Фотонные кристаллы на основе электрохромного оксида вольфрама (VI) Вера Владимировна Абрамова 3 курс ФНМ МГУ

Научный руководитель: асп. 1 г/о ФНМ МГУ А.С. Синицкий

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают оптические материалы с искусственными периодическими структурами субмикронного масштаба фотонные кристаллы. Пространственная модуляция коэффициента преломления обуславливает запрет на распространение в объеме материала излучения с длиной волны, сопоставимой с периодом структуры фотонного кристалла вследствие брэгговской дифракции. Указанное явление приводит к появлению в фотонном энергетическом спектре материала т.н. фотонных запрешенных зон, в результате чего фотонные кристаллы часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников. Наличие фотонной запрещенной зоны обуславливает эффект локализации света, что позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри фотонного кристалла и открывает путь к созданию низкопороговых лазерных излучателей для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Кроме того, использование фотонных кристаллов при телекоммуникационных конструировании систем может привести к снижению коэффициента затухания оптических волокон и созданию сверхбыстрых полностью оптических переключателей потоков информации, не имеющие мировых аналогов.

Для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств, весьма перспективными считаются синтетические опалы и материалы на их основе. Это обусловлено как отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов, так и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств. С точки зрения материаловедения, опаловые матрицы представляют собой материалы, образованные сферическими частицами, упакованными в виде плотнейшей шаровой упаковки. Важно отметить, что для создания реальных устройств на основе фотонных кристаллов особый интерес представляют опалы, в которых уникальные оптические характеристики совмещены с другими полезными свойствами (люминесцентными, магнитными, электрическими и др.). В этой связи опаловые матрицы привлекают внимание возможностью их легкой химической модификации с целью создания новых функциональных материалов.

<u>Целью</u> настоящей работы был синтез и изучение многофункциональных фотонных кристаллов. <u>Основным объектом исследования</u> были материалы на основе электрохромного оксида вольфрама (IV), хотя в работе также рассмотрена возможность получения фотонных кристаллов на основе TiO₂, Mn₂O₃, Fe₂O₃, LiFe₅O₁₂ и др. Работа состоит из 3 частей:

1. В первой части исследуются электрохромные свойства покрытий на основе WO₃ и обсуждаются эффекты, связанные с пористостью покрытий.

2. Во второй части рассматривается методика синтеза фотонных кристаллов на основе TiO₂, исследованы оптические свойства, возникающие в связи с высокой упорядоченностью структуры.

3. В третьем разделе описан синтез электрохромных покрытий WO₃ с упорядоченной системой пор. Благодаря периодичности микроструктуры покрытия приобретают фотонно-кристаллические свойства. Обсуждаются оптические и дифракционные свойства фотонных кристаллов, а также возможность электрохромного оптического переключения.

<u>Часть 1.</u>

Сначала был получены пленки неупорядоченного мезопористого оксида вольфрама и изучены их электрохромные свойства – способность менять цвет и пропускание света при приложении напряжения в растворе электролита. Покрытия были получены высушиванием на поверхности стекол с ITO-проводящим покрытием коллоидного раствора наночастиц

гидратированного WO₃. Сначала был приготовлен коллоидный раствор WO₃. К 0,1 М раствору вольфрамата натрия добавлялась по каплям концентрированная соляная кислота до достижения pH 2 ÷ 4, при котором выпадал белый осадок WO₃•2H₂O. Он тщательно отмывался от СГ, а затем добавлялась дистиллированная вода, и уже при легком нагревании осадок переходил в коллоидный раствор. Часть коллоидного раствора была стабилизирована этанолом в соотношении 1:1. Затем данный коллоидный раствор наносился на поверхность стекла с ІТО-покрытием и высушивался на воздухе. Подобный метод синтеза, в процессе которого происходит осаждение уже сформировавшихся частиц, выгоден тем, что получающиеся покрытия имеют пористую структуру и большую удельную поверхность, что обеспечивает более эффективное внедрение протонов в структуру, а значит, и более эффективное окрашивание. Кроме того, поры будут увеличиваться при отжиге за счет потери частицами гидратированного WO₃ воды. Однако при отжиге могут образоваться которые ухудшают оптические, механические микротрещины, И непосредственно электрохромные свойства материала, а если неоднородность покрытий будет различима невооруженным взглядом или с использованием оптической микроскопии – они будут непригодны с практической точки зрения. С целью подобрать оптимальную температуру отжига были рассмотрены свойства как неотожженных пленок, полученных из водного и водно-спиртового коллоидного растворов, так и свойства пленок, отожженных в течение 3 часов при 300 °C (из водного коллоидного раствора) и при 150, 300 и 450 °C (из водноспиртового коллоидного раствора).



