

Опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилатаИ. В. Немцев^{1,2,3,*}, О. В. Шабанова^{4,†}, И. А. Тамбасов^{2,‡}, И. В. Иваненко^{1,2}, В. Я. Зырянов^{1,2}¹ФГБУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, д. 50²Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38³Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, д. 79⁴Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, стр. 45

(Статья поступила 06.10.2020; подписана в печать 10.10.2020)

В данной работе методом самосборки из частиц полиметилметакрилата субмикронного размера с полидисперсностью менее 5% изготовлены двумерные и трехмерные метаматериалы — коллоидные кристаллы. Морфологические особенности полученных образцов исследованы на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения FE-SEM Hitachi S-5500. Три различные области поверхности трехмерного опала исследованы с помощью спектроскопии отраженного света с угловым разрешением. Измерения спектров проводились в диапазоне 400–1250 нм. Вышеуказанными методами обнаружена высокоупорядоченная структура. Выявлено узкое гранулометрическое распределение частиц. Определены средний диаметр частиц, плотность упаковки, добротность и отражательная способность образцов. На основе экспериментальных спектров отражения выполнена аппроксимация зависимости максимальной длины волны отражательной способности от угла, используя модифицированный закон Брэгга–Снеллиуса. На основании данной зависимости определены длина волны максимума отражения при нормальном падении, диаметр частиц и плотность упаковки. Рассчитана длина волны центра фотонной запрещенной зоны для высокоупорядоченной поверхности при нормальном падении. Экспериментально измеренная полная ширина пика на полувысоте для наилучшего образца составила 70 нм, а добротность — 12.4. Рассчитанный коэффициент заполнения для высокоупорядоченного опала составил 87%. Средний диаметр частиц, полученный при помощи аппроксимации спектров отражения, отлично согласуется со значениями, полученными с помощью электронной микроскопии. Наиболее интересный результат заключается в том, что отражающая способность поверхности при нормальном падении света может достигать 98%, и эта величина зависит от коэффициента заполнения — плотности упаковки.

PACS: 42.70.-a; 42.79.-e; 78.15.+e; 68.37.-d

УДК: 535.3; 535.421; 548.75; 620.187.22.

Ключевые слова: самосборка, метаматериал, фотонный кристалл, опал, фотонная запрещенная зона, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Идеальный материал для применений в нанофотонике [1, 2, 3] должен реагировать как на электрическую, так и на магнитную компоненты светового поля, ограничивать и направлять свет на наномасштабе, варьировать амплитуду волны, а также иметь возможность изменять фазу выходящего излучения на долю длины волны [4]. Искусственные электромагнитные среды, или метаматериалы (ММ), основанные на металлических или диэлектрических микро- и наноструктурах, могут обеспечить многие из этих свойств при взаимодействии света со свободными электронами (плазмонами) или фононами (фонон-поляритонами), соответственно, но неизбежно ценой значительного рассеяния энергии и снижения эффективности устройств.

ММ — это структурированные материалы, состоящие из периодически расположенных строительных блоков [5, 6]. Такие материалы проявляют свойства, которые не просто комбинируют свойства и функционал составляющих их материалов, а превосходят эти характеристики и функциональность [7]. В последние два десятилетия продемонстрированы ММ, которые управляют оптическими, акустическими и тепловыми полями и обладают весьма необычными свойствами, такими как отрицательный показатель преломления [8]. ММ, изготовленные методом самосборки, представляют собой перспективную платформу для создания оптических материалов, которые демонстрируют необычные эффективные свойства среды. В течение многих лет исследователи прогнозировали метаповерхности с необычными оптическими характеристиками и изготавливали их методом литографии. Однако достижение больших объемов при низких затратах все еще является проблемой при использовании методов «сверху–вниз». Изготовление «снизу–вверх», которое опирается как на нанохимию, так и на самосборку, способно создавать такие материалы с наименьшими

*E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru†E-mail: ollach@yandex.ru‡E-mail: tambasov_igor@mail.ru

затратами [9]. Самосборные ММ могут достигать беспрецедентных значений добротности.

