1 М HClO_4 , 3,5 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В этом случае золото полностью заполняло пустоты коллоидного кристалла, однако полученные пленки характеризовались неоднородностью по толщине. Равномерность толщины золотых инвертированных опалов удалось достичь путем увеличения концентрации хлорной кислоты в электролите до 0,7 М при потенциалах осаждения Au в интервале 0,5 ÷ 0,8 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения.

Список литературы

[1] A.A. Grunin, A.G. Zhdanov et al. Appl. Phys. Lett. **97**, 261908 (2010).

Рентгеновская дифракция в режиме скользящей геометрии как метод наблюдения in-situ роста пленок коллоидных кристаллов

А.В. Чумакова, А.А. Воробьев, С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева*,
Н.А. Саполетова**, К.С. Напольский***

Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: chumakova@lns.pnpi.spb.ru

Показана возможность использования рентгеновской дифракции в режиме скользящей геометрии для изучения процессов роста опалоподобных кристаллов из коллоидного раствора в in-situ экспериментах. Установлено, что в области динамического мениска монодисперсные сферические частицы концентрируются под действием капиллярных сил. На границе раздела фаз воздух – жидкость – твердое тело происходит упорядочение частиц, а в процессе высыхания (в области над мениском) формируется кристаллическая структура. Анализ наблюдаемых брэгговских рефлексов и форм фактора сферической частицы указывает на то, что полученные опалоподобные пленки состоят из сфер диаметром 200 ± 10 нм, формирующих плотноупакованные гексагональные слои, расположенные параллельно поверхности подложки. Характерная корреляционная длина вдоль нормали к подложке составляет 550 ± 50 нм. Данные рентгеновской дифракции подтверждаются изображениями поверхности кристалла, полученными сканирующей электронной микроскопией.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00634-а).

PACS: 64.70.pv, 61.05.cf, 61.05.cm

1. Введение

Искусственные опалы (ИО) состоят из субмикронных монодисперсных сферических частиц, которые упорядочиваются преимущественно в гранецентрированную кубическую структуру [1-3]. Основной проблемой в изготовлении пленок ИО являются дефекты, формируемые на каждом этапе синтеза, которые приводят к ухудшению оптических свойств материала [4].

В настоящее время, основным методом изготовления высоко-качественных пленок ИО, размером до нескольких квадратных сантиметров, является вертикальное осаждения из коллоидного раствора. При вертикальном

осаждении мениск движется вдоль вертикально фиксированной подложки, которая определяет направление роста ИО.

Процессы роста опалоподобных пленок были изучены экспериментально и теоретически многими группами [5-11]. Однако, механизм, описывающий образование пленки трехмерного коллоидного кристаллов пока не представлен. В данной работе было проведено исследование образования ИО пленки в области подвижного мениска методом рентгеновской дифракции в режиме скользящей геометрии в in-situ экспериментах с целью установления области образования кристаллической структуры.

2. Методы исследования

Эксперименты по рентгеновской дифракции в режиме скользящей геометрии были проведены на установке ID10B (TRIKA II) Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Использовали горизонтальный монохроматический пучок с длиной волны $\lambda = 0,5675 \text{ \AA}$ (энергией $E = 22 \text{ keV}$) и размером $20 \times 50 \text{ \mu m}^2$. Пленку осаждали на монокристаллическую кремневую подложку из коллоидного раствора монодисперсных полиметилметакрилатных (PMMA) частиц с диаметром $\sim 200 \text{ нм}$. Угол падающего пучка был фиксирован и составил 0.05° град, таким образом, площадь освещенной поверхности составила $15 \times 0,02 \text{ мм}^2$. Дифракционные картины регистрировались на двумерном детекторе Maxipix с размером пикселя $55 \text{ \mu m}$. Температура коллоидного раствора поддерживалась на уровне $(50^\circ \pm 2^\circ)$. Сканирование проводилось непрерывно вдоль вертикальной оси подложки с шагом $50 \text{ \mu mm}$.

Полученные образцы были исследованы в дальнейшем на полевом эмиссионно-электронном сканирующем микроскопе Supra 50 VP instrument (LEO).

