

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АДсорбЦИЮ ПАРОВ ВОДЫ И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОПАЛОВЫХ СТРУКТУР

© 2019 г. В. М. Масалов<sup>1</sup>\*, А. К. Зотов<sup>1</sup>, П. В. Долганов<sup>1</sup>, В. К. Долганов<sup>1</sup>,  
Н. С. Сухина<sup>1</sup>, Г. А. Емельченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

\*e-mail: masalov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

Исследованы сорбционные свойства относительно паров воды плотноупакованных опаловых структур, сложенных монодисперсными сферическими частицами кремнезема с диаметрами от 150 до 350 нм. Установлено, что полимолекулярная адсорбция воды с последующей капиллярной конденсацией происходит в мезо- и микропорах внутри структурообразующих частиц. Максимальная величина адсорбции практически совпадает с удельным объемом внутренних пор частиц и составляет  $\sim 0.13$  г  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 г сухого  $\text{SiO}_2$ . Показано влияние температуры отжига опаловых матриц на их адсорбционные свойства и эффективный показатель преломления. Получены экспериментальные зависимости показателя преломления сухих и заполненных адсорбированной водой опаловых структур от температуры их отжига.

**Ключевые слова:** золь–гель-метод, кремнезем, диоксид кремния, опалоподобные структуры, мезопористые структуры, адсорбция воды, эффективный показатель преломления

**DOI:** 10.1134/S0002337X19020064

### ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы, представляющие собой упорядоченные структуры из диэлектрических элементов с периодическим изменением показателя преломления [1–4], остаются в центре внимания исследователей, занимающихся созданием материалов для нанофотоники [5, 6]. Глобулярные фотонные кристаллы обычно создают путем самоорганизации сферических частиц с размерами, сопоставимыми с длиной волны излучения видимого диапазона. Такие структуры часто называют “опалоподобными” или “опаловыми” из-за их сходства с природными опалами.

Опаловые структуры, состоящие из шаров аморфного  $\text{SiO}_2$  и воздуха в порах, демонстрируют свойства фотонного кристалла: селективное отражение видимого света и угловую зависимость длины волны отраженного света. Отражение от плоскости (111) в плотноупакованной ГЦК-структуре имеет наибольшую интенсивность. Условие максимального брэгговского отражения света описывается формулой

$$\lambda_{\max} = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\varphi}, \quad (1)$$

где  $\lambda_{\max}$  – длина волны максимума отражения света,  $d$  – межплоскостное расстояние,  $n_{\text{eff}}$  – эф-

фективный показатель преломления опаловой структуры,  $\varphi$  – угол падения света по отношению к нормали. Если угол падения и отражения света близок к нормальному (по отношению к плоскости отражения ( $\varphi = 0^\circ$ )), выражение приобретает вид:

$$\lambda_{\max} = 2dn_{\text{eff}}. \quad (2)$$

В случае ГЦК-решетки межплоскостное расстояние вдоль направления [111] равно  $d_{111} = (2/3)^{1/2}D \cong 0.8165D$ , где  $D$  – диаметр структурообразующих элементов (шаров  $\text{SiO}_2$ ). Соответственно, спектральное положение максимума отражения определяется выражением:

$$\lambda_{\max} = 1.633Dn_{\text{eff}}. \quad (3)$$

При получении опаловых структур из аморфного кремнезема для повышения их прочностных характеристик обычно используют высокотемпературные отжиги. В процессе отжига меняются значения межплоскостного расстояния и эффективного показателя преломления структуры в результате уменьшения диаметра шаров и объемной доли пор. Согласно выражению (3), это приводит к смещению максимума отражения фотонного кристалла в коротковолновую область спектра. Эффективный показатель преломления увеличи-

вается в случае частичного или полного заполнения порового пространства жидкими или твердыми средами. При этом максимум отражения смещается в длинноволновую область.

