



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 549.514.53

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах

В. А. Маслов¹, С. Б. Кравцов¹, И. А. Новиков¹, В. А. Усачев², П. П. Федоров^{1✉}, В. Б. Цветков¹, Е. Г. Яроцкая¹

¹Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

²Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, к. 1, Москва 105005, Российская Федерация

Аннотация

Фотонно-кристаллические опаловые матрицы представляют собой объемные пространственные периодические структуры на основе аморфных сферических частиц кремнезема по размерам сравнимых с длиной волны видимого света. Данные структуры весьма перспективны в качестве матриц для создания новых функциональных материалов. В работе исследовано формирование регулярной опаловой структуры на диэлектрических подложках при испарении капель и слоев коллоидных растворов на основе этилового спирта и воды с различной концентрацией сферических частиц SiO₂ диаметром около 250 нм, синтезированных методом Штобера.

Ключевые слова: опаловые структуры, метод подвижного мениска, тетраэтоксисилан, седиментация, лиофильная среда, иризация

Благодарности: Авторы выражают благодарность Д. В. Калинину за многочисленные консультации по вопросам синтеза МСЧК и создания регулярных опаловых структур на их основе, Н. Э. Кононенко - за ценные советы по дистилляционной перегонке ТЭОС, В. Ю. Храмову - за участие в обсуждении результатов исследований, И. В. Маслову - за помощь в обеспечении экспериментов необходимым оборудованием и материалами, а также выражают признательность сотрудникам Университета ИТМО М. А. Баранову и А. Н. Сергееву за получение изображений опаловых структур на СЭМ.

Для цитирования: Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(1): 69–75. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

For citation: Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. Specifics of the formation of regular opal structures from spherical silica particles in various colloidal solutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 69–75. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г., 2022



1. Введение

Опаловые матрицы представляют собой гра-нецентрированную кубическую решетку (ГЦК), сформированную из близких по диаметру плотно упакованных сфер аморфной окиси кремния (SiO_2) с размерами 0.1–1.0 мкм. Между сферами SiO_2 существует подрешетка пустот, доступных для заполнения другими материалами. Такие структуры являются основой для создания фотонных кристаллов, обладающих запрещенной зоной для электромагнитного излучения с длинами волн, соизмеримыми с параметрами периодической структуры. Заполняя пустоты между структурными единицами опаловой матрицы различными веществами, можно создавать периодические наноконкомпозиты оптически-активных материалов для оптоэлектроники, а также для полупроводниковой техники, фотонных сред на основе опал-полупроводник, систем магнитной записи и других [1–11].

Первой задачей на пути создания регулярных опаловых структур является синтез сферических частиц кремнезема, отклонения в размерах которых не должны превышать единиц процентов. Наиболее подходящим для этого признан метод Штобера [12]. Он основан на гидролизе тетраэтоксисилана (TEOS) в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Впервые метод описан в 1956 г. *G. Kolbe* [13], усовершенствован в работах *W. Stober* с соавторами. Этот метод позволяет получить частицы SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров — от десятков нанометров до нескольких микрометров. Размер и сферичность частиц зависят от чистоты и соотношения реагентов, температуры, состава коллоидного раствора, чаще - на основе этилового спирта. Следующей весьма важной и не менее сложной задачей является получение упорядоченных микроструктур 2-D и 3-D с линейными размерами до нескольких миллиметров. Наиболее популярный метод создания подобных структур – метод естественной седиментации в спиртовых коллоидных растворах, при котором частицы оседают на плоскую горизонтальную подложку со скоростью, определяемую законом Стокса [1]. Для формирования опаловых слоев в единицы миллиметров требуется несколько недель.

Для спиртовых сред неплохо зарекомендовал себя метод подвижного мениска [8, 9], когда на наклонную или вертикальную подложку осаждаются сферические частицы кремнезема при испарении спиртовой суспензии. Несмотря

на то, что совершенство плёнок опала, полученных при формировании регулярной структуры, в спиртовых средах выше, чем у объёмных образцов, количество трещин и дислокаций в полученных образцах достаточно большое, и с трудом удается найти бездислокационные участки размером порядка 1 мм². В полученной данным методом пленке наблюдаются сетки из горизонтальных и вертикальных полос [10], которые авторы связывают с флуктуациями температуры и концентрации частиц в испаряющемся растворе в условиях, которые сложно контролировать.