3. Результаты

На Рис.1(a-c) представлены картины рассеяния, соответствующие различным позициям рентгеновского пучка по отношению к тройной границе раздела. Когда пучок проходит через суспензию, вдали от мениска (Рис.1a), то

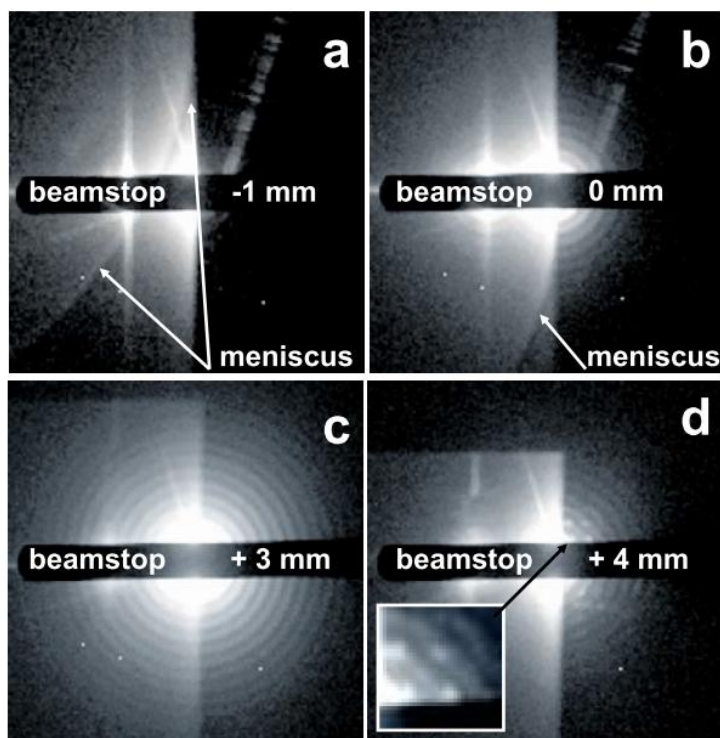


Рис.1 Дифракционные картины полученные в результате сканирования поверхности подложки в вертикальном направлении. Числа показывают положение падающего пучка относительно края мениска: (a) под мениском; (b) на краю мениска; (c) и (d) выше мениска.

рассеяния не наблюдается, что связано с низкой концентрацией частиц, и небольшим контрастом между частицами РММА и водой. Тем не менее, вблизи трехфазной границы раздела (край мениска) на дифрактограмме наблюдаются концентрические кольца, описываемые распределением интенсивности форм-фактора сферической частицы. Выше края мениска, число колец увеличивается (Рис. 1c). Проведенный анализ

интенсивности рассеяния форм-фактора частицы с учетом полидисперсности и функции разрешения самой установки, показал, что размер

частицы составляет 206 нм, что согласуется с данными СЭМ.

Дифракционная картина от упорядоченной части образца представлена Рис.1 d. Она состоит из двух вкладов – дифракции от кристаллитов ИО (структурный фактор), а также дифракции отдельных частиц (форм- фактор) – которые друг на друга. Брегговские пики могут быть отнесены к гексагональной структуре. По ширине пиков с учетом функции разрешения,

определена когерентная корреляционная длина в направлении перпендикулярном подложке, которая составила 550 ± 50 нм.

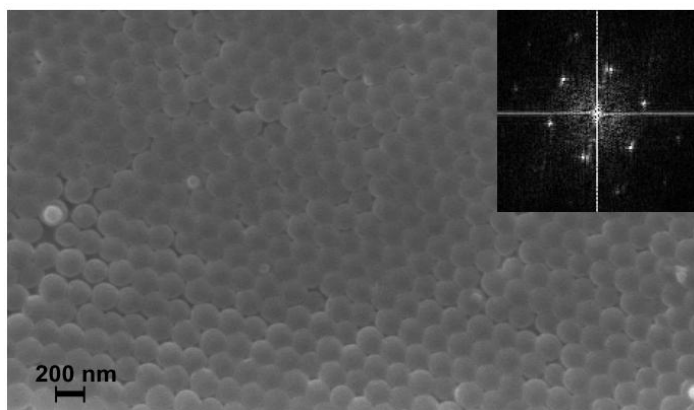


Рис.2 Данные СЭМ полученные после проведения in-situ эксперимента по дифракции в режиме скользящей геометрии. На вставке представлено Фурье – преобразование микрофотографии поверхности образца.