Рис. 1. Данные динамического светорассеяния для старения частиц оксида вольфрама в водном (а) и водноспиртовом (б) коллоидных растворах.

Одним из практически важных критериев оптимизации микроструктуры является размер частин. используемых для формирования электрохромных покрытий. Поэтому полученные водно-спиртовой водный И коллоидные растворы были исследованы динамического светорассеяния. методом (Рис.1), Оказалось используемые что характеризуются коллоидные системы размера частиц увеличением среднего во времени («старение» коллоидного раствора). растворы "стареют" При этом водные значительно быстрее водно-спиртовых. На Рис. 1а представлены полученные данные для водного, а на Рис. 16 – для водно-спиртового коллоидных растворов. Как видно, радиус водно-спиртовом частиц В колеблется достаточно узком интервале (около 200 нм), и даже после 2 месяцев старения остается не больше 400 нм, в то время как в водном коллоидном растворе разброс радиусов больше, и радиус значительно увеличивается с течением времени – уже через 5 часов он превышает 1000 нм. Поскольку размер агломератов в водноспиртовом коллоидном растворе небольшой и с течением времени изменяется незначительно, можно было ожидать, что покрытия, полученные его испарением, будут тоньше и однороднее, чем пленки осажденные из водного коллоидного раствора, а значит, более пригодны для применения в качестве электрохромных материалов.

Состав отожженных и неотожженных пленок был исследован методом термического анализа. Для покрытий, полученных из водного коллоидного раствора, состав неотожженной пленки – WO₃ 2,95H₂O, а отожженной при 300 °C – WO₃ 0,44H₂O. Для пленок, полученных из водно-спиртового коллоидного раствора, состав неотожженной пленки – WO_{2.9}•1.26H₂O, а отожженных – WO_{2.9}•0.69H₂O (при 150 °C), WO_{2.9}•0.175H₂O (при 300 °C), WO_{2.9}•0.06H₂O (при 450 °C) соответственно. Также состав пленок исследовался методом рентгенофазового анализа. Неотожженная пленка, полученная из водного коллоидного раствора, представляла собой двухводный оксид вольфрама, а отожженная – безводный. Пленки, полученные из водно-спиртового коллоидного раствора оказались рентгеноаморфными.

Отожженные всех при 3 температурах и неотожженный образцы как с водной, так и водно-спиртовой предысторией получения были исследованы методом ИК-спектроскопии. Оказалось, что образцы, полученные из водно-спиртового коллоидного раствора, не содержат примесей по сравнению с образцами с водной предысторией, то есть в структуру гидратированного WO₃ не встраиваются молекулы этанола. При этом на всех спектрах можно обнаружить небольшой пик, соответствующий колебаниям связи H–Cl, что означает присутствие следовых количеств хлорид-иона.

Полученные покрытия были при помощи оптической и исследованы электронной микроскопии. Полученные данные показали, что при отжиге не образуется микротрещин. В то же время при достаточно большом увеличении можно различить поры В структуре образцов размером порядка десятых долей микрона. При этом, как видно из Рис. 2, при отжиге увеличиваются поры В размере, что обуславливает более эффективную и быструю интеркаляцию-деинтеркаляцию ионов Н⁺, а значит, И изменение пропускания отожженным покрытием. Поэтому наилучших электрохромных свойств можно было ожидать от отожженной при 450 °C пленки на водно-спиртового основе коллоидного раствора, которая является одновременно и достаточно тонкой, И прозрачной, достаточно гладкой при рассмотрении невооруженным взглядом, и сильно пористой при изучении электронным микроскопом.