Очень перспективный метод формирования регулярной структуры из сферических субмикронных частиц кремнезема разработан группой исследователей под руководством Д. В. Калинина [1, 5]. Он заключается в укладке частиц в объеме капли или тонкого слоя толщиной в 0.1–0.5 мм в лиофильной среде на основе диметилсульфоксида. Для увеличения подвижности сфер кремнезема к достаточно вязкой суспензии добавлялся пластификатор - изопропанол. В процессе формирования в объеме суспензии структура проявляет пластичность, которая существенно уменьшает сбой в регулярной укладке и вероятность появления микротрещин разрыва при усадке во время сушки пленки. Данный метод позволил получить 3-D структуру опала толщиной в несколько десятков слоев частиц SiO_2 на площади в 1–2 квадратных сантиметра.

В литературе недостаточно сравнительных данных о формировании регулярных структур опала субмикронными частицами кремнезема из различных суспензий в зависимости от концентрации растворов. Поэтому целью данной работы являлось сравнение основных суспензий, часто используемых многими исследователями в качестве сред для создания регулярных опаловых структур на основе этилового спирта и воды. Было принято решение исследовать возможность использования в качестве растворителя 50-% раствора этилового спирта в воде, о котором в литературе практически нет информации. Для корректности проводимых экспериментов мы использовали частицы кремнезема, синтезированные методом Штобера непосредственно в лаборатории.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов для синтеза сферических частиц кремнезема использовались следующие химические вещества: спирт этиловый 95 % фирмы Alfa-him, аммиак с концентраци-

ей 25 % марки «ч.д.а.», тетраэтоксисилан различных производителей (российских и зарубежных) марок «ч.д.а.» и «о.с.ч.» и дистиллированная вода.

Для дистилляции тетраэтоксисилана была собрана установка, состоящая из трехгорлой колбы и холодильника из термостойкого стекла. С целью увеличения точности разделения реактива на фракции колба устанавливалась в специально изготовленную электрическую печь, регулирующую с помощью прецизионного терморегулятора на основе блока РИФ-101. Для контроля температуры использовалась платино-родиевая термопара, установленная у входного отверстия в холодильник. Каждый состав тетраэтоксисилана разделялся на 4–5 фракций в интервале 165–173 °С. Эксперименты проводились с каждой фракцией отдельно. Наилучшие результаты были получены с наиболее летучей фракцией тетраэтоксисилана.

Для того чтобы избежать появления влаги в ходе дистилляции использовалась продувка системы аргоном и применялась трубка с прокаленным хлоридом кальция. Синтез частиц кремнезема проводился в стеклянной посуде емкостью 50–200 мл путем смешивания компонентов при 20 °С. Раствор перемешивался на магнитной мешалке ММ-5 или на виброплатформе Meos Praha T2 в течение 1–2 часов, после чего формирование частиц происходило за период от 8 до 24 часов уже без механических воздействий. Синтезированные сферические частицы кремнезема отделялись от спиртового раствора в центрифуге «Элекон Р10-01» или ЦУМ-1, переоборудованной для работы с пробирками объемом 50 мл и скоростью вращения 1500–2000 об/мин. Полученные осадки, содержащие минимальное количество влаги, переносились в емкости, содержащие: а) этиловый спирт C_2H_5OH ; б) водно-спиртовой раствор с концентрацией 1:1; в) дистиллированную воду - для получения суспензии с концентрацией частиц кремнезема от 15 до 0.5 масс. %.