Частный случай ММ представляют собой самосборные опалы [10, 11], состоящие из диэлектрических сфер [12], уложенных в компактные гранцентрированную кубическую (ГЦК) или гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллические решетки. На протяжении многих лет им уделялось большое внимание, поскольку они могут быть воспроизведены искусственно в больших масштабах и при низких затратах. В данной работе приведены некоторые примеры самоорганизующихся оптических ММ на основе периодических коллоидных систем – искусственных опалов, а также иллюстрируются их морфологические и оптические свойства.

В данной работе двумерные и трехмерные ММ на основе искусственных опалоподобных структур из полиметилметакрилата (ПММА) были изготовлены методом самосборки (горизонтальное испарение, гравитационное вертикальное осаждение, осаждение в мениске и гибридный метод получения фотоннокристаллических (ФК) структур) [13, 14, 15]. Исследованы их морфологические особенности методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии отраженного света с угловым разрешением. Рассчитаны плотность упаковки, средний диаметр частиц, отражающая способность поверхности при нормальном падении света.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Материалы и приборы

Без дальнейшей очистки использовались следующие реагенты: ММА (99.8%) от ООО «ВитаРеактив» (Дзержинск, Россия), газообразный азот (99.6%) от ТД «Факел» (Красноярск, Россия) 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (97%) от Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Кроме того, использовалась дистиллированная вода и ацетон ОАО «Омский каучук» (Омск, Россия), очищенные методом дистилляции.

Измерения нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводили *in situ* на ИК-Фурье спектрометре FT-801 («Симекс», Новосибирск, Россия) для контроля процесса синтеза. Для обеспечения электропроводности перед микроскопией использовали устройство для нанесения металлического покрытия магнетронным распылением K575XD (Emitech, Лондон, Великобритания), чтобы покрыть поверхность образцов тонкой пленкой платины. Морфологический анализ образцов проводился на растровом электронном микроскопе высокого разрешения FE-SEM S-5500 (Hitachi, Япония) при 3 кВ во вторичных электронах. Спектры оптического отражения были получены на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 80V (Bruker, Германия), оборудованном приставкой A513 (Bruker Optics,

Германия) для измерения отражения с изменяемым углом. Спектральные данные были получены в диапазоне 25000–8000 см⁻¹ (400–1250 нм) с разрешением 2 см⁻¹ и снимались при углах падения $\alpha = 12^\circ - 84^\circ$ по отношению к нормали.

1.2. Синтез субмикросфер полиметилметакрилата

Субмикрочастицы ПММА с полидисперсностью менее 5% [14] синтезированы в дистиллированной воде методом цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата. Каждые 5 мин НПВО-спектры эмульсии записывали с использованием ИК-Фурье спектрометра FT-801 для контроля по крайней мере двух особенностей полимеризации. Во-первых, необходимо определить, завершился ли процесс полимеризации (резкое повышение температуры на глубоких стадиях реакции, так как для полимеризации ММА характерен жесткий гель-эффект). Во-вторых, убедиться, что в дисперсии не осталось мономера [16].

1.3. Самосборка опалоподобных коллоидных структур

Периодические коллоидные структуры на основе монодисперсных сферических частиц ПММА получены четырьмя различными методами самосборки [18]:

- *Гравитационное вертикальное осаждение.* Дисперсию помещали в герметично закрытые стеклянные сосуды при комнатной температуре на нескольких месяцев.
- *Получение ФК гибридным методом.* Горячую дисперсию (сразу после приготовления) тонким слоем (7 мм) разливали на плоские подложки, покрытые политетрафторэтиленом и сушили в течение двух недель.
- *Мениск.* Горячие дисперсии разливали в пластиковые сосуды из полистирола и сушили в течение нескольких недель до полного испарения жидкости. Частицы укладывались вертикально на стенках сосудов, образуя упорядоченную структуру ФК толщиной 2–3 мм.
- *Горизонтальное испарение.* Покровные стекла опускали в неразбавленные дисперсии и выкладывали в чашках Петри горизонтально для сушки при комнатной температуре.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Растровая электронная микроскопия

Чтобы улучшить качество изображения, режимы сканирования РЭМ, а также пробоподготовка образ-

