

## Получение фотонно-кристаллических пленок с учетом коагуляции коллоидной системы

*Р.М. Жуков, А.Р. Ибрагимов, Е.В. Панфилова*  
Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-ая Бауманская д.5  
zotaak@mail.ru

*В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса формирования фотонно-кристаллических коллоидных пленок, служащих темплатом для вакуумного осаждения функциональных материалов. На практике существует ряд проблем, связанных с получением коллоидных кристаллов, основными из которых является отсутствие адгезии, сплошности, и регулярности структуры. Для решения этих проблем необходимо учитывать фактор коагуляции дисперсной фазы коллоидной системы. В работе представлены результаты исследования процесса получения коллоидных пленок кремнезема и полистирола с использованием добавок поверхностно активных веществ.*

*Deposition of the photonic crystal films taking into account the colloidal system coagulation. R.M. Zhukov, A.R. Ibragimov, E.V. Panfilova. The paper presents the results of experimental studies of the formation of photonic colloidal films. There exists a number of problems associated with the production of uniform photonic crystal films. The main ones are the lack of adhesion, continuity, layering and regularity of the structure. These problems are solved by varying the modes of the formation of colloidal films. The paper presents the results of optimization of the film formation process.*

### **Введение**

Быстрое развитие нанотехнологий открывает новые возможности для получения фотонных кристаллов. Первые образцы синтезированных фотонно-кристаллических структур, как правило, получали сочетанием процессов вакуумного осаждения материалов и их травления. Более технологичным способом их формирования является вакуумное осаждение материала на поверхность или в пустоты коллоидного кристалла, полученного самосборкой микросферических частиц из коллоидных растворов [1]. Для получения коллоидных кристаллов широко используются методы естественной седиментации и подвижного мениска или вертикального осаждения, реже - центрифугирования, электрофореза и горизонтального осаждения или Ленгмюра-Блоджет [2]. Авторы используют оригинальный метод вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора. Достоинством метода является наличие параметров, которыми можно варьировать для решения актуальной задачи управления процессом формирования пленки для получения высокоупорядоченной структуры. Самосборка частиц основана на процессах самоорганизации в открытой диссипативной системе [3]. Упорядоченность образующихся при этом ансамблей частиц зависит от большого количества факторов. Их исследование и разработка способов управления параметрами формируемых фотонно-кристаллических структур является актуальной задачей нанотехнологий.

При получении коллоидных пленок возникает ряд проблем, связанных с коагуляцией раствора. В настоящей работе исследуется влияние эффекта коагуляции частиц на свойства формируемых пленочных коллоидных кристаллов. Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счёт слипания частиц и образования более крупных агрегатов. Согласно теории устойчивости гидрофобных коллоидов Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (теория ДЛФО), агрегативная устойчивость дисперсных коллоидных систем зависит от величины потенциального барьера отталкивания коллоидных частиц, связанного с наличием у частиц двойного электрического слоя (ДЭС). Энергия отталкивания связана с толщиной и электрокинетическим потенциалом ДЭС, изменить которые можно посредством:

- добавлением электролита;
- увеличением концентрации золя;
- добавлением противоположно заряженного золя;
- изменением температуры;

- механическим воздействием;
- длительным диализом;
- ультрафильтрацией;
- использованием электро- или магнитофореза.

Последний из названных способов является, безусловно, наиболее интересным, поскольку допускает варьирование режимами в процессе получения коллоидного кристалла. Поэтому он активно используется авторами [4]. Кроме того, коллоидный раствор можно перевести из лиофобного в агрегативно устойчивое лиофильное состояние посредством добавления поверхностно активных веществ (ПАВ) и таким образом оптимизировать процесс коагуляции. Адсорбция ПАВ на поверхности микросфер приводит к снижению поверхностной энергии Гиббса и тем самым - к повышению термодинамической устойчивости системы. В данной работе представлены результаты экспериментов, в которых коагуляция микросфер регулировалась посредством добавления ПАВ.

Для получения качественной структуры необходимо подобрать такие значения факторов агрегативной устойчивости коллоидной системы, чтобы формируемая пленка обладала приемлемой адгезией к подложке, а упаковка микросферических частиц была регулярной по всей площади подложки, т.е. частицы были упорядочены в коллоидные фотонные кристаллы.