Слои и капли суспензий с различной концентрацией частиц кремнезема наносились стеклянным стержнем, либо пипеткой или кисточкой на стеклянную пластинку размером 24×24×0.17 мм (покровные стекла микроскопа). Относительное изменение веса подложки до и после нанесения капли фиксировалось на аналитических весах ВЛА-200 с точностью до 0.2 мг. Также фиксировались время испарения коллоидного раствора и площадь растекания капли, что позволило рассчитать толщину слоя раствора и пленки из сфер кремнезема после высыхания

суспензии. Нами визуально или с помощью микроскопа МБС-2 наблюдалось наличие интерференционной картины от пленки (иризация) в случае регулярной укладки сфер SiO_2 при угле отражения около $\sim 5^\circ$. Определялась также трещиноватость пленки на просвечивающем микроскопе БИОЛАМ при увеличениях 50× и 200×. Для изучения структуры поверхности пленок использовался электронный микроскоп Carl Zeiss EVO LS 10

3. Результаты и обсуждение

Нами, как и авторами работ [7, 11], было установлено, что воспроизводимость экспериментов по получению монодисперсионных частиц кремнезема очень сильно зависит от качества тетраэтоксисилана. При использовании тетраэтоксисилана различных производителей в идентичных условиях нами были получены различные по форме и размерам частицы кремнезема, из которых трудно было получить упорядоченные регулярные структуры. Диаметр частиц кремнезема отличался в 2-4 раза (рис. 1).

Только при использовании ТЭОС, очищенного от высокотемпературных фракций, удалось получить воспроизводимые монодисперсионные частицы кремнезема. Для дальнейших исследований мы использовали частицы размером 250 ± 10 нм. В табл. 1 представлены характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2 . Установлено, что высота капель уменьшается при уменьшении концентрации суспензии. Заметно умень-

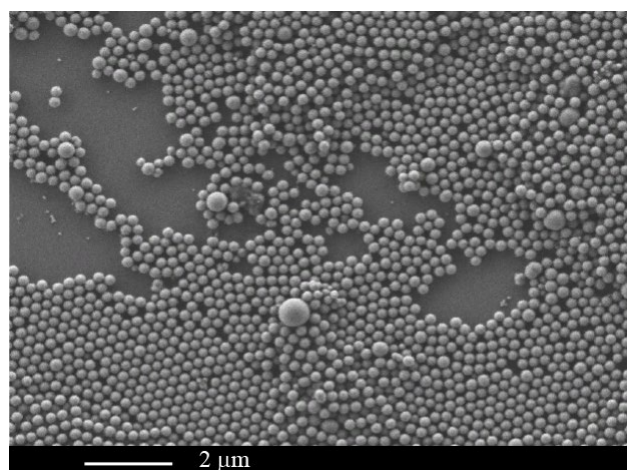


Рис. 1. Различные по диаметру сферы SiO_2 , получаемые при использовании коммерческого реактива ТЭОС (метод подвижного мениска в 10% й спиртовой суспензии)

шается и средняя толщина пленок кремнезема, которая в 10%-й суспензии составляет около 5 мкм, а в суспензии 2.5 % – около 1 мкм. Судя по тому, что во всех составах выше 1 % отчетливо наблюдается иризация (как визуально, так и под микроскопом в угловом отражении света от поверхности под углом $\sim 5^\circ$), можно говорить о регулярной упаковке субмикронных частиц SiO_2 в высохших каплях спиртовой суспензии. Дефекты представлены в виде трещин радиального направления от внешней, периферийной части к центру, подобных лучам. Наши результаты согласуются с результатами работы [11], в которой авторы провели моделирование процессов укладки частиц различными методами и показали идентичность схемы формирования пленки SiO_2 из спиртовых суспензий методами подвижного мениска и испарения капли.

Нами выявлены различия в формировании регулярной опаловой структуры в слое или капле спиртовой суспензии в зависимости от концентрации частиц кремнезема. Структура иризирующего слоя при концентрации частиц кремнезема в суспензии 10 % и выше, как и описывается в работе [6], неоднородная, причем периферийная часть пленки значительно толще, иризация здесь максимальная, а ближе к центру уменьшается (рис. 2).

