Op weg naar een fotonische b a nd gap voor zichtbaar licht?

Efficiëntere miniatuurlasers en andere lichtbronnen, zonnecellen en nieuwe quantumoptica zijn maar enkele van de opwindende mogelijke toepassingen van materialen met een 'fotonische band gap'. Op basis van computersimulaties en theoretische berekeningen doen we in dit artikel een reëel voorstel om via zelforganisatie materialen met deze belangrijke eigenschap voor zichtbaar licht te vervaardigen. *Alfons van Blaaderen en Marjolein Dijkstra*

Alfons van Blaaderen studeerde scheikunde, promoveerde en studeerde natuurkunde aan de Universiteit Utrecht. Hij was werkzaam als postdoc bij Bell labs en als groepsleider bij AMOLF. Vanaf 1999 leidt hij de groep Zachte Gecondenseerde Materie aan de Universiteit Utrecht. Zijn onderzoek richt zich op de synthese en bestudering van colloïdale modelsystemen met toepassingen in fundamentele gecondenseerde materie en fotonica.

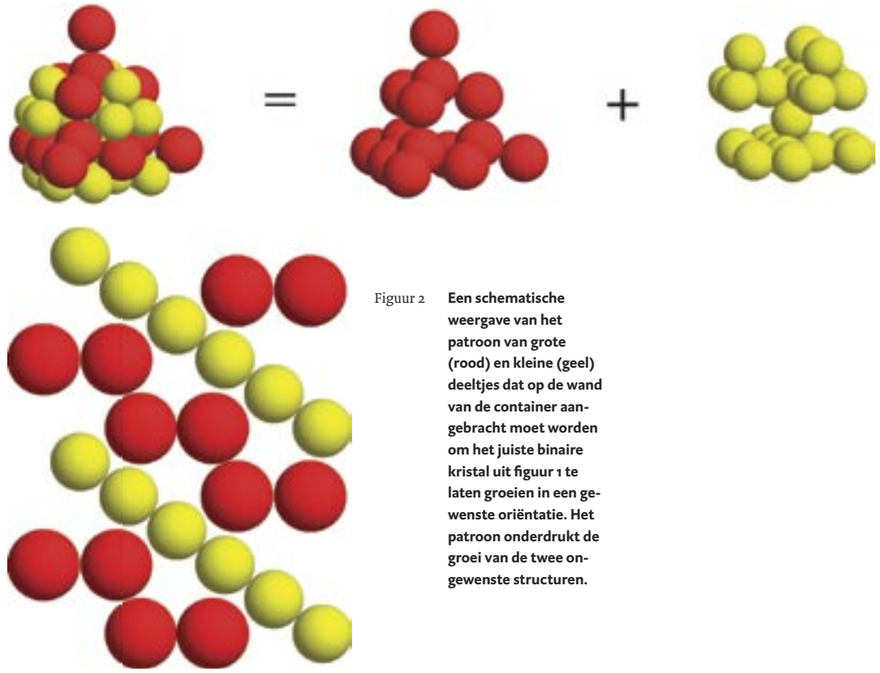
Marjolein Dijkstra studeerde moleculaire wetenschappen aan de Landbouwuniversiteit Wageningen en experimentele natuurkunde aan de Universiteit Utrecht. Zij deed haar promotieonderzoek op AMOLF (Amsterdam) en was postdoc in Oxford, Lyon en Bristol, en onderzoeker bij Shell. Sinds 1999 is zij Universitair (hoofd)docent aan de Universiteit Utrecht. In haar onderzoek richt zij zich op computersimulaties van colloïden, vloeibare kristallen en polymeren.

De karakteristieke eigenschap die fotonische kristallen hun naam geeft, is hun periodiciteit in brekingsindex op een lengteschaal van de golflengte van licht. Deze regelmatige variatie resulteert in een wisselwerking van het kristal met fotonen die grote analogie vertoont met de wisselwerking van een halfgeleider met elektronen. In een halfgeleider kunnen elektronen met een energie in de zogenaamde band gap zich niet voortplanten; hetzelfde geldt voor fotonen met een energie die overeenkomt met de fotonische band gap. Hoewel conceptueel eenvoudig, is er ondanks grote vorderingen in het maken van steeds kleinere structuren nog steeds geen 3D-structuur gerealiseerd met een band gap voor zichtbaar licht, daar waar infrarood licht, met een langere golflengte, al wel binnen de mogelijkheden ligt. Onderzoek verricht in de Utrechtse groep Zachte Gecondenseerde Materie heeft geleid tot een route die dergelijke structuren kan opleveren via de zelforganisatie van submicrondeeltjes, ook wel colloïden genoemd. De resultaten werden onlangs beschreven in *Nature Materials* [1] en werden van commentaar voorzien in een *News and Views* bijdrage in hetzelfde nummer [2].