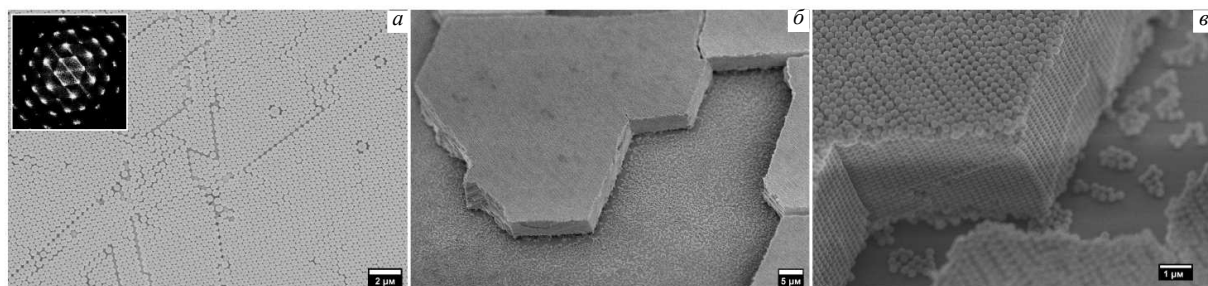


Рис. 1: РЭМ-изображения двумерных коллоидных кристаллов: *a* — поверхность (111) с дефектами (На вставке представлено Фурье-преобразование, демонстрирующее квазикристаллическую структуру. Пленка выращена методом мениска); *b* — пленка, выращенная методом вертикального погружения; *c* — поперечный срез пленки, представленной на рис. *b* и визуализирующий порядка 27 слоев

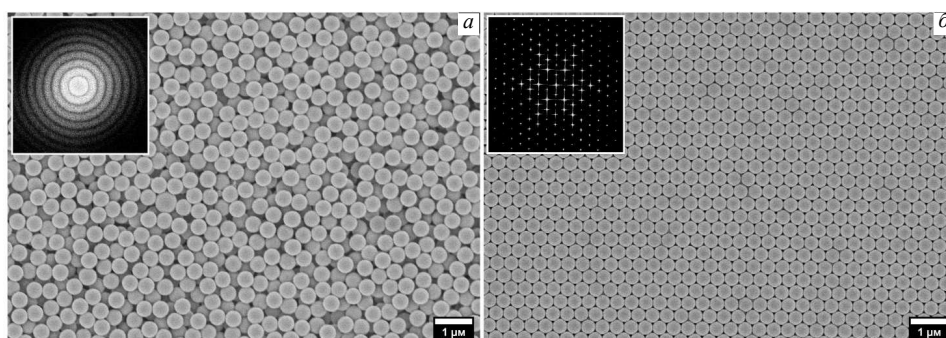


Рис. 2: РЭМ-изображения поверхностей (111) трехмерных опалов: *a* — неупорядоченного; *b* — высокоупорядоченного. Диаметр частиц 365 нм. На вставках представлены Фурье-преобразования, демонстрирующие поли- и монокристаллическую структуры, соответственно

цов были выбраны сугубо индивидуально для каждого эксперимента из следующих соображений. Во-первых, необходимо помнить, что метод электронной микроскопии — разрушающий метод. Во-вторых, образец для РЭМ должен быть электрически проводящим, но ПММА — диэлектрик. К тому же известно, что органические материалы, в том числе и полимеры, под действием электронного пучка способны плавиться, сжиматься и даже взрываться в камере электронного микроскопа [17]. Поэтому при визуализации опалов ПММА образцы сканировались на минимально возможном увеличении, при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе излучения 10 мкА [16] (чтобы минимизировать повреждения), но с максимальным разрешением (2560–1920 px) и самой медленной скоростью сканирования (т.н. развертка), чтобы минимизировать шум и впоследствии иметь возможность цифровой обработки изображений с помощью ПК. Затем, используя программу редактирования изображений с открытым исходным кодом GIMP (GNU Image Manipulation Program), были оценены размеры субмикросфер [14].

Методом РЭМ выявлено реальное упорядочение субмикросфер ПММА в ФК-пленках в независимости от метода получения как самих сфер, так и опаловой пленки, которое показывает наличие большого ко-

личества различных дефектов: доменов, экстраплоскостей, вакансий, сфер большего или меньшего диаметров и прочее (рис. 1, *a*, 1, *c*).