Для получения фотонных кристаллов, обладающих селективным отражением в видимой области спектра, используют монодисперсные сферические частицы с размерами 200–350 нм. Частицы таких размеров из диоксида кремния в основном синтезируют методом Штобера–Финка–Бона (ШФБ) [7]. Плотнупакованные структуры из таких шаров имеют двухуровневую систему пор разного размера, включая микро-, мезо- и макропоры, суммарная доля объема которых достигает 45–47% от общего объема структуры [8].

Полученные методом ШФБ сферические частицы кремнезема в свою очередь представляют собой плотнупакованные структуры из шаров аморфного  $\text{SiO}_2$  диаметром 5–10 нм [9–12]. Объемная доля сферических частиц в ГЦК-элементарной ячейке  $f = 0.7405$ . Субмикронные частицы с размерами 200–350 нм, сложенные наночастицами из аморфного кремнезема с диаметром, например, 10 нм, должны иметь развитую систему микро- и мезопор с размерами 1.5, 2.2 и 4.0 нм и общей долей объема 25.95%, что сопоставимо с характеристиками силикагелей, имеющих большую удельную поверхность (100–1000  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и высокую сорбционную емкость по парам воды. Поэтому следует ожидать, что они будут активно поглощать водяной пар из атмосферы, что должно оказывать заметное влияние на эффективный показатель преломления и, соответственно, на оптические свойства фотонного кристалла. Однако анализ изотерм адсорбции азота для опаловых структур, сложенных из монодисперсных сферических частиц кремнезема, свидетельствует о низкой (по сравнению с обычными силикагелями) величине их удельной поверхности (10–15  $\text{м}^2/\text{г}$ ) [13, 14]. В качестве возможного объяснения таких заниженных значений удельной поверхности опаловых структур в работе [8] сделано предположение, что внутреннее поровое пространство структурообразующих частиц, доступное для жидкой воды, оказывается недоступным для крупномолекулярных жидкостей и молекул азота. Остался невыясненным вопрос о проницаемости субмикронных частиц для паров воды и сорбционной емкости опаловых структур.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств опаловых  $\text{SiO}_2$ -структур в зависимости от их термообработки и влияния поглощенных паров воды на их эффективный показатель преломления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными объектами исследований служили опаловые структуры в виде тонких пластин (компактов) 0.5–0.7 мм толщиной, приготовленные из сферических частиц диоксида кремния с диаметрами в диапазоне 100–375 нм.

Синтез частиц диоксида кремния осуществляли комбинированным методом, сочетающим гетерогенный гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии *L*-аргинина и гомогенный гидролиз ТЭОС в присутствии аммиака (метод ШФБ) [15, 16]. Синтезированные таким способом сферические частицы имели стандартное отклонение диаметра от среднего значения менее 3%.

Способ получения периодических структур из коллоидных частиц был основан на самосборке монодисперсных частиц в водной суспензии при ее концентрировании. Формирование и первичную сушку осадков проводили при 60–75°C.

Для насыщения структур парами воды использовали термостатирующую емкость с возможностью контроля и поддержания постоянных температуры и влажности воздуха. Контроль изменения веса образцов в результате адсорбции водяного пара из воздуха проводили как в непрерывном динамическом режиме, так и путем периодического взвешивания.