В каплях спиртовой суспензии с концентрацией частиц SiO_2 ниже 10 масс. % наблюдается растекание капель на большую площадь, и их толщина заметно выравнивается. Внешнее кольцо уплотнения по периферии капли практически незаметно, а однородность пленок по всей площади растекания увеличивается. В табл. 2 приведены характеристики пленок из сферических

Таблица 1. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Концентрация кремнезема, масс. %									
	15	10		5		3		1		0.5
Масса капли, мг	6.7	11	5.5	8.8	4.4	8	4	1	2.6	5
Площадь капли, cm^2	0.8	2.5	0.8	4.0	2.2	3.8	2.3	1.2	2.1	3
Плотность суспензии, g/cm^3	0.9	0.85	0.85	0.82	0.82	0.8	0.8	0.79	0.79	0.79
Высота капли, мкм	93	50	80	26	24	26	22	10	16	12
Высота слоя наносфер SiO_2 , мкм		5.6		1.3		1.2				
Иризация пленки	+	+	+	+	+	+	+	слаб.	слаб.	? -

Таблица 2. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водной суспензии в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель H_2O	Концентрация кремнезема, масс. %						
	15	10	5	2.5	1	0.5	
Масса капли, мг	15.8	16.3	15.8	12.8	15.8	15.0	
Площадь, cm^2	0.5	0.7	0.7	0.8	1.1	0.6	
Плотность суспензии, g/cm^3	1.06	1.04	1.02	1.01	1.0	1.0	
Высота капли, мкм	300	224	220	170	145	135	
Иризация пленки	+	+	+	слаб.	-	-	

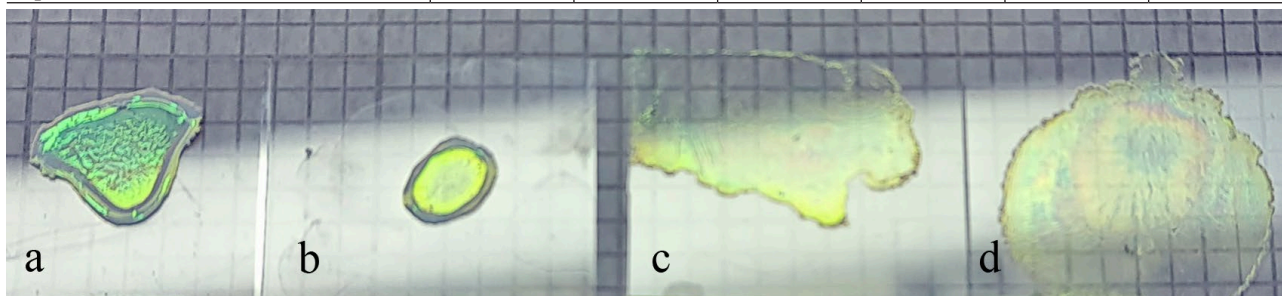
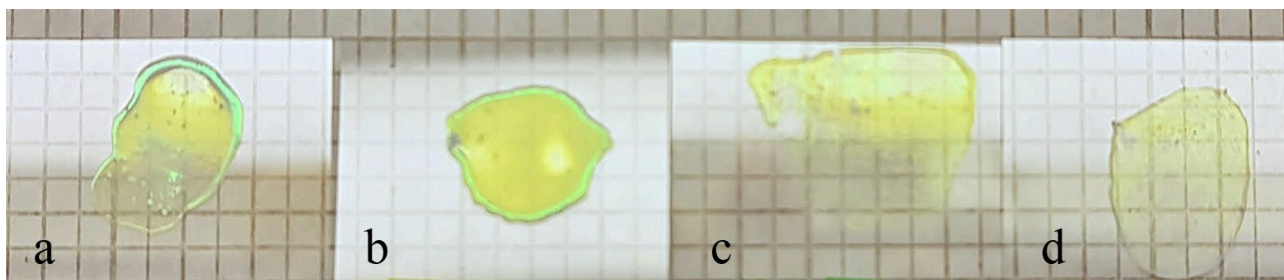


Рис. 2. Пленки из сферических частиц SiO_2 , образовавшиеся при испарении капель спиртовой суспензии SiO_2 с различной концентрацией субмикронных сфер кремнезема (см. табл. 1). а – концентрация SiO_2 15 %; б – концентрация SiO_2 10 %; в – концентрация SiO_2 5 %; г – концентрация SiO_2 3 %