С объемными опалами дела обстоят иначе: в зависимости от пробоподготовки и метода изготовления образца можно получить от совершенно неупорядоченного до идеально упорядоченного метаматериала (рис. 2).

2.2. Инфракрасная спектроскопия

На рис. 3 представлены спектры абсолютного оптического отражения, полученные от изображенной на рис. 2, *b* поверхности (111) высокоупорядоченной опалоподобной структуры.

Спектр отражения при угле падения к нормали $\alpha = 12^\circ$ (рис. 3, *a*) демонстрирует отражательную способность $R = 86\%$ и полную ширину пика на полувысоте (FWHM) $\Delta\lambda = 70$ нм. Центр фотонной запрещенной зоны расположен на $\lambda = 870$ нм. Таким образом, добротность $\lambda/\Delta\lambda = 12.4$. На рис. 3, *b* представлен спектр, записанный при $\alpha = 56^\circ$. Такой вид спектра обусловлен множественной брэгговской дифракцией (multiple Bragg diffraction): наблюдается расщепление основного дифракционного пика на два дополнительных (около

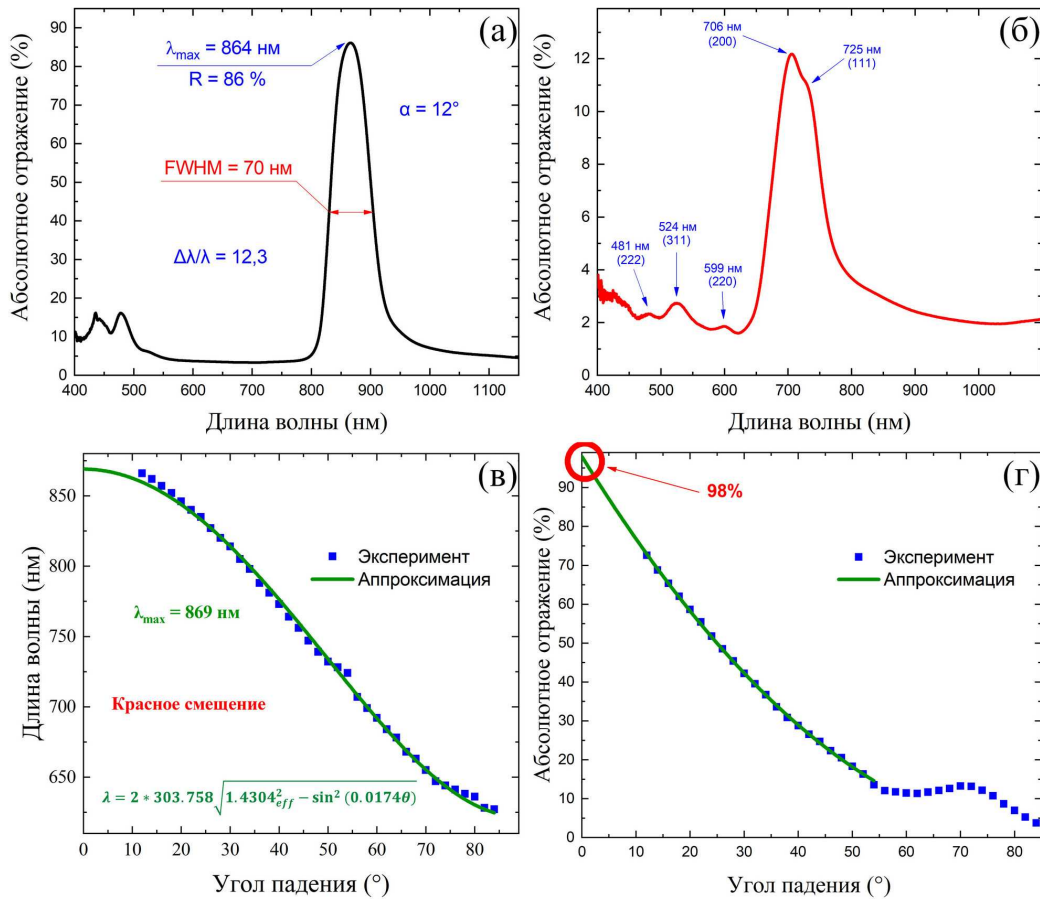


Рис. 3: Спектры оптического отражения от поверхности (111) высокоупорядоченного опала: а — при угле падения 12° . Полная ширина пика на полувысоте составила $\text{FWHM} = 70 \text{ нм}$, отражение $R = 86\%$; б — при угле падения 56° (в круглых скобках под длинами волн указаны плоскости, от которых происходит дифракция). в — Зависимость длины волны максимума отражения от угла падения. г — Зависимость максимальной отражательной способности от угла падения

706 и 725 нм). Кроме того, небольшие дифракционные пики видны в областях 481, 524 и 599 нм. Это можно объяснить дифракцией от разных кристаллографических плоскостей идеально упорядоченных сфер ПМ-МА в коллоидном кристалле. Чтобы оценить смещение длины волны максимума отражения в зависимости от угла падения, была построена экспериментальная зависимость, представленная на рис. 3 в. Из рисунка видно, что длина волны максимума отражения смещается в сторону длинных волн (красное смещение) при уменьшении угла.