### **Получение образцов**

При формировании фотонно-кристаллических структур из коллоидных растворов обычно используют микросферы полистирольного монодисперсного латекса (полистирола), полиметилметакрилата (ПММА) и диоксида кремния (кремнезема). Технологически наиболее «удобным» материалом в контексте дальнейшего получения структур, используемых в оптоэлектронных или сенсорных устройствах, является полистирол. Кремнезем является наиболее востребованным, поскольку обладает рядом интересных оптических свойств. Поэтому в данной работе использовались коллоидные пленки кремнезема со средним диаметром частиц 200 нм и полистирола с диаметром 220 нм, осажденные на поверхность ситалловых подложек. В ряде случаев для сравнения использовались также подложки из поликора и кварцевого стекла.

Метод вертикального вытягивания [5] подложки из коллоидного раствора является наиболее технологичным способом ее получения, так как позволяет варьировать скоростью вытягивания и получать бездефектную опаловую матрицу с заданными свойствами. При перемещении подложки в коллоидном растворе возникает поток частиц, направленный в сторону мениска. Именно в нем происходит осаждение частиц. При этом на них действует сила тяжести, компенсируемая капиллярной силой. Таким образом, частицы осаждаются на подложке, формируя гексагонально ориентированные слои. Для некоторых образцов с целью сопоставления результатов в дополнение к методу вертикального вытягивания использовался метод капли.

Полученные пленки были исследованы на сканирующем зондовом микроскопе в атомно-силовом (АСМ) полуконтактном режиме и на оптическом спектрофотометре.

Оптимизация процесса вертикального вытягивания [6] выявила, что наиболее подходящим режимом для формирования коллоидных фотонно-кристаллических пленок полистирола являются скорость вытягивания, равная 0,3 мм/мин, и концентрация раствора, равная 5%. Изображение поверхности полученных пленок представлены на рис. 1.

В результате сопоставления изображений, представленных на рисунках 1а и 1б становится понятно, что несмотря на наличие обширных областей с регулярной плотной упаковкой микросфер на поверхности присутствуют локальные участки с разупорядоченной структурой, которые желательно исключить.

### **Результаты и обсуждение**

Для исключения названных дефектов в коллоидные растворы добавлялись ПАВы – изопропиловый  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  и поливиниловый  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$  спирты, а также диметилсульфоксид  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ , которые в той или иной степени выполняли функции

смачивателя, стабилизатора и диспергатора. Так названные спирты обладают поверхностным натяжением в два раза меньшим, чем у воды, являющейся средой коллоидной системы полистирола. Их наличие приводит к равномерному распределению раствора по поверхности подложки. На рис. 2 представлены результаты использования изопропилового спирта в качестве смачивателя.

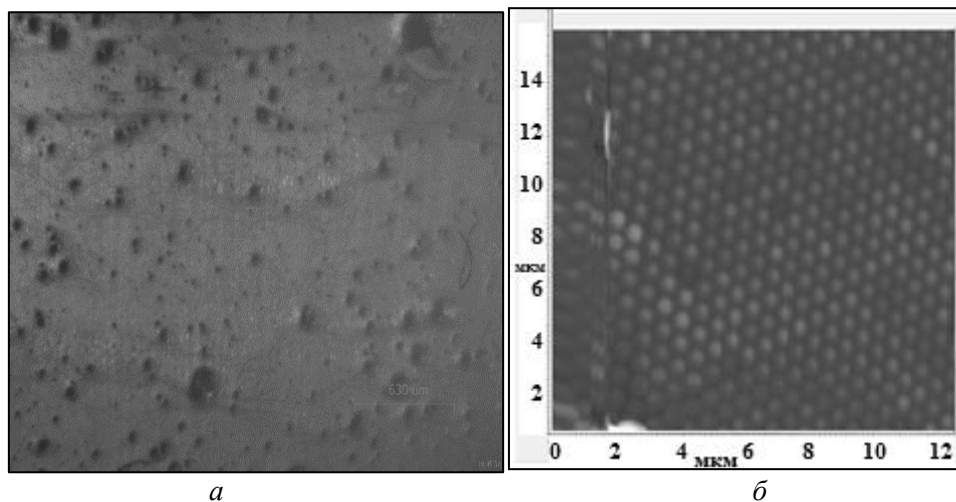


Рис. 1. Поверхность пленки, полученной методом вертикального вытягивания из раствора полистирольного монодисперсного латекса: макроизображение (а), АСМ-изображение (б).