На Рис. 2 представлены данные СЭМ. Видно, что поверхность пленки представляет

плотнупакованный

гексагональный слой

сферических частиц, содержащий точечные и линейные дефекты.

На вставке приведено Фурье-

преобразование

микрофотографии поверхности

образца, двоянные пики свидетельствуют о наличии доменной структуры в этой локальной области.

Е–Заключение

Показано, что рентгеновская дифракция в режиме скользящей геометрии может успешно применяться для исследования процессов роста коллоидных кристаллов субмикронного размера в области динамического мениска. Представленные результаты дают возможность утверждать, что процесс кристаллизации начинается на трехфазной границе раздела, и, возможно, продолжается во время высыхания кристалла, т.е. выше мениска.

Список литературы

- [1] X. Checoury, S. Enoch, C. Lopez, A. Blanco, Appl. Phys. Let., **90(16)**, 61131 (2007).
- [2] J. Hilhorst, V.V. Abramova, A. Sinitskii, N.A. Sapoletova, K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, D.V. Byelov, N.A. Grigoryeva, A.V. Vasilieva, W.G. Bouwman, K. Kvashnina, A. Snigirev, S.V. Grigoriev, A.V. Petukhov, Langmuir, **25**, 10408 (2009).
- [3] A.V. Vasilieva, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, N.A. Sapoletova, K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, A.V. Petukhov, D. Byelov, D. Chernyshov, A.I. Okorokov, W.G. Bouwman, S.V. Grigoriev, J. Physics:Conference Series, **247**, 012029 (2010).
- [4] Zhi-Yuan Li, Zhao-Qing Zhang, Phys. Rev. B, **62**, 1516 (2000)

- [5] Z.Jiang, X. M. Lin, M. Sprung, S. Narayanan, J. Wang, J. Nano Lett, **10(3)**, 799 (2010)
- [6] A.S. Dimitrov, K. Nagayama, Langmuir, **12(5)**, 1303 (1996)
- [7] N.D.Denkov, O.D. Veleev, P.A. Kralchevsky I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Nature, **26**, 361(1993)
- [8] N.D.Denkov, O.D. Veleev, P.A. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Langmuir, **8(12)**, 3183(1992)
- [9] L.L.Meng, H. Wei, A. Nagel, B.J. Wiley, L.E. Scriven, D.J. Norris, J. Nano Lett, **6**, 2249(2006)
- [10] M. Ishii, M. Harada, H. Nakamura, Soft Matter, **3**, 872 (2007)
- [11] Q. Yang, L. Gao, V. Sharma, J. Luo, D. Li, Q.Meng, Langmuir, **24**, 11518 (2008)
- [12] P. Kralchevsky, V. Paunov, I. Ivanov, K. Nagayama, Journal of Colloid and Interface Science, **151(1)**, 79 (1992)

Малоугловая рентгеновская дифракция инвертированных опалоподобных пленок никеля различной толщины

А.В. Чумакова, С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева*,
Н.А. Саполетова**, К.С. Напольский**, А.В.Петухов***, Д. Белов****,
W. Bouwman*****

Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*** Debye Institute, Utrecht University, Utrecht, the Netherlands

**** Delft Technical University, Delft, the Netherlands

E-mail: chumakova@lns.pnpi.spb.ru

Представлены результаты ультра-малоугловой дифракции синхротронного излучения на инвертированных опалоподобных пленках на основе никеля толщиной 26, 17, 8, 4 слоев исходной матрицы. Определены параметры решетки, степень упорядоченности кристалла. Показано, что с увеличением числа слоев мозаичность кристалла уменьшается. Реконструкция обратного пространства инвертированных кристаллов, свидетельствует о наличии нарушений укладки плотноупакованных гексагональных слоев по всем кристаллографическим направлениям семейства [111], а не только расположенного по нормали к подложке.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00634-а).