Известно, для того чтобы охарактеризовать математически зависящие от длины волны структурные цвета, наблюдаемые в коллоидных опалах, или фотонных кристаллах, можно вывести некую зависимость, комбинируя закон Снеллиуса (1) для преломления света между средами с неодинаковым показателем преломления и условие Вульфа-Брэгга (2) для оптической дифракции:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_{eff} \sin \theta_2, \quad (1)$$

$$2d_{111} \sin \theta = \pm m\lambda. \quad (2)$$

где n_1 и n_{eff} — показатели преломления воздуха и фотонного кристалла, соответственно; θ — угол падения по отношению к нормали; m — порядок дифракции; λ — длина волны света, падающего на кристалл под углом скольжения (брэгговским углом) θ . На воспринимаемую длину волны отражения оказывает влияние средний показатель преломления n_{eff} , который может быть рассчитан с учётом показателя преломления n_i и объёмной доли (плотности упаковки) f_i для составляющих опала. Длина волны также зависит от периодичности d_{111} и угла падающего света θ . На рис. 4 представлено схематическое изображение взаимодействия света с периодическим материалом с эффективным показателем преломления.

Расстояние d_{111} между плоскостями (111) связано с диаметром сфер для ГЦК решетки следующим образом:

$$d_{111} = D\sqrt{2/3}. \quad (3)$$

Комбинируя формулы (1) и (2), получаем модифицированный закон (4) Брэгга-Снеллиуса [18] для оценки длины волны λ_{max} максимума отражения при $\alpha = 0^\circ$.

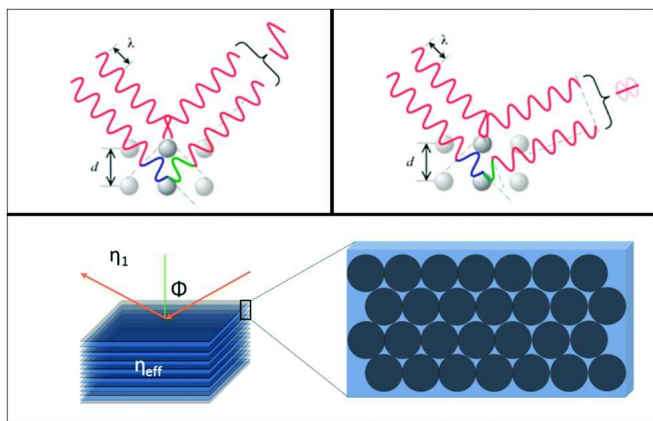


Рис. 4: Схематическое изображение взаимодействия света с периодическим материалом с эффективным показателем преломления: свет рассеивается плоскостями сфер. (*E. Armstrong and C. O'Dwyer «Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures — fundamentals and applications from optics to energy storage». J. Mater. Chem. C. 2015. 3, N 24. P. 6109*)

Таким образом, был сделан расчет зависимости длины волны максимума отражения от угла α .

$$\lambda_{max} = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta}. \quad (4)$$

Эффективный показатель преломления n_{eff} связан с плотностью упаковки выражением:

$$n_{eff}^2 = n_1^2 f + n_2^2 (1 - f), \quad (5)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления ПММА и воздуха, соответственно, f — объёмная доля (плотность упаковки) для составляющих опала.