Рис. 2. Данные электронной микроскопии для образцов, полученных из водноспиртового коллоидного раствора: (а) – неотожженное покрытие

отожженные покрытия:

(б) при 150 °С;

(в) при 300 °С;

(г) при 450 °C.

WO₃•xH₂O обратимо изменяет свой цвет из белого, почти прозрачного, до интенсивно синего по реакции

$WO_3 + xe^2 + xH^2 = H_xWO_3$

При этом скорость окраски и изменение величины пропускания зависят от структуры, содержания воды и т.п. Пропускание падает по всему видимому диапазону длин волн не менее, чем на 20%. Большая часть измерений величин пропускания проводилась на одной длине волны (550 нм) одновременно с приложением напряжения и отслеживалось изменение этих значений с течением времени. Эта длина волны была выбрана как соответствующая зеленому свету, к которому наиболее чувствителен человеческий глаз. Характерное изменение пропускания при приложении напряжения приведено на Рис. 3.



Рис. 3. Изменение пропускания (на 550 нм) покрытия, полученного из водноспиртового коллоидного раствора и отожженного при 450 °C, при приложении напряжения. Все электрохромные измерения проводились в 1М растворе серной кислоты с серебряным противоэлектродом.

Для изменения окраски покрытия сначала применялся режим ступенчатой смены напряжений, +0,7 В и -0,7 В по 500 с. Большее напряжение не прикладывалось, поскольку при напряжении -0,83В начинается процесс восстановления воды по реакции

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

причем процесс происходит на катоде – то есть на пластине с электрохромным покрытием, а газовыделение приводит к нарушению сплошности покрытия и, в конечном итоге к его отслаиванию.

Важно отметить изменение характеристик электрохромного покрытия в зависимости от условий получения и температуры отжига. Оказалось, что отжиг в любом случае приводит к увеличению пропускания на всем видимом диапазоне длин волн, а даже неотожженное покрытие, приготовленное из водно-спиртового коллоидного раствора, прозрачнее покрытий, приготовленных из водного. Кроме того, отожженные пленки быстрее и сильнее изменяют пропускание (длина волны 550 нм) при приложении напряжения.

Для каждого из полученных покрытий была рассчитана величина CE – эффективность окрашивания. Наибольшей она оказалась у образца, полученного из водно-спиртового коллоидного раствора и отожженного при температуре 450 °C, и составила 24,3 см²/Кл, что вполне сопоставимо с результатами, описанными в литературе. Электрохромные показатели всех полученных образцов представлены в следующей таблице:

	Неотожженная пленка		Отожженная пленка			
			150 °C	300 °C		
	водный Водно- спиртовой	водный		водно- спиртовой	450 °C	
СЕ, эффективность окрашивания, см ² /Кл	8,6	3,1	5,6	13,7	17,2	24,3
T, максимальное падение пропускания,	9,5	43,2	32,0	24,9	30,5	46,5

<u>Часть 2.</u>

Следующим этапом работы стало получение и изучение свойств инвертированных фотонных кристаллов на основе TiO₂. Данный объект был выбран для отработки синтеза инвертированных структур золь-гель методом и изучения их оптических свойств.

На первом этапе были получены полистирольные микросферы. Для этого смесь стирола и воды (использовались различные массовые соотношения) с добавлением персульфата калия в качестве инициатора нагревалась до 70 °C и интенсивно перемешивалась в течение 24 часов. При этом в результате гетерогенной полимеризации образовывалась суспензия практически монодисперсных полистирольных микросфер (отклонение не выше 5%). В зависимости от соотношения стирол-вода в исходной смеси оказалось возможным получать микросферы разного диаметра (см. рис. 4).



Рис. 4. Зависимость диаметра микросфер от соотношения стирол-вода в исходной смеси.



Рис. 5. Типичная микрофотография фотонного кристалла из полистирольных микросфер.