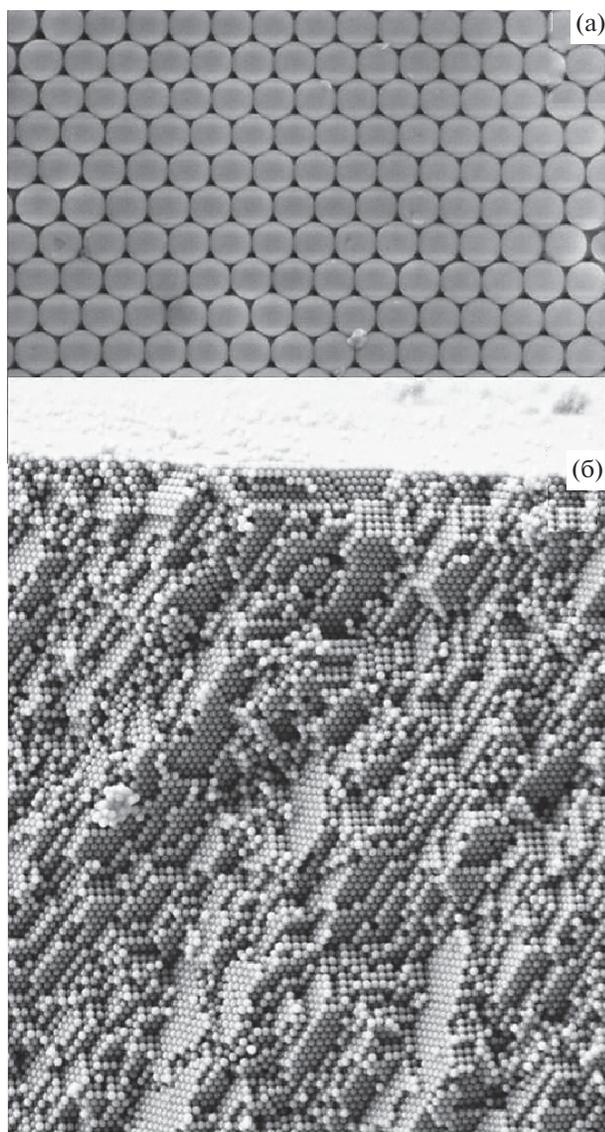
Оптические исследования были проведены с использованием микроскопа Leitz в отраженном свете с использованием CCD-спектрометра Avantes-2048.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среди наиболее распространенных методик изготовления трехмерных периодических структур из коллоидных частиц следует выделить седиментацию и осаждение пленок на вертикальную подложку при испарении растворителя [17–20]. Седиментацию отличает большая длительность процесса из-за малых скоростей осаждения наночастиц в растворах, а осаждение пленок на вертикальную подложку используется для получения тонких структур толщиной до десятков микрон.

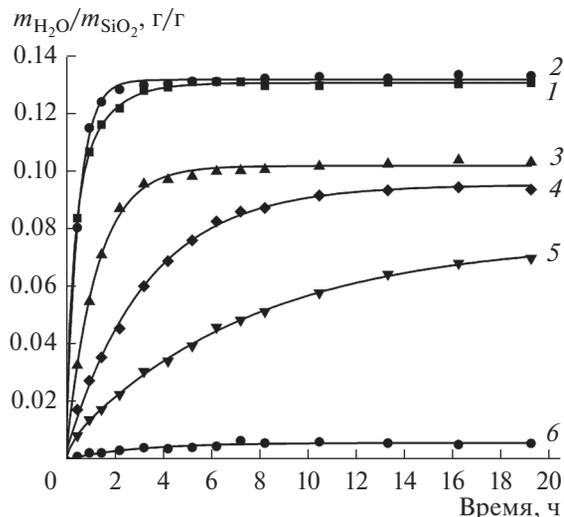
Для получения образцов опаловых структур толщиной 1–2 мм мы использовали самосборку монодисперсных частиц в суспензии при испарении жидкой фазы. В процессе испарения воды коллоидные частицы на поверхности жидкости подвергаются сжатию капиллярными силами, которые организуют их в плотнупакованный массив. Спонтанная кристаллизация коллоидных частиц в ГЦК-решетку критично зависит от однородности частиц по размерам. При стандартном отклонении более 5% от среднего размера коллоидные частицы не образуют бездефектную плотнейшую упаковку [20].

Формирование плотнупакованной структуры также зависит от концентрации коллоидных ча-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного излома по толщине пластины (б) плотноупакованной опаловой структуры из частиц диаметром 260 нм.