Используя n_{eff} и d_{111} как подгоночные параметры в выражении (4), была построена теоретическая зависимость длины волны максимума отражения от угла падения и наложена на экспериментальные данные (рис. 3, в, сплошная линия). Принимая во внимание выражения 3 и 5, теоретически из спектров отражения были рассчитаны диаметр частиц и плотность упаковки (372 нм и 87%, соответственно).

На основании экспериментальных данных была выполнена аппроксимация отражательной способности в зависимости от угла падения света. Расчёты показали, что при нормальном падении абсолютное отра-

жение поверхности (111) высокоупорядоченного опала составит 98 % (рис. 3, з).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, следует отметить, что в данной работе двумерные и трехмерные метаматериалы были изготовлены методом самосборки из субмикронных частиц полиметилметакрилата с высокой монодисперсностью. Методом растровой электронной микроскопии исследованы морфологические особенности полученных образцов. Три различные области поверхности трехмерного опала исследованы с помощью спектроскопии отраженного света с угловым разрешением в диапазоне длин волн 400–1250 нм. Вышеуказанными методами обнаружена высокоупорядоченная структура. Выявлено узкое гранулометрическое распределение частиц. Определены средний диаметр частиц, плотность упаковки, добротность и отражательная способность в каждом образце. Используя аппроксимацию зависимостей максимальной длины волны отражательной способности от угла (закон Брэгга–Снеллиуса), из спектров отражения были определены длина волны максимума отражения при 0° , диаметр частиц и коэффициент заполнения. Для наиболее упорядоченной поверхности рассчитана длина волны 870 нм центра фотонной запрещенной зоны при угле падения 0° . Реально измеренная FWHM для наилучшего образца составила 70 нм. Диаметр частиц и коэффициент заполнения были рассчитаны как 372 нм и 87%, соответственно. Средний диаметр частиц, полученный при помощи аппроксимации спектров отражения, хорошо согласуется со значениями, полученными с помощью электронной микроскопии. Наиболее интересный результат заключается в том, что отражающая способность поверхности при нормальном падении света может достигать 98%, и эта величина зависит от коэффициента заполнения — плотности упаковки.

Благодарности

Авторы благодарны Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

- [1] Zhang W., Zhao Y.S. // Chem. Commun. 2016. **52**. P. 8906.
- [2] Haus J.W. // Fundamentals and Applications of Nanophotonics. Elsevier Inc., 2016.
- [3] Shen Y., Friend C.S., Jiang Y., Jakubczyk D., Swiatkiewicz J., Prasad P.N. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 7577.

- [4] Jahani S., Jacob Z. // Nat. Nanotechnol. 2016. **11**. P. 23.
- [5] Kondratiev N.M., Gorodetsky M.L. // Memoirs of the Faculty of Physics. 2013. **5**. P. 135056.
- [6] Terekhov Yu.E., Belokopytov G.V., Tkachenko R.Yu., Zhuravlev A.V., Chistyayev V.A., Semenenko V.N. // Memoirs of the Faculty of Physics. 2014. **4**. P. 144332.
- [7] Bertoldi K., Vitelli V., Christensen J., Van Hecke M. //