Geen band gap voor zichtbaar licht

Er zijn drie parameters die bepalen of een kristal een fotonische band gap heeft of niet: 1) het brekingsindexcontrast, 2) de kristalsymmetrie en 3) de roosterconstante. Allereerst dient het verschil in brekingsindex tussen de verschillende materialen waaruit het kristal is opgebouwd relatief groot te zijn. Daarnaast moet de absorptie van licht in het fotonisch kristal beperkt blijven. Aan deze combinatie van eisen is moeilijk te voldoen. Silicium, bijvoorbeeld, heeft een heel hoge brekingsindex, maar absorbeert te veel in het zichtbare deel van het spectrum. In het nabije infrarood voldoet silicium wel. De tweede parameter is gerelateerd aan de eerste. De symmetrie van het kristal en ook van de mate van perfectie van het kristalrooster bepalen het contrast dat nodig is voor het openen van een band gap. Ondanks grote vooruitgang in meer conventionele microfabricagemethoden, zoals lithografie, is de derde vereiste, een roosterconstante rond de 200 nm, ervoor verantwoordelijk dat het nog niet gelukt is om 3D-structuren te maken van voldoende kwaliteit.

Tot nu toe was de kristalsymmetrie in combinatie met het brekingsindexcontrast een obstakel voor het gebruik van zelforganisatie. Colloïdale deeltjes met afmetingen groter dan een micrometer hebben namelijk al wel een essentiële rol gespeeld bij de fabricage van fotonische kristallen met een band gap in het nabije infrarood. Colloïden kunnen zich namelijk gemakkelijk ordenen in een dichtstgepakte stapeling van bollen (een zogenaamd vlakgecentreerd kubisch rooster, beter bekend onder de Engelse afkorting: fcc: face centered cubic). Voor de vervaardiging van zo'n fcc-kristal met een band gap is het nodig dat het materiaal met de hoge brekingsindex, silicium bijvoorbeeld, niet de plaats inneemt van de bollen, maar juist van de ruimte ertussen. Dergelijke kristallen van 'luchtbollen' kunnen worden gemaakt door een fcc colloïdaal kristal van, bijvoorbeeld, glazen bollen (silica) te vullen met een materiaal dat een hoge brekingsindex heeft en de silica bollen vervolgens te verwijderen. Het verkleinen van de colloïdale deeltjes tot onder de 200 nm, om daarmee een band gap voor zichtbaar licht te krijgen, is niet het probleem; wel het feit dat silicium zichtbaar licht absorbeert. Voor fcc 'luchtbolkristallen' zijn er in het zichtbare deel van het spectrum eigenlijk geen materialen te vinden die een voldoende hoge brekingsindex (n > 3) hebben zonder aanzienlijke absorptie. Al meer dan tien jaar is bekend dat kristallen met een structuur die overeenkomt met die van diamant een band gap openen bij een duidelijk lager brekingsindexcontrast. Voor dergelijke kristallen zouden materialen zoals titaniumdioxide en zinksulfide ook in het zichtbare deel van het spectrum goed bruikbaar zijn. Dit jaar hebben theoretische berekeningen laten zien dat er nóg een speciale kristalstructuur is die een band gap opent bij een vrijwel even laag brekingsindexcontrast als diamant. Deze structuur staat in de vastestoffysica bekend onder de naam van een bepaald mineraal: pyrochloor.