стиц, скорости испарения растворителя и его физико-химических характеристик (вязкости, поверхностного натяжения). Оптимизация перечисленных параметров обеспечила удовлетворительное качество упаковки частиц по всему объему компактов. На рис. 1а показано изображение поверхности пластины, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Для наблюдения упорядоченной упаковки частиц  $\text{SiO}_2$  по толщине пластин были получены СЭМ-изображения структуры поперечного излома с шагом 70 мкм от верхнего до нижнего слоя (рис. 1б). В поперечном сечении пластины имеют столбчатую структуру упакованных частиц с характерным размером сечения стол-

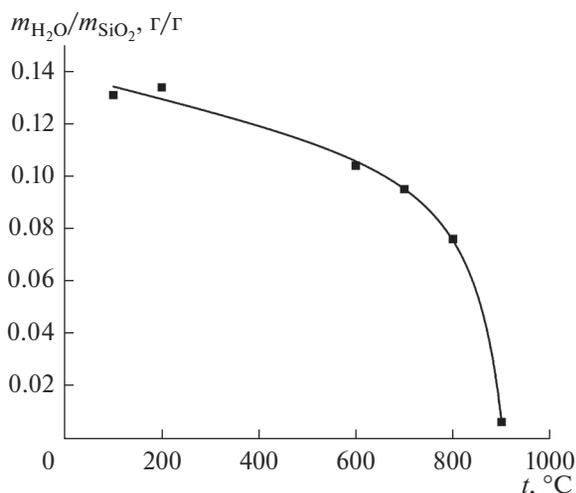


**Рис. 2.** Кинетические кривые адсорбции воды из воздуха опаловыми структурами ( $D = 260$  нм, толщина пластины 0.7 мм), отожженными в течение 6 ч при 100 (1), 200 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900°C (6).

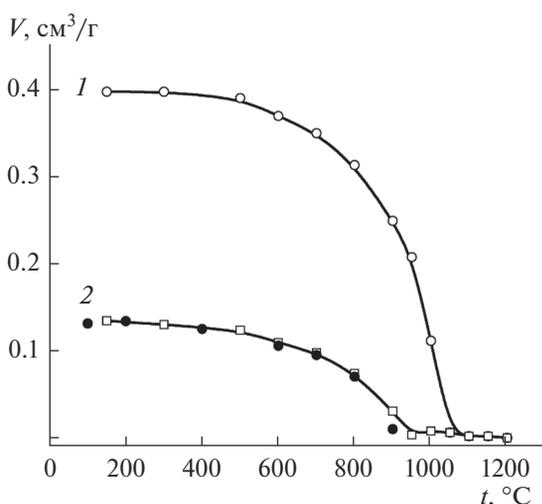
бов 0.5–1 мм. Все изображения демонстрировали плотноупакованную структуру частиц  $\text{SiO}_2$  с одинаковой ориентацией в пределах столбчатых доменов по всей толщине пластины (~1 мм).

В ходе экспериментов по адсорбции паров воды из воздуха образцы опаловых структур показали существенную зависимость сорбционных свойств от температуры отжига. На рис. 2 представлены экспериментальные кинетические кривые адсорбции водяного пара из воздуха опаловыми структурами, сложенными из сферических частиц диоксида кремния диаметром 260 нм, предварительно высушенных до постоянного веса при температурах 100 и 200°C и отожженных в течение 6 ч при температурах 600, 700, 800 и 900°C. Относительная влажность воздуха (RH) составляла 93%, температура 25°C. Величина адсорбции, отложенная по оси ординат, представлена в виде отношения массы адсорбированной воды к массе сухого образца. Как видно из кинетических кривых, скорость адсорбции и сорбционная емкость опаловых матриц с повышением температуры отжига снижаются.

