

PACS numbers: 42.70.Qs, 68.37.Hk, 68.55.J-, 78.20.Ci, 78.66.-w, 78.67.-n, 81.15.-z

Структура и свойства наноструктурных керамических плёнок для фотоники

В. А. Лубенец, О. А. Горбань*, И. Л. Любчанский*, В. В. Бурховецкий*,
И. А. Даниленко*, Г. К. Волкова*, Т. Е. Константинова*

*Донецкий национальный университет,
ул. Университетская, 24,
83001 Донецк, Украина*

**Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

В данной работе с использованием технологии Tape Casting получены керамические наноструктурные плёнки микронной толщины 8–23 мкм. Структура, морфология и оптические свойства плёнок изучены. Показано, что полученные плёнки являются прозрачными в среднем инфракрасном диапазоне. Изучена зависимость вида интерференционной картины от толщины синтезированных плёнок.

У даній роботі з використанням технології Tape Casting одержано керамічні наноструктурні плівки микронної товщини 8–23 мкм. Структуру, морфологію і оптичні властивості плівок вивчено. Показано, що одержані плівки є прозорими в середньому інфрачервоному діапазоні. Вивчено залежність вигляду інтерференційної картини від товщини синтезованих плівок.

A given paper is concerned with investigations of fabrication of the nanostructured ceramic films with thickness of 8–23 μm using the Tape Casting technology. Structure, morphology, and optical properties are studied. As shown, the obtained films are transparent in a medium infrared range. The relation of form of the interference pattern depending on the synthesized-films' thickness is studied.

Ключевые слова: наноструктурные плёнки, диоксид циркония, технология Tape Casting, интерференция.

(Получено 30 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии создания фотонных кристаллов (ФК) — искусственных структур, состоящих из компонентов с различными показателями преломления [1], представляют несомненный интерес, поскольку в последние годы фотонно-кристаллические структуры находят широкое применение в качестве основы элементной базы приборов и устройств современной фотоники и оптоэлектроники [2]. Современное состояние развития этих технологий базируется на высоком уровне теоретических разработок, которые активно развиваются исследователями многих научных школ. Построение ФК любой размерности основывается на создании оптических элементов, в частности, пленок с толщинами, сравнимыми с длиной волны соответствующего электромагнитного излучения, свойства которых во многом определяются внутренней структурой и морфологией пленок. В настоящей работе мы сконцентрировали свое внимание на исследованиях структуры и оптических свойствах пленочных материалов на основе диоксида циркония, полученных методом *Tape Casting* [3]. Наш выбор данной технологии создания пленок и материала для их изготовления [4] основан, прежде всего, на перспективности их использования. Поскольку этот метод позволяет получать пленки как самостоятельные структурные элементы достаточно протяженных размеров с толщинами от 2 мкм и более, а его методология основана на использовании самоорганизации наночастиц в среде сольвента и полимера с регулируемой вязкостью. Это дает возможность, варьируя природу наночастиц, сольвента, полимера, а также режимов отжига, создавать пленки с различной морфологией, плотностью и пористостью [5].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Литье пленок с заданными толщинами выполняли на установке *Tape Casting* фирмы *Mistler* с использованием шликерной массы на основе нанопорошка диоксида циркония с характерными размерами 31 нм. В качестве связки при изготовлении шликерной массы использован поливинилбутираль, как дисперсант — рыбий жир, в качестве пластификаторов — бутилбензилфталат и полиалкиленгликоль. В качестве сольвента использована смесь толуола и спирта в соотношении 1:1. Удаление сольвента из сырой пленки осуществлено при температуре 30°C. Выведение связки из пленки осуществлено в многоступенчатом режиме до 600°C, спекание выполняли при 1100°C и 1500°C со скоростью подъема температуры 3°/мин. Морфология поверхности и внутренняя структура пленки изучена методом растровой электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа *JSM-6490 LV* (Япония) в режиме вторичных

электронов. Фазовый состав пленок исследован с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА), исследования выполнены с помощью дифрактометра ДРОН 3. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) рассчитывали, используя метод Селякова–Шеррера:

$$D = 0,94\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

где D — диаметр ОКР; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — физическое уширение дифракционного пика; θ — брэгговский угол. Точность определения величины ОКР составила $\pm 5\%$.

