

Op weg naar een fotonische band gap voor zichtbaar licht

Efficiëntere miniatuur-lasers en andere lichtbronnen, zonnecellen en nieuwe kwantumoptica zijn maar enkele van de opwindende mogelijkheden die in nauw verband staan met een zogenaamde ‘fotonische band gap’. Onderzoekers van de Universiteit Utrecht zetten een belangrijke stap op weg naar de realisering van materialen met deze belangrijke eigenschap voor zichtbaar licht.

Dé karakteristieke eigenschap die fotonische kristallen hun naam geeft, is hun driedimensionale (3D) 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 die ligt in de zogenaamde band gap, een uit het Engels geleende term, zich niet voortplanten; hetzelfde geldt voor fotonen met een energie (of golflengte) 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. Onderzoekers in de Utrechtse *zachte gecondenseerde materie* groep van Alfons van Blaaderen en Marjolein Dijkstra zijn er nu in geslaagd om een route te vinden die tot dergelijke structuren kan leiden via de zelforganisatie van submicron-deeltjes, welke ook wel colloïden genoemd worden. De resultaten worden beschreven in *Nature Materials*, een relatief nieuw blad dat in heel korte tijd de hoogste ‘impact factor’ van alle bètawetenschappelijke tijdschriften heeft bereikt.

Waarom is, ondanks de lonkende mogelijkheden voor zowel fundamenteel als toegepast onderzoek, een fotonisch kristal met een band gap voor zichtbaar licht nog niet gerealiseerd? Dit heeft te maken met een combinatie van drie eigenschappen die bepalen of een fotonisch kristal een band gap heeft of niet: 1) het brekingsindexcontrast, 2) de kristalsymmetrie en 3) de roosterconstante. De eerste vereiste komt erop neer dat het verschil in brekingsindex tussen de verschillende materialen waaruit het kristal is opgebouwd relatief groot moet zijn.¹ Wil het kristal zijn nuttige eigenschappen kunnen uitoefenen, dan dient de absorptie van licht vrijwel afwezig te zijn. Jammer genoeg beperkt dit het aantal materialen dat gebruikt kan worden sterk. Silicium, bijvoorbeeld, heeft een heel hoge brekingsindex, maar absorbeert te veel in het zichtbare deel van het spectrum. In het nabije-infrarood (NIR) voldoet silicium wel, aangezien het in dat golflengtegebied nauwelijks absorbeert. De tweede vereiste voor een fotonische band gap is gerelateerd aan de eerste. Het contrast dat nodig is voor het openen van een band gap is sterk afhankelijk van de symmetrie van het kristal en ook van de mate van perfectie van het kristalrooster. Ondanks grote vooruitgang in meer conventionele microfabricagemethoden, zoals lithografie, is de derde vereiste er voor verantwoordelijk dat het nog niet gelukt is om 3D structuren te maken van voldoende kwaliteit met roosterafstanden rond de 200 nm (1/5 micrometer).

De tweede eis, de kristalsymmetrie, in combinatie met de eerste eis, het brekingsindexcontrast, was tot nu toe een obstakel voor het gebruik van zelforganisatie. Colloïdale deeltjes met afmetingen boven een micrometer, oftewel 1/1000 mm, 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

¹ De brekingsindex is een maat voor de voortplantingssnelheid van licht in een homogeen materiaal, die altijd kleiner is dan de voortplantingssnelheid in vacuüm.

dichtstgepakte stapeling van bollen (een zogenaamd vlak-gecentreerd kubisch rooster, beter bekend onder de Engelse afkorting: fcc). Voor de fabricage 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 eromheen. Dergelijke kristallen van luchtbollen kunnen worden gemaakt door een fcc colloïdaal kristal van, bijvoorbeeld, glazen bollen te vullen met een materiaal dat een hoge brekingsindex heeft en de 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 hebben zonder aanzienlijke absorptie. Al langer 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 nog een speciale kristalstructuur is die een band gap opent bij een vrijwel even laag brekingsindexcontrast als diamant. Deze structuur staat in de vaste-stoffysica bekend onder de naam van een bepaald mineraal: *pyrochloor*.

De Utrechtse vondst bestaat eruit dat de onderzoekers, door gericht giswerk in combinatie met computersimulaties, condities hebben gevonden waarbij door spontane kristallisatie van colloïdale deeltjes met twee afmetingen een zogenaamd binair kristal kan worden gevormd. De grote bollen in het binaire kristal nemen de diamant structuur aan en de kleine bollen de structuur van pyrochloor (zie Figuur 1). Hiermee kunnen dus beide 'optimale' kristalstructuren in één keer worden gerealiseerd. Aangezien de band gap alleen opent in diamant en pyrochloor, en niet in het binaire kristal zelf, is er nog wel een extra stap nodig. De grote bollen dienen verwijderd te worden, hetgeen pyrochloor oplevert, of de kleine bollen dienen te verdwijnen, hetgeen diamant structuren geeft. Een dergelijke stap is te realiseren door de deeltjes van verschillende materialen te maken, bijvoorbeeld een organisch deeltje (zoals polystyreen) in combinatie met titaniumdioxide. De organische deeltjes kunnen dan door verhitting verwijderd worden, 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.

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. Eenvoudigweg het aanbrengen van een wand met een laag vastgeplakte bollen met de structuur van één van de kristalvlakken van het gewenste kristal bleek in computersimulaties het gewenste resultaat op te leveren (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. 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. Vooral de mogelijkheid om structuren met een band gap voor zichtbaar licht te kunnen 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 lab.

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 Links: 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. Rechts: een snapshot uit een computer simulatie waar het juiste kristal (Figuur 1) aan het groeien is op een patroon zoals links weergegeven.