Затем полученные полистирольные микросферы осаждались на вертикальную подложку в виде упорядоченной пленки с кубической границентрированной упаковкой микросфер. Для этого стеклянная подложка погружалась во взвесь микросфер (концентрация около 1 – 5%) и помещалась в сушильный шкаф при температуре 45 °C. Полученные фотонные кристаллы выдерживались при 110 °C в течение 15 минут – за счет подплавления происходит сцепление полистирольных микросфер между собой, что приводит к улучшению механических свойств материала. По микрофотографиям полученных фотонных кристаллов видно, что образуются высокоупорядоченные структуры с большими доменами (см. рис. 5).

На следующем этапе полученные полистирольные фотонные кристаллы пропитывали спиртовым раствором бутилата титана. Было подобрано оптимальное объемное соотношение спирт – бутилат титана 5:1. После заполнения пустот полистирольной пленки бутилатом титана и последующего его гидролиза влагой воздуха, необходимо было удалить полистирольные микросферы.

Латексный фотонный кристалл был подвергнут термическому анализу, и оказалось, что примерно при 350 – 400 °С полистирол окончательно выгорает, в результате чего получается инвертированный фотонный кристалл оксида титана.

TiO₂, полученный гидролизом бутилата титана также был подвергнут термическому анализу, согласно которому при отжиге при температуре 500 °C остается только оксид титана и уходят вода и органические примеси. По данным рентгенофазового анализа, оксид титана находится в модификации анатаза.

Итак, образец отжигался при температуре 500 °C в течение 1 часа. На микрофотографиях видно высокое качество структуры полученных фотонных кристаллов, большой размер доменов (см. рис. 6).





Рис. 6. Типичные микрофотографии инвертированного фотонного кристалла TiO₂.

Синтезированные опалы были исследованы при помощи оптической спектроскопии. На всех спектрах пропускания был обнаружен минимум, соответствующий дифракции на семействе плоскостей (111) фотонного кристалла. Также были получены зависимости минимума пропускания от угла падения света (см. рис. 7).



Рис. 7. Угловая зависимость пропускания для инвертированных фотонных кристаллов TiO₂, справа в углу: зависимость квадрата длины волны минимума пропускания от крадрата синуса угла падения – линейная зависимость.

На спектрах пропускания наблюдается почти полное перекрывание запрещенных зон по различным направлениям – полная фотонная запрещенная зона (запрет на прохождение света по всем направлениям в кристалле). Это явление объясняется высоким отношением коэффициентов преломления веществ, образующих фотонный кристалл – анатаза (2,5) и воздуха.

По модифицированному закону Брэгга-Вульфа (закон Брэгга-Вульфа, объединенный с законом преломления света):

$$\lambda = \frac{2d}{k} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \theta}$$

Из коэффициентов полученной линейной зависимости и данного закона можно рассчитать коэффициент преломления вещества, составляющего фотонный кристалл. Вообще, в законе Брэгга-Вульфа подразумевается коэффициент преломления неоднородной среды, вычисляемый как:

$$n = n_{TiO_2} \cdot f_{TiO_2} + n_{\text{6030.}} \cdot f_{\text{6030.}},$$

где *n* – соответствующий коэффициент преломления, а *f* – доля заполненного веществом объема кристалла.

Из этого коэффициента преломления можно рассчитать и коэффициент преломления оксида титана. Он получается равным 2,6, что согласуется с литературными данными (коэффициент преломления анатаза составляет 2,5).

<u>Часть З.</u>

Следующим этапом работы стал синтез и изучение собственно инвертированных кристаллов WO₃. Сначала аналогичным образом были приготовлены фотонных полистирольные фотонные кристаллы. Затем был приготовлен прекурсор – оксид-пероксид вольфрама. Для этого металлический вольфрам помещали в смесь ледяной уксусной кислоты и раствора пероксида водорода и перемешивали в течение нескольких часов при температуре 0 °С. Образовывавшийся при этом белый осадок фильтровали и тщательно высушивали. Затем полистирольные фотонные кристаллы пропитывались спиртовым раствором данного прекурсора и, как при синтезе инвертированных фотонных кристаллов на основе оксида титана, подвергались отжигу при 500 °C в течение 1 часа. Оксид вольфрама, полученный аналогичным способом, был исследован методом термического анализа – оказалось, что при отжиге 500 °C он остается практически безводным, что подтверждается данными рентгенофазового анализа – на рентгенограмме видны только пики, соответствующие безводному WO₃.