Оптические свойства спеченной керамической пленки были исследованы методом ИК-спектроскопии. Для измерений использовался прибор Bruker TENSOR 27 Series FT-IR Spectrometer (границы измерений: $7500\text{--}400\text{ см}^{-1}$, количество сканов: 30, разрешение: 4 см^{-1}).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В ходе микроструктурных исследований поверхности сырой пленки (см. рис. 1), а также пленочных образцов, спеченных при температурах 1100°C и 1500°C , было установлено, что однородная структура системы формируется еще на стадии полимерно-керамической пленки. Изучение морфологии такой полимерно-керамической пленки показало, что ее основу составляют глобулы с размером около 500 нм , состоящие из частиц, размером 31 нм (см. рис. 1, б), которые являются прообразами зерен, формирующихся при их последующей температурной обработке пленки. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), структура пленок, спеченных при температуре 1100°C (см. рис. 1, в), образована глобулярными агрегатами частиц размером около $200\text{--}400\text{ нм}$.

Отметим, что структура пленок имеет развитую систему пор с размерами, сопоставимыми с размерами глобулярных агрегатов в полимерной пленке. Такая структура пленок, спеченных при температуре 1100°C , вероятно, обусловлена неодинаковыми скоростями усадки при спекании наночастиц внутри глобул и глобул между собой. Отметим, что внутренняя структура глобул из наночастиц определяется природой полимера. И в процессе удаления полимера происходит стягивание глобул, что приводит к интенсификации процесса межчастичного взаимодействия и более выгодной упаковке наночастиц в глобуле. Это способствует хорошему спеканию наночастиц внутри глобул. Взаимодействие частиц между глобулами на этом этапе реализуется не в полной мере, что и приводит к формированию развитого порового пространства между глобулами. Анализ структуры керамической пленки, спеченной при температуре 1500°C , показывает наличие зерен округлой формы с размерами $200\text{--}300\text{ нм}$.

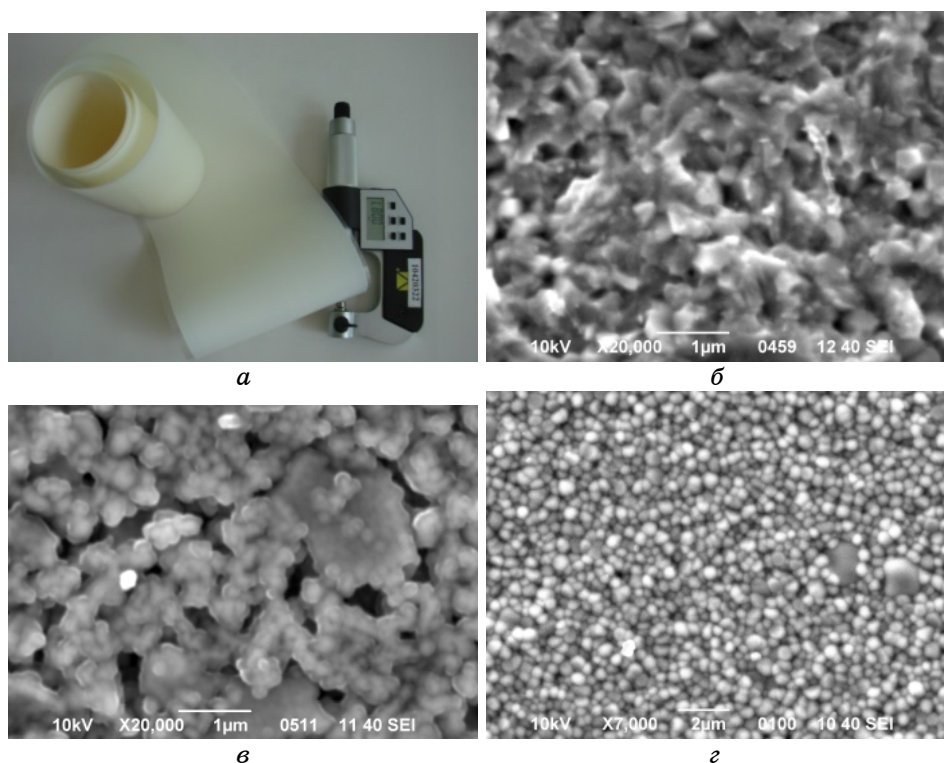


Рис. 1. Внешний вид и морфология эволюции тонкой пленки (по данным РЭМ): *а* — вид сырой пленки на подложке; *б* — микрофотография пленки, высушенной при температуре 30°C; *в* — спеченной при температуре 1100°C; *г* — спеченной при температуре 1500°C.