- Nat. Rev. Mater. 2017. **2**. P. 17066.
- [8] Baron A., Aradian A., Ponsinet V., Barois P. // Opt. Laser Technol. 2016. **82**. P. 94.
- [9] Armstrong E., O'Dwyer C. // J. Mater. Chem. C. 2015. **3**. P. 6109.
- [10] Gu Z.Z., Yu Y.H., Zhang H., Chen H., Lu Z., Fujishima A., Sato O. // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2005. **81**. P. 47.
- [11] Waterhouse G.I.N., Chen W.T., Chan A., Sun-Waterhouse D. // ACS Omega. 2018. **3**. P. 9658.
- [12] Anastasiev A.A., Gozman M.I., Polishchuk I.Ya., Polishchuk Yu.I., Tsyukunova E.A. // Memoirs of the Faculty of Physics. 2019. **5**. P. 1950501.
- [13] Nemtsev I.V., Shabanova O.V., Shestakov N.P., Cherepakhin A.V., Zyryanov V.Y. // Appl. Phys. A. 2019. **125**. P. 738.
- [14] Nemtsev I.V., Tambasov I.A., Ivanenko A.A., Zyryanov V.Y. // Photonics Nanostructures - Fundam. Appl. 2018. **28**. P. 37.
- [15] Nemtsev I.V., Shabanova O.V., Shabanov A.V. // Sib. J. Sci. Technol. 2012. **1**. P. 126.
- [16] Shabanova O.V., Korshunov M.A., Nemtsev I.V., Shabanov A.V. // Nanotechnologies Russ. 2016. **11**. P. 633.
- [17] Khizhik A.I., Vintaykin I.B. // Memoirs of the Faculty of Physics. 2020. **2**. P. 2020101.
- [18] Nair R.V., Vijaya R. // Phys. Rev. A. 2007. **76**. P. 053805.

Opal-like structures based on polymethylmethacrylate submicrospheres

I. V. Nemtsev^{1,2,3,a}, O. V. Shabanova^{4,b}, I. A. Tambasov^{2,c}, A. A. Ivanenko^{1,2}, V. Ya. Zyryanov^{1,2}

¹Department of Molecular Electronics, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"
 Krasnoyarsk, 660036 Russia

²Laboratory of Molecular Spectroscopy, "Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". Krasnoyarsk, 660036 Russia

³School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University. Krasnoyarsk, 660041 Russia

⁴Special Designing and Technological Bureau "Nauka", Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". Krasnoyarsk, 660036 Russia
 E-mail: ^aivan_nemtsev@mail.ru, ^bollach@ya.ru, ^ctambasov_igor@mail.ru

In this paper, 2D and 3D metamaterials based on colloidal crystals are made from submicron-sized polymethylmethacrylate particles with a polydispersity of less than 5%. Morphological features of the obtained samples were studied using an ultra-high-resolution FE-SEM Hitachi S-5500 scanning electron microscope. Three different surface areas of a three-dimensional opal was investigated using spectroscopy of the reflected light with the angular resolution. The spectra were measured in the range of 400-1250 nm. The above methods revealed a highly ordered structure. A narrow particle size distribution was revealed. The average particle diameter, packing density, q-factor, and reflectivity of the samples were determined. Based on the experimental reflection spectra, the dependence of the maximum reflectivity wavelength on the angle is approximated using the modified Bragg-Snell law. Based on this dependence, the wavelength of the maximum reflection at normal incidence, the particle diameter, and the packing density are determined. The wavelength of the center of the photonic band gap is calculated for a highly ordered surface at normal incidence. The experimentally measured full width of the peak at half-height for the best sample was 70 nm, and the q – factor was 12.4. The calculated filling factor for the highly ordered opal was 87%. The average particle diameter obtained by approximating the reflection spectra is in perfect agreement with the values obtained by electron microscopy. The most interesting result is that the reflectivity of the surface at normal light incidence can reach 98%, and this value depends on the filling factor – the density of the package.

PACS: 42.70.-a; 42.79.-e; 78.15.+e; 68.37.-d.

Keywords: self-assembly, metamaterial, photonic crystal, opal, photonic band gap, electron microscopy, infrared spectroscopy.
 Received 06 October 2020.

Сведения об авторах

1. Немцев Иван Васильевич — науч. сотрудник; тел.: (923) 327-20-31, e-mail: ivan_nemtsev@mail.ru.
2. Шабанова Ольга Вильгельмовна — науч. сотрудник; тел.: (913) 579-04-14, e-mail: ollach@yandex.ru.
3. Тамбасов Игорь Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (983) 295-01-45, e-mail: tambasov_igor@mail.ru.
4. Иваненко Александр Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (923) 292-60-36, e-mail: iva.1966@list.ru.
5. Зырянов Виктор Яковлевич — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией, профессор; тел.: (913) 559-36-88, e-mail: zyg@iph.krasn.ru.