Таблица 3. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водно-спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(50\%)+\text{H}_2\text{O}(50\%)$	Концентрация кремнезема, масс. %								
	15	10	5	3	2.5	1	0.5		
Масса капли, мг	15.8	16.3	14.1	15.8	16.3	13.8	14.8	15.6	15
Площадь капли, см^2	0.55	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.85	1.0	0.9
Плотность суспензии, $\text{г}/\text{см}^3$	0.96	0.94	0.94	0.92	0.92	0.91	0.9	0.9	0.9
Высота капли, мкм	300	250	210	240	195	190	190	170	185
Высота слоя наносфер SiO_2 , мкм			1.2		1.1		0.2		
Иризация пленки	+	+	+	+	+	+	+	слаб	?

**Рис. 3.** Пленки из сферических частиц SiO_2 , образовавшиеся при испарении капель суспензии на основе (50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 50 % H_2O) с различной концентрацией субмикронных сфер кремнезема: а – концентрация SiO_2 10 %; б – концентрация SiO_2 5 %; в – концентрация SiO_2 2.5 %; г – концентрация SiO_2 1 %

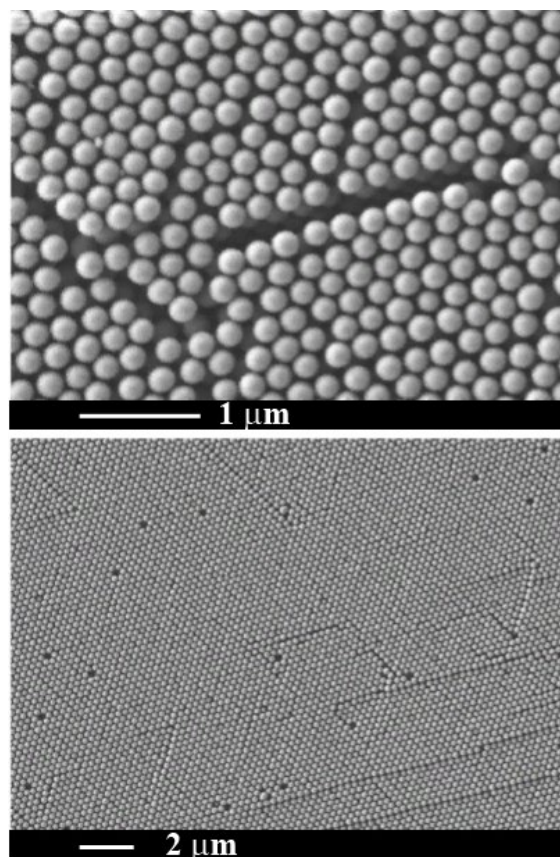
частиц кремнезема, сформированных из водной суспензии в зависимости от концентрации SiO_2 .

При этом было установлено, что время испарения капли составляет 4–6 часов, а однородность толщины пленки выше, чем при использовании спиртовых составов с большой концентрацией (> 10 масс. %). Иризация, менее яркая, чем в суспензиях со спиртом, наблюдается только в плотных суспензиях с концентрацией SiO_2 5 % и более.

При использовании водно-спиртовой (50%-й концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) суспензии были получены пленки, подобные образцам, сформированным при испарении спиртовой суспензии (рис. 3).

В табл. 3 приведены характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водно-спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2 . Среднее время испарения капли составляло 25–30 минут, что в несколько раз больше, чем время испарения спиртовых суспензий, но на порядок меньше, чем время испарения водной суспензии. Толщина иризирующих пленок с минимальной концентрацией SiO_2 меньше, чем полученная в спиртовых суспензиях, а растекание капель суспензии с концентрацией 2.5 и 1 % – более однородное (рис. 3).

На рис. 4 представлена фотография пленки из сфер кремнезема, образовавшейся при испа-

**Рис. 4.** Регулярная структура слоя из сфер кремнезема диаметром 250 ± 10 нм, образовавшегося при испарении слоя 10%-й водно-спиртовой (50 %) суспензии на горизонтальной подложке

рении слоя водно-спиртовой (50 %) суспензии на стеклянной горизонтальной подложке.