PACS: 64.70.pv, 61.05.cf, 61.72.Dd, 61.72.Nn

Изменение физических свойств связанное с переходом от двумерной (2D) к трехмерной (3D) структуре, вызывает в последнее время особый интерес. Структурные переходы 2D-3D описаны для кластеров, тонких пленок и коллоидных кристаллов. В данной работе показаны дифракционные особенности переходов от 2D к 3D структуре пленочных опалоподобных кристаллов (ОК).

Пленки инвертированного опалоподобного кристалла на основе никеля были получены методом электроосаждения металла в поры искусственного опала. Методом ультра-малоугловой дифракции синхротронного излучения был получен набор дифракционных картин. Эксперимент проводился в режиме качания образца в диапазоне углов (-70° , 70°) с шагом 1° . С помощью анализа

дифракционных данных с последующей реконструкцией обратного пространства было установлено, что средняя величина постоянной решетки ОК в терминах гранецентрированной кубической структуры (ГЦК) составляет $a_0 = 790 \pm 15$ нм, и совпадает в пределах ошибки для всех исследуемых кристаллов. Определено сосуществование ГЦК двойников с различными последовательностями упаковки слоев в кристалле (*ABCABC...* и *ACBACB...*). Найдено, что мозаичность кристалла в плоскости пленки уменьшается с увеличением числа слоев, что связано с большей мозаичностью нижних слоев матрицы по сравнению с верхними слоями.

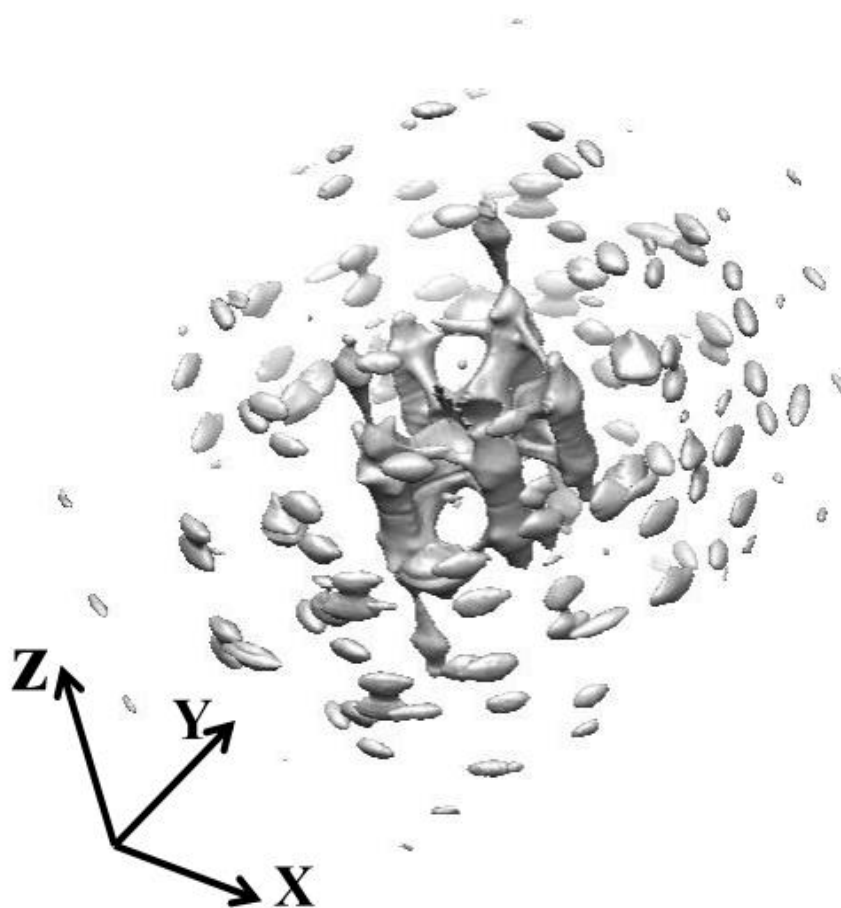


Рис.1 Реконструкция обратного пространства инвертированного опалоподобного кристалла на основе никеля толщиной в 26 слоев исходной матрицы.