Теоретическая пористость структуры из соприкасающихся плотноупакованных шаров составляет 25.95%. Если эти шары в свою очередь состоят из меньших шаров, общая теоретическая пористость структуры составляет 45.2%. В этом случае, при заполнении водой всего порового пространства, такая плотноупакованная структура может содержать 0.37 г воды на 1 г  $\text{SiO}_2$ . При заполнении водой только внутреннего порового пространства частиц максимальное влагосодер-



**Рис. 3.** Равновесное влагосодержание отожженных при разных температурах в течение 6 ч опаловых структур, насыщенных парами воды при температуре 25°C и относительной влажности воздуха 93% ( $D = 260$  нм, толщина пластины 0.7 мм).



**Рис. 4.** Удельные объемы пор: 1 — суммарный объем пор в опаловой структуре, 2 — суммарный объем пор внутри частиц; черные точки — экспериментальные значения удельного объема адсорбированной воды в опаловой структуре.

жание составило бы величину 0.158 г воды на 1 г сухой структуры.

Как показано в работе [8], реальные опаловые структуры имеют близкую к теоретической полную пористость (46–47%). Но при этом 30–31% объема структуры составляют поры между частицами, а на долю пор внутри частиц приходится около 16%. Увеличение порового пространства между частицами происходит вследствие дефектов упаковки (структура фактически представляет собой надмолекулярный поликристалл).

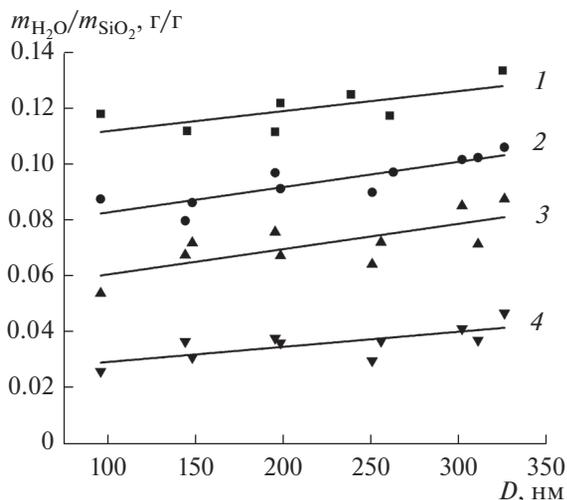
Уменьшение суммарного объема пор внутри частиц обусловлено механизмом их роста, в ходе которого, по-видимому, агрегация первичных частиц (с размерами 5–10 нм) сопровождается отложением некоторого количества молекулярного кремнезема между первичными частицами. Теоретическое содержание воды внутри таких частиц может достигать 0.12 г на 1 г  $SiO_2$ . Максимальное равновесное влагосодержание образцов, достигнутое адсорбцией паров воды из воздуха, в наших экспериментах составило  $\sim 0.13$  г  $H_2O$  на 1 г сухого  $SiO_2$ . Такие сорбционные свойства в атмосфере с высокой относительной влажностью (93%) при температуре 25°C показали образцы опаловых структур, высушенные при 100–200°C.

Скорость снижения способности сорбировать воду из атмосферы резко увеличивается на участке 600–900°C. После отжига в течение 6 ч при температуре 900°C количество адсорбированной воды падает до 0.006 г на 1 г  $SiO_2$  (рис. 3).