На микрофотографиях полученных образцов видно высокое качество структуры (см. рис. 8).



Рис. 8. Типичная микрофотография фотонного кристалла WO₃.

Также на фотонных кристаллах WO₃ был использован другой метод изучения упорядоченности образца – лазерная дифракция (схему опыта см. на рис. 9).



Рис. 9. Схема опыта по лазерной дифракции:

- 1 лазер
- 2 тонкий пучок света
- 3 образец
- 4 держатель
- 5 картина на пропускание
- 6 картина на отражение

В зависимости от участка исследуемого фотонного кристалла, можно получить различные картины дифракции (рис. 10) – шесть точек соответствуют дифракции на единственном домене, двенадцать означают, что в области попадания пучка оказались сразу

2 различно ориентированных домена. Важно отметить, что в настоящей работе картины лазерной дифракции на инвертированных фотонных кристаллов получены впервые.



Рис. 10. Лазерная дифракция на фотонных кристаллах WO₃.

Полученные фотонные кристаллы также были исследованы методом оптической спектроскопии. Также как и в случае опалов TiO₂, наблюдался минимум пропускания, соответствующий дифракции на семействе плоскостей (111) фотонного кристалла, причем этот минимум при увеличении угла падения так же смещался в область меньших длин волн в соответствие с модифицированным законом Брэгга-Вульфа (см. рис. 11-12).

Аналогично из коэффициентов линейной зависимости квадрата длины волны минимума пропускания от квадрата синуса угла падения был рассчитан коэффициент преломления WO₃. Он составил 1,6, что вполне согласуется с литературными данными (1,8).



Рис. 11. Зависимость пропускания от длины волны при различных углах падения света.



Рис. 12. Зависимость квадрата длины волны минимума пропускания от квадрата синуса угла падения – линейная.

Наконец, было рассмотрено электрохромное переключение фотонного кристалла WO_3 , полученного на ITO-стекле. При интеркаляции – деинтеркаляции протонов по реакции $WO_3 + xe^- + xH^+ = H_xWO_3$

помимо всего, изменяется коэффициент преломления вещества, образующего фотонный кристалл, а значит, должна сместиться и фотонная запрещенная зона. Измереня проводились в 1М растворе серной кислоты, прикладывалось напряжение +0,7В и -0,7В. Изменения в спектре пропускания приведены на рис. 13.



Рис. 13. Изменение пропускания при приложении напряжения.

Как видно, достигаемое переключение – около 10-15 нм. Однако, коэффициент преломления, по литературным данным, при интеркаляции протонов изменяется неодинаково. При длине волны около 1200 – 1300 нм изменение коэффициента преломления таково, что переключение по расчетам должно составить около 50 нм. Изготовление такого фотонного кристалла и рассмотрение его переключения и является одной из дальнейших целей работы.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- Получены покрытия на основе гидратированного мезопористого оксида вольфрама с различным содержанием воды и пористостью поверхности, исследованы их электрохромные свойства, подобран оптимальный метод синтеза покрытий – из водно-спиртового коллоидного раствора WO₃ с последующим отжигом в течение 3 часов при 450 °C (эффективность окрашивания 24,3 см²/Кл).
- Синтезированы инвертированные фотонные кристаллы TiO₂ (анатаз), исследованы их оптические свойства – показано наличие фотонной запрещенной зоны, соответствующей дифракции на семействе плоскостей (111), в широком диапазоне углов падения света. Из полученных зависимостей рассчитано значение коэффициента преломления вещества, образующего фотонный кристалл, совпавшее с литературными данными для анатаза.
- 3. Синтезированы инвертированные фотонные кристаллы WO₃, исследованы их оптические свойства (фотонная запрещенная зона (111)), показана возможность характеристики качества структуры при помощи лазерной дифракции, рассмотрено электрохромное переключение – смещение положения фотонной запрещенной зоны при интеркаляции – деинтеркаляции протонов при приложении напряжения.

В заключение отметим, что методика получения инвертированных фотонных кристаллов универсальна, и мы продемонстрировали ее применимость для широкого ряда различных материалов. Ниже приведены несколько примеров.