Реконструкция обратного пространства инвертированных ОК показала (рис.1), что нарушение последовательности укладки слоев по всем направлениям $[111]$. При этом, доминируют нарушения в направлении совпадающем с нормалью к подложке.

Синтез и исследование инвертированных опалов на основе Ge

К.С. Гордеева, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: _ornella_@mail.ru

В настоящей работе представлено исследование оптимальных условий формирования инвертированных опалов на основе Ge методом электрохимического осаждения, а также подбор подходящего материала подложки, используемой для получения образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (грант № 14.740.11.0256) и РФФИ (гранты № 10-03-01014-а и № 11-03-12121-офи-м-2011).

PACS: 42.70Qs, 82.45Qr

В настоящее время большой интерес ученых вызывают фотонные кристаллы (PhC) – материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры характеризуются наличием фотонных запрещенных зон – спектральных диапазонов, запрещенных для распространения электромагнитного излучения во всех или определенных кристаллографических направлениях. Благодаря этим свойствам PhC применяют в различных оптических устройствах, лазерах и волноводах. Однако наиболее перспективными материалами являются фотонные кристаллы, обладающие в некотором диапазоне энергий полной фотонной запрещенной зоной, когда распространение света в структуре запрещено во всех направлениях.

Полная фотонная запрещенная зона может наблюдаться в материалах с высоким оптическим контрастом, ГЦК структурой, состоящих из частиц несферической формы. Все эти условия сочетаются в инвертированных опалах на основе Ge, являющегося прозрачным в ИК-области и обладающего высокой диэлектрической проницаемостью (~16). Инвертированную структуру

получают путем заполнения пустот в коллоидном кристалле (СС) требуемым веществом с последующим удалением темплат.

Таким образом, целью данной работы является получение инвертированных опалов на основе Ge методом электрохимического осаждения и исследование их оптических свойств. Для достижения этой цели необходимо, чтобы используемая для получения коллоидных кристаллов подложка обладала высокой проводимостью и была прозрачной в ИК области спектра. К сожалению, очень сложно подобрать материал, который бы обладал одновременно двумя этими качествами. Поэтому значительная часть этой работы посвящена подбору и тестированию подложки, а также оптимизации условий синтеза СС.

Для получения СС использовали моодисперсные микросферы на основе полистирола диаметром 555 ± 35 nm, которые были получены методом безэмульгаторной полимеризации стирола в присутствии персульфата аммония в качестве инициатора. Результаты исследований методом электрофореза показали, что поверхность микросфер заряжена отрицательно ($\zeta = -36.1 \pm 4.3$ mV), а суспензия является стабильной.

Перед формированием СС поверхность монокристаллической Si (100) подложки очищали в несколько стадий. На первом этапе проводили очистку поверхности подложки от органической фазы. Для этого пластинку выдерживали в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:1$ при 100°C в течение 10 min. Для удаления оксидного слоя ее поверхность травили в концентрированном растворе HF в течение 20 min при комнатной температуре. Полученные кремниевые пластинки прозрачны в ИК области (пропускание $T > 50\%$ в диапазоне $\lambda = 1000\text{--}3000$ nm), но они характеризуются высоким поверхностным электрическим сопротивлением ($R \sim 1 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Для понижения сопротивления пластинок на их поверхность наносили тонкий слой Cr (5 nm), при этом сопротивление образца понижается на несколько порядков (до $1 \text{ k}\Omega/\text{cm}$), а пропускная способность в ИК диапазоне снижается незначительно ($T > 40\%$). Таким образом, в качестве подложки в данной работе было решено

использовать кремниевую пластину, на которую напыляли слой Cr толщиной 5 nm.