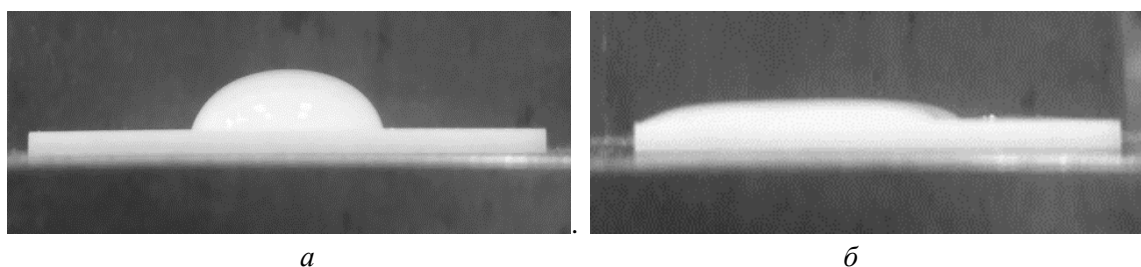


Рис.2. Распределение раствора по поверхности подложки без использования изопропилового спирта (а) и с добавлением в коллоидный раствор полистирольного монодисперсного латекса изопропилового спирта (б).

В литературе упоминается использование поливинилового спирта для улучшения адгезии коллоидных пленок к подложке. Однако имеющиеся рекомендации достаточно противоречивы. Поэтому в данной работе поливиниловый спирт для изготовления части образцов пленок кремнезема наносился на подложку в виде тонкого подслоя методом вертикального вытягивания, а для другой части добавлялся непосредственно в раствор для лиофилизации поверхности частиц на этапе их осаждения на подложку. Изображения поверхностей полученных пленок представлены на рис. 3. Результаты спектрофотометрического исследования представлены на рис. 4.

Было выявлено, что наличие на подложке поливинилового подслоя улучшает адгезию пленок и не влияет на параметры фотонной запрещенной зоны пленки (ФЗЗ). Добавление спирта в раствор привело к существенному уменьшению интенсивности отражения в области ФЗЗ и значительному (примерно на 100 нм, что соответствует половине межслойного расстояния) смещению ее положения в сторону ИК-области за счет проникновения добавки в межсферические пустоты формируемой пленки.

Использование диметилсульфоксида ухудшило отражение в области ФЗЗ. Однако позволило при неизменных относительно сред, в которых ПАВ отсутствовали, режимах получить пленки большей толщины как при использовании метода вертикального вытягивания, так и метода капли. Причем, эффект был обнаружен как на ситалловых, так и на поликорковых и стеклянных подложках. Результаты спектрофотометрических исследований полученных пленок полистирола представлены на рис. 5. На представленных спектрах отчетливо видно

несколько пиков, соответствующих различным порядкам дифракции.

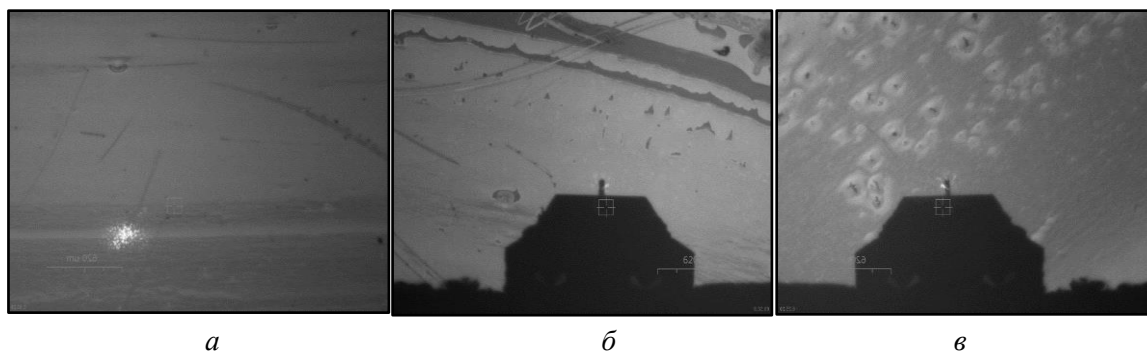


Рис. 3. Макроизображение пленок диоксида кремния на ситалловой подложке без использования поливинилового спирта (а), с нанесением пленки диоксида кремния на пленку поливинилового спирта (б) и с добавлением поливинилового спирта в коллоидный раствор диоксида кремния (в).