Figuur 1 **Het nieuw gevonden, binaire kristal bestaande uit deeltjes met een verhouding in hun stralen van ~0,8. De twee subroosters, die van de grote deeltjes (diamant, rode deeltjes) en die van de kleine deeltjes (pyrochloor, gele deeltjes), worden ook getoond.**

Figuur 2 **Een schematische weergave van het patroon van grote (rood) en kleine (geel) deeltjes dat op de wand van de container aangebracht moet worden om het juiste binaire kristal uit figuur 1 te laten groeien in een gewenste oriëntatie. Het patroon onderdrukt de groei van de twee ongewenste structuren.**

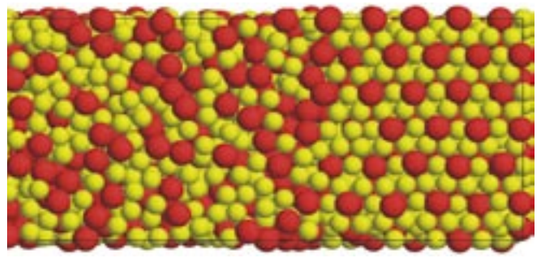
Nieuw binair kristal

Door gericht giswerk in combinatie met computersimulaties hebben we condities gevonden waarbij door spontane kristallisatie van colloïdale deeltjes met twee afmetingen zich een zogenaamd binair kristal vormt. De grote bollen in het binaire kristal nemen de diamantstructuur aan en de kleine bollen de structuur van pyrochloor (zie Figuur 1). Hiermee kunnen we dus beide 'optimale' kristalstructuren in één keer realiseren. Aangezien de band gap zich alleen opent in de diamant- of pyrochloorstructuur, en niet in het binaire kristal zelf, is er nog wel een extra stap nodig: één van de twee bollen dient verwijderd te worden. Een dergelijke stap is te realiseren door de deeltjes van verschillende materialen te maken, bijvoorbeeld een organisch deeltje (zoals polystyreen of plexiglas) in combinatie met titaniumdioxide of zinksulfide. De organische deeltjes verdwijnen door verhitting, een procedure die in Utrecht al voor andere kristallen is gebruikt. Ook zijn de benodigde deeltjes met een hoge brekingsindex, in de vorm van titaniumdioxide en zinksulfide, al eerder in de groep ontwikkeld.

Wet van Murphy

Dit is echter niet het complete verhaal. Zoals wel vaker trad tijdens het onderzoek ook Murphy's wet in werking. Uit de computersimulaties van FOM-onderzoeker Antti-Pekka Hynninen, momenteel werkzaam aan de universiteit van Princeton, bleek namelijk dat onder de condities waarbij de binaire structuur zich vormde ook twee andere binaire kristallen kunnen ontstaan, met vrijwel exact dezelfde mate van thermodynamische stabiliteit. Berekeningen van FOM-onderzoeker Job H. J. Thijssen en Nanoned-onderzoekster Esther C. M. Vermolen toonden aan dat deze structuren helaas fotonisch lang niet zo optimaal zijn. Er is daarom nog een truc nodig om de groei van de gewenste structuur te laten plaatsvinden ten koste van de groei van de andere twee: het aanbrengen van een wand met een laag vastgeplakte bollen met de structuur van één van de kristalvlakken van het gewenste kristal leverde in computersimulaties het gewenste resultaat op (figuur 2). Deze

techniek, die in Utrecht is ontwikkeld en bekend staat onder de naam colloïdale epitaxie, is al verschillende malen met succes toegepast in experimenten van deeltjes met één grootte. De eerste experimentele stappen op weg naar het vervaardigen van wanden met de juiste structuur zijn al gezet, maar optimalisatie van de ideale omstandigheden zal nog veel onderzoek vergen, o.a. omdat er kinetische effecten, zoals een glasovergang een rol kunnen spelen en omdat voor een experimenteel systeem de effectieve stralen ook niet zo exact zijn in te stellen als nodig is. Vooral de mogelijkheid om structuren met een band gap voor zichtbaar licht te realiseren via een, in principe, goedkope route is echter meer dan voldoende motivatie om de gepresenteerde route niet alleen werkend te krijgen in het silicium van een computerchip, maar ook in het silica van een reageerbuis.



Figuur 3 **Een snapshot uit een computersimulatie waar het juiste kristal (figuur 1) aan het groeien is op een patroon zoals in figuur 2 weergegeven.**

Referenties

1 A.-P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra, en A. van Blaaderen, *Nature Materials* **6** (2007), 202-205.

2 D. J. Norris, *Nature Materials* **6** (2007), 177-178.