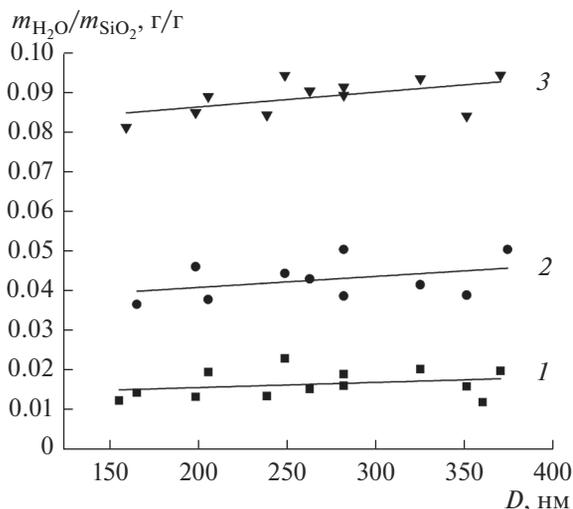
В работе [8] было показано, что при отжигах опаловых структур до температур 900–950°C пористость, обусловленная пустотами между сферическими частицами, не меняется. Пористость самих частиц от температур 600–700°C начинает резко снижаться и при 900–950°C практически исчезает.

На рис. 4 представлено изменение удельного объема пор в опаловых структурах в зависимости от температуры их отжига, рассчитанное из данных по изменению плотности и пористости [8]. Как видно из рис. 4, удельный объем пор внутри частиц и удельный объем адсорбированной воды совпадают. Из этого можно сделать вывод, что активной сорбирующей средой в опаловых структурах является внутренняя пористая структура сферических частиц. При размерах первичных частиц, 5–10 нм удельная поверхность диоксида кремния должна составлять 270–540 м²/г. Микро- и мезопоры должны способствовать процессу капиллярной конденсации воды, обеспечивая заполнение водой порового пространства частиц в ходе адсорбции паров воды из воздуха. Расчетная удельная поверхность шаров диоксида кремния диаметром 260 нм составляет всего около 10 м²/г, и их поверхность вносит незначительный вклад в суммарную сорбционную емкость. Превышение сорбционной емкости опаловой структуры ( $\sim 0.13$  г  $H_2O$ ) над расчетной сорбционной емкостью частиц (0.12 г  $H_2O$  на 1 г  $SiO_2$ ) можно объяснить вкладом поверхности частиц и капиллярной конденсацией в углах тетраэдрических и октаэдрических пор между ними.

Как видно из рис. 5, увеличение диаметра частиц, из которых сложены опаловые структуры, в диапазоне 100–320 нм оказывает незначительное влияние на их сорбционные свойства. Равновесное влагосодержание образцов существенно за-



**Рис. 5.** Равновесное влагосодержание опаловых структур, сложенных из частиц диоксида кремния в диапазоне размеров 100–325 нм, после термообработки в течение 5 ч при 100 (1), 500 (2), 700 (3), 800°С (4); насыщение парами воды происходило в течение 36 ч при температуре 25°С и относительной влажности воздуха 80%.



**Рис. 6.** Равновесная влажность опаловых структур, отожженных при температуре 600°С в течение 4 ч и насыщенных парами воды при температуре 25°С и величинах относительной влажности воздуха (RH): 10 (1), 20 (2), 80% (3).

висит от относительной влажности воздуха, в атмосфере которого проводили адсорбцию паров воды (рис. 6).

При расчете изменения эффективного показателя преломления опаловых структур в процессе отжига учитывали изменения удельных объемов всех видов пор в структуре (макропор между частицами, открытых и закрытых мезо- и микропор внутри частиц).

В общем случае трехкомпонентной системы эффективный показатель преломления  $n_{eff}$  определяется соотношением

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 + f_3 n_3^2, \quad (4)$$

где  $f_1, f_2, f_3$  – объемные доли компонентов системы, а  $n_1, n_2, n_3$  – их показатели преломления. В нашем случае в качестве компонентов системы учитывались аморфный диоксид кремния ( $n_{SiO_2} = 1.46$ ), вода ( $n_{H_2O} = 1.333$ ) и воздух ( $n_{воздуха} = 1.0$ ).

На рис. 7 представлены зависимости эффективных показателей преломления от температуры отжига для сухих (1) и заполненных адсорбированной водой (2) опаловых структур. Для структур, не прошедших высокотемпературный отжиг (сушка при 100–200°С), эффективный показатель преломления изменяется от 1.27 до 1.31 в зависимости от степени насыщенности структуры адсорбированной водой. По мере повышения температуры предварительного отжига эта разница уменьшается и исчезает при температуре ~950°С.