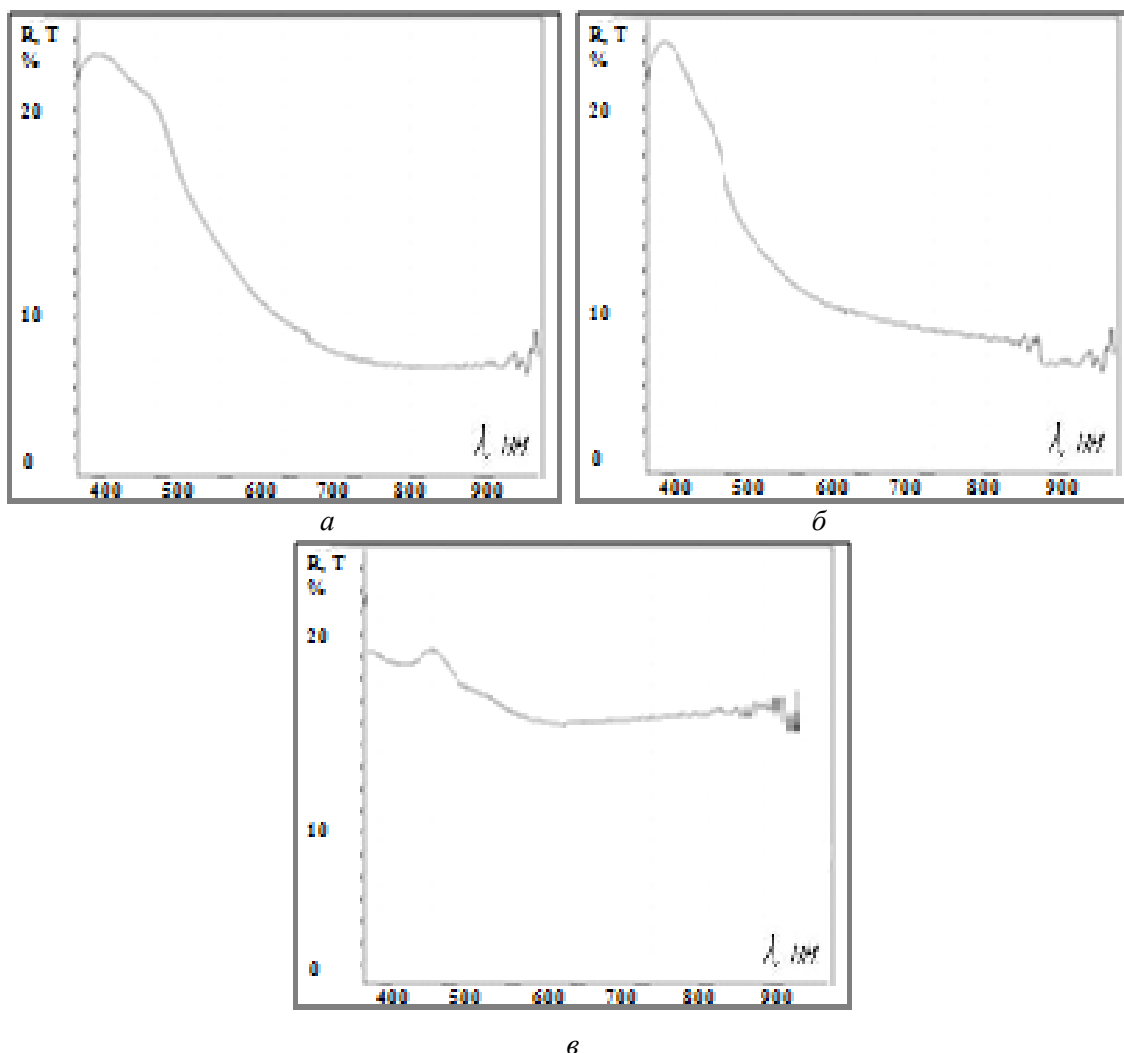


Рис. 4. Спектры отражения пленок диоксида кремния на ситалловой подложке без использования поливинилового спирта (а), с нанесением пленки диоксида кремния на пленку поливинилового спирта (б) и с добавлением поливинилового спирта в коллоидный раствор диоксида кремния (в).