СС получали методом вертикального осаждения полистирольных микросфер (PS) из их водных суспензий (концентрация 0.15 – 0.3 об. %) на поверхность Cr/Si подложек, с приложением внешнего электрического поля (0.3 – 0.7 V/cm) при 45 °C в течение 36 часов. Оказалось, что при использовании суспензии микросфер с концентрацией 0.15 об. % при $E = 0.6$ V/cm на катоде получают образцы с высоким качеством структуры.

Получение инвертированных опалов на основе германия проводили при постоянном потенциале -1,8 V в течение 4 часов в трехэлектродной электрохимической тefлоновой ячейке, где в качестве рабочего электрода использовали СС на Cr/Si пластинке, электрода сравнения – серебряную проволоку, а вспомогательного электрода – платиновое кольцо. Ячейку продували непрерывно в процессе синтеза аргоном. В качестве электролита использовали смесь ионной жидкости EMIM или EMIBF₄ ($V = 5$ ml) и GeCl₄ ($V = 0.1$ ml). При использовании первого электролита плотность тока осаждения Ge была очень низкой (10^{-6} A/cm²), что объясняется высокой вязкостью ионной жидкости EMIM. Плотность тока из электролита с использованием EMIBF₄ была на несколько порядков выше, однако, инвертированные опалы формировались лишь на небольших участках подложки. Следовательно, в дальнейшем планируется варьировать условия осаждения Ge (потенциал, состав электролита) для определения оптимальных параметров.

Авторский указатель

Bouwman, G.W.	147, 187
Kostylev, M.P.	157
Lukashin, A.V.	157
Menzel, D.	157
Roussigné, Y.	157
Stashkevich, A.A.	157
Арефьев, М.И.	27, 69
Белов, Д.А. (Byelov, D.)	65, 147, 187
Васильева, Н.С.	163
Вениаминов, А.В.	15
Верещагина, Н.Ю.	175
Воробьев, А.А.	181
Воронина, К.В.	27, 69
Голубев, В.Г.	43, 65, 95, 131, 141, 171
Гордеева, К.С.	191
Григорьев, С. В.	27, 65, 69, 147, 157, 181, 187
Григорьева, Н. А.	27, 65, 69, 147, 157, 181, 187
Грудинкин, С.А. ,	43, 141
Грунин, А.А.	85
Дмитриенко, В.Е.	135
Долганов, В.К.	135
Долганов, П.В.	135
Евсеева, Т.Г.	15, 39
Елисеев, Андрей А.	57, 85, 157, 179, 191
Елисеев, Артем А.	57
Емельченко, Г. А.	49
Еуров, Д.А.	171
Захаров, В.В.	15
Ивичева, С.Н.	33
Каплянский, А.А.	75
Каргин, Ю.Ф.	33
Климонский, С.О.	175
Кнотько, А.В.	175
Конов, В.И.	43
Копица, Г.П.	27
Ксёэнз, Г.С.	135
Кудрявцева, А.Д.	125
Курдюков, Д.А.	43, 65, 95, 131, 141, 171
Лимонов, М.Ф.	65, 69, 75, 101, 105

Мартынова, Н.А.	179
Масалов, В.М.	21
Медведев, А.В.	141
Мелех, Б.Т.	131
Меньшикова, А. Ю.	15, 39, 109, 121
Мистонов, А.А.	27, 65, 69, 147, 157, 181, 187
Напольский, К.С.	57, 85, 157, 179, 181, 187, 191
Панкова, Г.А.	15
Певцов, А.Б.	131
Петухов, А.В.	65, 187
Ральченко, В.Г.	43
Романенко, К.О.	167
Романов, С.Г.	79
Рыбин, М.В.	65, 89, 101, 105
Самусев, А.К.	65, 69, 95, 101
Самусев, К.Б.	65, 95, 101
Саполетова, Н.А.	57, 85, 157, 179, 181, 187, 191
Селькин, А.В.	15, 109, 115, 121, 167
Синев, И.С.	65, 95, 101
Снигирев, А.	61
Снигирева, И.	61
Совык, Д.Н.	43
Трофимова, Е.Ю.	65, 95, 131, 141, 171
Уклеев, Т. А.	15, 109, 121
Федотов, В.Г.	115
Федянин, А.А.	85
Фофанов, А.Д.	163
Хомич, А.А.	43
Чернега, Н.В.	125
Чумакова, А.В.	147, 181, 187
Шабсельс, Б.М.	15
Шаронова, Л.В.	171
Швидченко, А.В.	171
Шевалдышева, Д.И.	15, 39
Шевченко, Н. Н.	15, 39, 109, 121
Шишкин, И.И.	105
Яковлев, С.А.	131, 141, 171