Изменение эффективного показателя преломления сухой опаловой структуры в интервале тем-

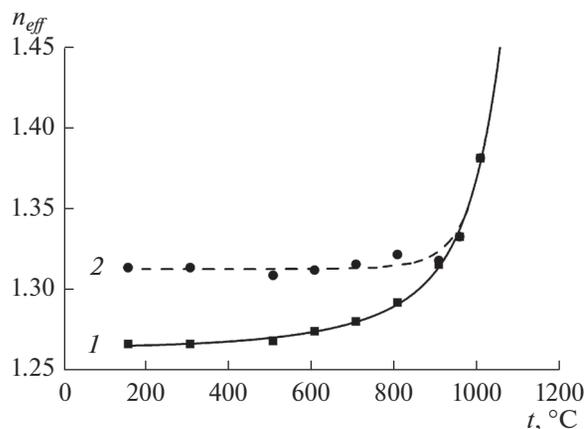
ператур термообработки 100–1050°С удовлетворительно описывается выражением

$$n_{eff} = 1.27 + 7.1 \times 10^{-6} \exp(0.00968T). \quad (5)$$

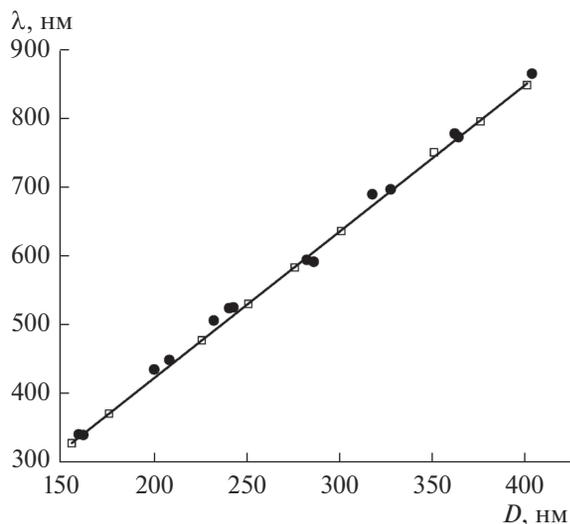
Для опаловых структур, максимально заполненных адсорбированной из воздуха водой, эта зависимость имеет вид

$$n_{eff} = 1.31 + 2.49 \times 10^{-9} \exp(0.017T). \quad (6)$$

На рис. 8 представлена расчетная зависимость максимума отраженного света от диаметра частиц, слагающих опаловые структуры, отожженные при 600°С (прямая линия). Эффективный



**Рис. 7.** Зависимости эффективных показателей преломления опаловых структур от температуры отжига: 1 – сухие структуры, 2 – заполненные адсорбированной водой.



**Рис. 8.** Расчетная зависимость (прямая линия) и экспериментальные значения (черные точки) положений максимума отражения света в направлении [111] от диаметра структурообразующих частиц.

показатель преломления принимали для структур, заполненных адсорбированной водой (уравнение (6)). Черными точками обозначены экспериментальные значения длин волн максимумов отраженного света для опаловых структур, прошедших отжиг при температуре 600°C и хранившихся на воздухе разное время в условиях обычных влажности и температуры воздуха в лабораторных помещениях. Можно видеть хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние термообработки опаловых матриц на их сорбционные свойства и эффективный показатель преломления. Установлено, что, несмотря на то что анализ изотерм адсорбции азота для опаловых структур свидетельствует о низкой величине удельной поверхности (10–15 м<sup>2</sup>/г), опаловые структуры способны адсорбировать из воздуха до 0.13 г H<sub>2</sub>O на 1 г сухого SiO<sub>2</sub>. Построены экспериментальные кинетические кривые адсорбции водяного пара из воздуха опаловыми структурами в диапазоне температур отжига 100–900°C. Получены зависимости значений показателя преломления сухих и заполненных адсорбированной водой опаловых структур от температуры отжига.