Известно, что для диоксида циркония при таких температурах формирование зерен происходит в результате рекристаллизации зерен, сформированных при более низких температурах. Согласно данным РЭМ, в пленках на основе диоксида циркония при этих температурах формируется достаточно однородная структура с хорошо ограниченными зернами и незначительным количеством пор, что немаловажно для применения таких структур в фотонике.

Изучение фазового состава при спекании керамических пленок показало, что повышение температуры спекания приводит к появлению кубической фазы в количестве 12%. Это хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, согласно которой в структуре пленок при температуре отжига 1500°C, наблюдаются большие зерна (см. рис. 1). Характерный размер ОКР тетрагональной фазы для структуры спеченных пленок при 1500°C равен 104 нм.

В работе изучены электродинамические свойства пленок разной

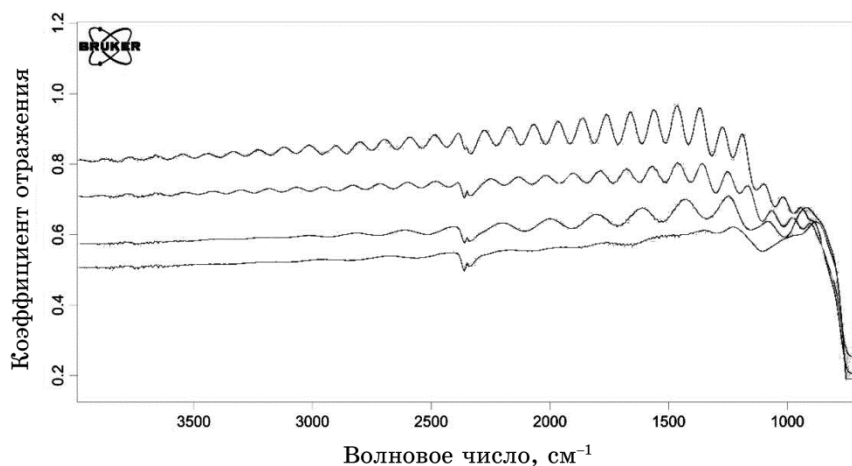


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от длины волны электромагнитного излучения для пленок различной толщины.

толщины, спеченные при температуре 1500°C, в ближнем и среднем ИК-диапазоне. Спектры отражения этих образцов представлены на рис. 2. Как видно из представленных графиков, в области длин волн от 4000 до 1000 см⁻¹ наблюдается интерференционная картина, которую можно объяснить соизмеримостью толщины образца и длины волны рабочего излучения. В области ниже 1000 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения ИК-излучения, обусловленная поглощением связей Zr–O решетки диоксида циркония.

Отметим, что вид интерференционной зависимости зависит от толщины образца, что согласуется с теорией интерференции в тонких пленках [6]. Уменьшение толщины образца приводит к увеличению расстояния между соседними максимумами в интерференционной картине и снижению интенсивности амплитуды. Амплитуда пиков максимальна в диапазоне 1250–1500 см⁻¹, а наиболее четкой является интерференционная картина пленок, толщины которых находятся в интервале от 18 до 23 микрон. Далее, при уменьшении длины волны амплитуда пиков уменьшается.

4. ВЫВОДЫ

В работе исследована возможность использования тонкопленочной технологии для конструирования отдельных фрагментов одномерного ФК с нужными геометрическими параметрами.

Показано, что использование нанопорошков диоксида циркония позволяет создавать наноструктурные керамические пленки достаточно больших размеров с однородной структурой, которые будут

прозрачны в видимом и среднем ИК-диапазоне.

Обнаружено наличие интерференционной картины в области длин волн от 4000 до 1000 см⁻¹, вид которой зависит от толщины исследуемой пленки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light* (New Jersey: Princeton University Press: 2008).
2. S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, *Photonic Crystals: The Road from Theory to Practice* (New York: Springer: 2002).
3. О. А. Горбан', В. А. Лубенец, И. Л. Любчанский, В. В. Буркховетский, И. А. Даниленко, and Т. Е. Константинова, *High Energy Chemistry*, **43**, No. 7: 566 (2009).
4. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**: 609 (2004).
5. R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape Casting Theory and Practice* (Westerville: The American Ceramic Society: 2000).
6. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики* (Москва: Наука: 1973).