Содержание

Организаторы	3
Цель	3
Место проведения	3
Спонсоры	3
Программный комитет	4
Организационный комитет	4
Программа конференции	5
Вместо введения	11
СЕССИЯ 1. СИНТЕЗ ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	13
<u>А.Ю. Меньшикова</u> , Н.Н. Шевченко, Т.Г. Евсеева, Г.А. Панкова, Б.М. Шабсельс, Д.И. Шевалдышева, А.В. Вениаминов, В.В. Захаров, Т.А. Уклеев, А.В. Селькин «Синтез опалоподобных структур на основе монодисперсных люминофорсодержащих полимерных частиц»	15
<u>В.М. Масалов</u> «Кинетика синтеза, механизм формирования и внутренняя структура коллоидных частиц диоксида кремния»	21
<u>К.В. Воронина</u> , Н.А. Григорьева, М.В. Арефьев, А.А. Мистонов, Г.П. Копица, Григорьев С.В. «Определение внутренней структуры коллоидных частиц диоксида кремния методом малоуглового рассеяния»	27
<u>С.Н. Ивичева</u> , Ю.Ф. Каргин «Наночастицы металлов подгруппы железа в 3D-композитах на основе опаловых матриц»	33
<u>Н.Н. Шевченко</u> , Д.И. Шевалдышева, Т.Г. Евсеева, А.Ю. Меньшикова «Синтез трехмерно-упорядоченных структур на основе наночастиц-модификаторов и полимерных субмикронных частиц»	39

<u>Д.Н. СОВЫК</u> , В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, В.Г. Голубев, А.А. Хомич, В.И. Конов «Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала»	43
СЕССИЯ 2. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРЯМЫХ И ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	47
<u>Г. А. Емельченко</u> «Периодические углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала»	49
<u>Андрей А. Елисеев</u> , К.С. Напольский, Н.А. Саполетова, Артем А. Елисеев «Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на структурах с субмикронной периодичностью»	57
<u>И. Снигирева</u> , А. Снигирев «Высокоразрешающий рентгеновский микроскоп для изучения структуры мезоскопических фотонных кристаллов»	61
<u>А.К. Самусев</u> , И.С. Синев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, А.В. Петухов, Д.А. Белов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, М.Ф. Лимонов « Исследование фотонных стоп-зон в двойникованных опалах методом малоугловой рентгеновской дифракции »	65
<u>М.И. Арефьев</u> , А.А. Мистонов, Н. А. Григорьева , К.В.Воронина, А. К. Самусев, М.Ф. Лимонов, С. В. Григорьев «Порядок и беспорядок при синтезе коллоидных кристаллов»	69
СЕССИЯ 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	73
А.А. Каплянский, <u>М.Ф. Лимонов</u> «От фотонных кристаллов к фотонным стеклам и стеклам Леви»	75
<u>С.Г. Романов</u> «Гетерогенные гибридные плазмонно-фотонные кристаллы»	79
<u>А.А. Грунин</u> , Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев, А.А. Федянин «Резонансные плазмонные и магнитооптические эффекты в	85

никелевых инвертированных опалах»