Показано, что с повышением температуры отжига равновесное влагосодержание опаловых структур, насыщенных водяными парами, снижается. Увеличение диаметра частиц, составляющих опаловые структуры, в диапазоне размеров 100–320 нм оказывает незначительное влияние на их сорбционные свойства.

Расчет положения максимума отраженного света с использованием полученных значений эффективного показателя преломления показал хорошее совпадение с экспериментальными значениями.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-29-11702 офи-м, № 16-02-00755 а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быков В.П.* Спонтанное излучение в периодической структуре // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 62. № 2. С. 505–513.
2. *Богомолов В.Н.* Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // *УФН*. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
3. *John S. Strong* Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. № 23. P. 2486–2489. doi 10.1103/PhysRevLett.58.2486
4. *Yablonovitch E.* Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. № 20. P. 2059–2062. doi 10.1103/PhysRevLett.58.2059
5. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M., Francini R., Pizzoferrato R., Proposito P.* Polystyrene Photonic Crystals as Optical Sensors for Volatile Organic Compounds // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274–281. doi 10.1016/j.matchemphys.2018.03.039
6. *Горелик В.С., Ленев Л.С., Литвинова А.О.* Фотолуминесценция гексагидрата нитрата тербия, введенного в поры глобулярных фотонных кристаллов // *Неорган. Материалы*. 2017. Т. 53. № 8. С. 861–866. doi 10.7868/S0002337X17080115
7. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *J. Colloid. Interface Sci.* 1968. V. 26. № 1. P. 62–69. doi 10.1016/0021-9797(68)90272-5
8. *Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М., Емельченко Г.А.* Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки // *ФТТ*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1212–1215.
9. *Ратников В.В.* Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // *ФТТ*. 1997. Т. 39. № 5. С. 956–958.
10. *Богомолов В.Н., Парфеньева Л.С., Прокофьев А.В., Смирнов И.А., Самойлович С.М., Ежовский А., Муха Я., Мисерек Х.* Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезема (опалов) // *ФТТ*. 1995. Т. 37. № 11. С. 3411–3418.
11. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В., Восель С.В.* Формы кремнезема, участвующие в образовании благородного опала, и механизмы окремнения его гелевых кристаллов // *Геология и геофизика*. 1998. Т. 39. № 8. С. 1116–1120.
12. *Айлер Р.* Химия кремнезема М.: Мир. 1982. Ч. 1. 416 с.

13. *García-Santamaría F.* Photonic Crystals Based on Silica Microspheres: Dissertation. Madrid: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, 2003.
14. *Бардышев И.И., Мокрушин А.Д., Прибылов А.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М., Карпов И.А., Емельченко Г.А.* Пористая структура синтетических опалов // Коллоидный журн. 2006. Т. 68. № 1. С. 25–30.
15. *Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V.* Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 5. P. 1714–1720. doi 10.1021/la7025285
16. *Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1072–1076.
17. *Vlasov Yu.A., Bo X.-Z., Sturm J.C., Norris D.J.* On-Chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals // *Nature*. 2001. V. 414. P. 289–293. doi 10.1038/35104529
18. *Norris D.J., Vlasov Yu.A.* Chemical Approaches to Three-Dimensional Semiconductor Photonic Crystals // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 6. P. 371–376. doi 10.1002/1521-4095(200103)13:6<371::AID-ADMA371>3.0.CO;2-K
19. *Dimitrov A.S., Nagayama K.* Continuous Convective Assembly of Fine Particles into Two Dimensional Arrays on Solid Surfaces // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 1303–1311. doi 10.1021/la9502251
20. *Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L.* Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 8. P. 2132–2140. doi 10.1021/cm990080+