4. Выводы

Пленки из субмикронных сфер кремнезема, образовавшиеся при испарении коллоидных растворов различной концентрации на основе этилового спирта, воды и спиртового (50 %) раствора в воде, характеризуются концентрической и радиальной полосчатостью. По мнению авторов [10], по всей видимости, причина этого, как и серии горизонтальных и вертикальных полос при использовании метода подвижного мениска, одна: изменение концентрации растворенных в суспензии частиц кремнезема. Сравнение рельефа пленок, полученных в одинаковых условиях методом подвижного мениска на наклонной подложке и испарения капли суспензии на горизонтальной подложке, показывает, что в последнем случае рельеф полос значительно меньше, дефектность слоев – меньше. Мы предполагаем, что использование водно-спиртовой суспензии сферических частиц кремнезема для получения слоев опала на горизонтальной подложке является перспективным для повышения регулярности и качества пленок.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. *Благородные опалы, природные и синтетические*. Новосибирск: Наука; 1987.
2. Самойлович М. И., Ивлева Л. И., Цветков М. Ю., Клещеева С. М. Монокристалл SBN: Yb/Опаловая матрица (SiO₂):Er композит как нанофотонная структура. В книге: *Наноструктурированные тонкие пленки и нанодисперсионно упрочненные покрытия*. 2004. 279–284 с.
3. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Плеханов А. Н., Соболев Н. В. Механизм образования регулярных структур благородного опала в виде пленок на поверхности твердых тел. *Доклады Академии наук*. 2005;402(2): 227–229. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9149524>

4. Синицкий А. С., Кнотько А. В., Третьяков Ю. Д. Особенности синтеза фотонных кристаллов на основе SiO₂ методом самоорганизации коллоидных микрочастиц. *Неорганические материалы*. 2005;41(11): 1336–1342. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17324620>

5. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Шабанов В. Ф. Рост монокристаллических пленок опала из лиофильных суспензий. *Доклады Академии наук*. 2007;416(5): 616–619. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9533915>

6. Камашев Д. В. *Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема*. Екатеринбург: УрОРАН, Коми научный центр, институт геологии; 2007. 34–59 с.

7. Цветков М. Ю. Автореферат дисс. канд. ф.-м. наук. *Нанокмозиты на основе опаловых матриц как фотонные среды*. Шатура, 2008. 119 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/nanokompozity-na-osnove-opalovykh-matrits-kak-fotonnye-sredy>

8. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Орловский Ю. В., Осико В. В., Самойлович М. И. Преобразование люминесценции лазерных красителей в вынужденное излучение в опаловой матрице. *Квантовая электроника*. 2008;38(7): 665–669. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451656>

9. *Фотонные кристаллы и нанокмозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства*. Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я. (ред.). Новосибирск: Издательство СО РАН; 2009. с. 9–41.

10. Молчанов С. П., Лебедев-Степанов П. В., Климонский С. О., Шеберстов К. Р., Третьяков С. Ю., Алфимов М. В. Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке. *Российские нанотехнологии*. 2010;5(5-6): 54–58. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14999150>

11. Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. А., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. Самосборка наночастиц в микробъем коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4): 5–23. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18913089>

12. Stober W., Fink A., Bohn E. J. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968;26(1): 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

13. Kolbe G. *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsaure*. Dissertation. Jena: Friedrich-Schiller Universität; 1956.

Информация об авторах

Маслов Владислав Александрович, с. н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8793-6033>
iofran.tarusa1@yandex.ru

Кравцов Сергей Борисович, н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0558-1222>
habbot@yandex.ru

Новиков Иван Александрович, н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4898-4662>
i.novikov@niigb.ru

Усачев Вадим Александрович, к. т. н., начальник отдела, Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет) (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8962-3532>
vau@bmstu.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Цветков Владимир Борисович, д. ф.-м. н., заместитель директора по научной работе, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1483-3308>
tsvetkov@lsk.gpi.ru

Яроцкая Евгения Григорьевна, к. х. н., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6704-1964>
yar461@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.11.2021; одобрена после рецензирования 15.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.