<u>М.В. Рыбин</u> «Резонанс Фано в фотонных кристаллах»	89
<u>К.Б. Самусев, А.К. Самусев, И.С. Синев, В.Г. Голубев,</u> <u>Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков</u> «Дифракция света от опалоподобных фотонных структур»	95
<u>И.С. Синев, А.К. Самусев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф.</u> <u>Лимонов</u> «Переход от режима 2D к режиму 3D дифракции в опаловых пленках»	101
<u>И.И. Шишкин, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов</u> «Многоволновая брэгговская дифракция света на плоскостях семейства {111} синтетических опалов»	105
<u>А.В. Селькин, Т.А. Уклеев, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко</u> «Резонансное диффузное рассеяние света и многоволновая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах»	109
<u>В.Г. Федотов, А.В. Селькин</u> «Формирование спектров отражения и пропускания света фотонными кристаллами с симметрией решётки опала: роль поверхностей и границ раздела»	115
<u>Т. А. Уклеев, А. В. Селькин, А. Ю. Меньшикова, Н. Н. Шевченко</u> «Поляризационное смешивание электромагнитных мод в опалоподобных фотонных кристаллах»	121
<u>Н.В. Чернега, А.Д.Кудрявцева</u> «Нелинейно-оптические свойства синтетических опаловых матриц»	125
<u>С.А. Яковлев, А.Б. Певцов, Б.Т. Мелех, Е.Ю. Трофимова, Д.А.</u> <u>Курдюков, В.Г. Голубев</u> «Управление оптическим откликом пленочных гибридных структур опал/халькогенидный стеклообразный полупроводник»	131
<u>П.В. Долганов, Г.С. Ксёنز, В.К. Долганов, В.Е. Дмитриенко</u> «Жидкокристаллические фотонные кристаллы: оптические свойства и их связь с опалоподобными структурами»	135
СЕССИЯ 4.	139

КОРРЕЛЯЦИЯ ФОТОННЫХ И ДРУГИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВА ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

<u>Е.Ю. Трофимова</u> , С.А. Яковлев, С.А. Грудинкин, А.В. Медведев, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев «Монодисперсные мезопористые сферы кремнезема: синтез, функционализация, применение в биомедицине и получение фотонных кристаллов с иерархической структурой пор»	141
<u>С.В. Григорьев</u> , А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, А.В. Чумакова, D. Byelov, G. Bouwman «Метод малоугловой дифракции синхротронного излучения для исследования опалоподобных структур»	147
<u>А.А. Мистонов</u> , Н.А. Григорьева, D. Menzel, А.В. Чумакова, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, С.В. Григорьев «Процессы перемангничивания в инвертированных опалоподобных структурах на основе никеля и кобальта»	153
<u>А.А. Stashkevich</u> , M.P. Kostylev, Y.Roussigné, N.A.Grigoryeva, А.А. Mistonov, D. Menzel, N.A. Sapoletova, K.S.Napolskii, А.А. Eliseev, A.V. Lukashin, S.V. Grigoriev «Microwave Properties of Ni-based Inverted Ferromagnetic Opals»	157
СЕССИЯ 5. СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	161
<u>Н.С. Васильева</u> , А.Д. Фофанов «Анализ моделей упаковки ультрадисперсных частиц кремнезема и ксерогелей на основе жидкого стекла, легированного кобальтом»	163
<u>К.О. Романенко</u> , А.В. Селькин «Динамическая дифракция света в опалоподобных фотонных кристаллах: приближение одномерной пространственно периодической среды»	167
<u>Д.А. Еуров</u> , Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев «Получение коллоидных пленок различной степени структурной упорядоченности из монодисперсных сферических частиц SiO ₂ »	171
<u>Н.Ю. Верещагина</u> , А.В. Кнотько, С.О. Климонский «Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и композитов на основе данных частиц в фоторезисте»	175

<u>Н.А. Мартынова</u> , Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев «Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов»	179
<u>А.В. Чумакова</u> , А.А. Воробьев, С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский «Рентгеновская дифракция в режиме скользящей геометрии как метод наблюдения in-situ роста пленок коллоидных кристаллов»	181
<u>А.В. Чумакова</u> , С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.В.Петухов, Д. Белов, W. Bouwman «Малоугловая рентгеновская дифракция инвертированных опалоподобных пленок никеля различной толщины»	187
<u>К.С. Гордеева</u> , Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев «Синтез и исследование инвертированных опалов на основе Ge»	191
Авторский указатель	194
Содержание	196