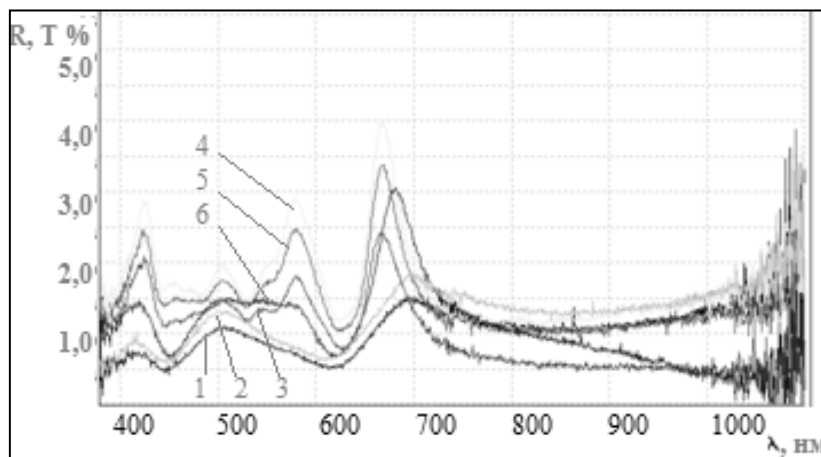


Рис. 5. Спектры отражения диспергированного раствора полистирольного монодисперсного латекса с концентрацией раствора 0,5%, осажденного методом капли на подложку из поликора (1, 2), с концентрацией раствора 1%, осажденного методом капли на подложку из кварцевого стекла (3) и методом вертикального вытягивания на подложки из кварцевого стекла (4), поликора (5) и скрайбированного ситалла (6)

Очевидно, что добавление ПАВ наиболее пригодно при использовании метода вертикального вытягивания, поскольку в условиях седиментации по методу капли Ф33 коллоидного кристалла выражена слабее, и области с кристаллической структурой являются локальными.

#### Заключение

Метод вертикального вытягивания при использовании специального оборудования является наиболее технологичным и позволяет получать качественные коллоидные кристаллы в локализованных областях подложки. Для формирования фотонно-кристаллических коллоидных пленок на всей поверхности подложек необходимо использовать ПАВ добавки. Разнообразие ПАВ добавок открывает возможность варьирования параметрами коллоидных систем и управления явлением коагуляции с целью получения качественных фотонно-кристаллических темплатов для функциональных материалов.

#### Литература

1. Панфилова Е.В. Перспективные методы формирования планарных наноструктур //, Наноинженерия, М., Машиностроение, 2014, №8, с. 29-33.
2. Булыгина Е.В. Методы формирования наноструктур на основе матриц синтетического опала. Справочник. Инженерный журнал с приложением, 2010, № 1, стр. 26-30.
3. П.В. Лебедев-Степанов и др. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент. Российские нанотехнологии. 2013. № 3-4 - с. 5-23.
4. Панфилова Е.В., Езенкова Д.А. Расчет, моделирование и исследование процесса электрохимического осаждения микросферных пленок. Инженерный журнал: наука и инновации, 2019, вып. 4. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2019-4-1873>.
5. Kuleshova V. L., Panfilova E. V., Prohorov E. P. Automated device for vertical deposition of colloidal opal films //2018 International Russian Automation Conference (RusAutoCon). – IEEE, 2018. – С. 1-5.
6. Жуков Р.М., Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В. Оптимизация процесса получения фотоннокристаллических масок для наносферной литографии [Электронный ресурс] // Вестник РВО. – 2019. – № 1 (23.03.2019).