

ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНЫХ ОТНОШЕНИЙ $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ И $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ В СМЕСЯХ $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ НА СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ SiO_2

© 2022 г. И. И. Юрасова^{a,*}, Н. И. Юрасов^a, Н. К. Галкин^a, Е. В. Кукуева^b, А. Н. Захаров^a

^a Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,
2-я Бауманская 5, Москва, 105005 Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123098 Россия
*e-mail: yurasovaii@bmstu.ru

Поступило в редакцию 29 апреля 2022 г.

После доработки 6 июня 2022 г.

Принято к печати 10 июня 2022 г.

Фотонные кристаллы на основе аморфных сфер SiO_2 получены в 4-компонентных системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{NH}_3-\text{EtOH}$ при постоянном исходном объеме (100 мл), постоянном молярном отношении $\text{NH}_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (10:1) и при переменных молярных отношениях $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (30–110) и $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (0.4–2.8). С возрастанием концентрации воды и с одновременным уменьшением концентрации спирта в исходной смеси происходит уменьшение среднего диаметра сфер SiO_2 от 440 до 270 нм. На корреляционных кривых эффективный диаметр наносфер–молярное отношение $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ проявляются две области с различной крутизной для образцов, полученных при низких молярных отношениях $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ и при $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] > 50$, $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{EtOH}] > 1$. Обнаружены корреляции между размерами наносфер олигомеризованного SiO_2 , начальной скоростью процесса и диэлектрической проницаемостью исходных смесей. На спектральные характеристики фотонных кристаллов, полученных на основе аморфных сфер SiO_2 , влияют молярные соотношения $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ в исходных смесях.

Ключевые слова: фотонный кристалл, наносферы SiO_2 , молярные отношения H_2O –тетраэтоксисилан и H_2O – EtOH , брэгговское отражение, коэффициенты преломления

DOI: 10.31857/S0044460X22100146, **EDN:** JYSKIR

Применение фотонных кристаллов в различных областях науки и техники, например, для производства электрооптических модуляторов [1–3], оптических и магнетооптических носителей информации [4–8], оптических фильтров [9, 10], датчиков химических соединений [11, 12], лазеров с регулируемой длиной волны [13], аттенюаторов [14], систем доставки лекарственных препаратов [15] и других приложений [10], для которых тре-

буются материалы высокого качества, привело к интенсивному поиску более совершенных методов контроля их физико-химических свойств на стадии синтеза [16]. Среди большого разнообразия известных к настоящему времени фотонных кристаллов [17] синтетические опалы на основе аморфных сфер SiO_2 [18] занимают особое положение благодаря простоте получения, термической и химической устойчивости и уникальным

оптическим свойствам. Фотонные кристаллы на основе SiO_2 обладают высоким коэффициентом отражения в оптическом диапазоне, хорошей радиопрозрачностью в остальных диапазонах, а также широко используются как предшественники обратных фотонных матриц [19–24] и как носители хелатных комплексов металлов и соединений включения [5–8, 25].

Со времени синтеза фотонных кристаллов простым методом на основе аморфных сфер SiO_2 [26] опубликовано много работ, в которых авторы пытались получить синтетические опалы с ожидаемыми оптическими свойствами [14, 16, 18, 27–43]. Синтезированные фотонные кристаллы на основе SiO_2 существенно различались структурными и спектральными характеристиками [14, 16, 18, 25–44]. Свойства фотонных кристаллов (плотность [45], коэффициент преломления, качество упаковки, запрещенные зоны и другие [46]) формируются уже на стадии синтеза наносфер и зависят не только от исходного состава [30, 32, 47] и последующей самоорганизации наночастиц SiO_2 , но и от способа смешивания реагентов [48, 49].

Одна из самых важных особенностей фотонных кристаллов – существование запрещенных фотонных зон [50], положение и свойства которых непосредственно связано со структурными параметрами кристаллической решетки [51–53], присутствием в ней дефектов [54, 29], распределением (дисперсией) частиц по размерам [29, 32, 55–57], механизмом зарождения кристаллитов [58, 59] и с другими факторами. Скорость и механизм образования наносфер SiO_2 [60–62], а также температура самого синтеза и последующей кристаллизации образцов [42, 48, 49, 63] имеют исключительно большое значение для получения фотонных кристаллов с необходимыми свойствами [16, 48, 49, 64]. Увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению среднего диаметра наночастиц независимо от исходных соотношений компонентов [48], а с увеличением концентрации воды наблюдается более узкое распределение наносфер SiO_2 по размерам [48]. Оптимальная температура кристаллизации наночастиц SiO_2 , обеспечивающая формирование высококачественного фотонного кристалла, наоборот, возрастает по мере увеличения размеров наносфер [42].

С целью формирования необходимой структуры фотонных кристаллов предложены различные усовершенствования [48, 49] методики [26], позволяющие получить наночастицы SiO_2 с высокой степенью монодисперсности, являющейся главным параметром качества фотонного кристалла [65, 66]. К существенным факторам, позволяющим регулировать размеры структурных единиц фотонного кристалла, кроме количественных соотношений компонентов в исходной смеси [30, 32, 47] и перечисленных выше параметров, необходимо отнести также ионную силу и pH раствора [48, 49], вязкость [26], характер и свойства электролитов [40], способ и скорость перемешивания, скорость и порядок добавления тетраэтоксисилана к исходной смеси реагентов, а также время и условия осаждения наносфер [48, 49].

Таким образом, согласно предыдущим исследованиям, количество воды в четырехкомпонентной системе и молярное отношение $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в исходном растворе – важнейшие факторы, влияющие на размер и однородность наночастиц SiO_2 . Сведения о влиянии молярного отношения реагент–растворитель (H_2O –спирт) на размеры наночастиц SiO_2 , образующихся в ходе гидролиза $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и последующей олигомеризации кремниевых кислот, отсутствуют. Также практически отсутствуют сведения о влиянии состава исходной смеси на свойства фотонных кристаллов на основе SiO_2 .

Для исследования роли воды в синтезе наночастиц SiO_2 и обнаружения корреляций между исходным составом и оптическими свойствами фотонных кристаллов на их основе мы приготовили растворы с различным молярным отношением $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ путем замены спирта водой при постоянстве молярного отношения $\text{NH}_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и общего объема системы. Одновременно с изменением молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ изменяется и молярное отношение $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Количество воды в смесях реагентов изменялось от 6 до 22.3 моль/л, а исходная концентрация этанола соответственно уменьшалась от 13.1 до 8.0 моль/л.

Образование наносфер аморфного кремнезема – сложный физико-химический процесс, включающий несколько стадий, важнейшие из которых –

гидролиз тетраэтоксисилана и последующая поликонденсация кремниевых кислот в водно-спиртовом растворе [26, 48, 49]. Гидролиз состоит из нескольких последовательных обратимых реакций, однако в присутствии основного катализатора (NH_3) реакция (1) практически необратима [26, 48, 49].



Уравнение (1) лишь условно отражает состав ожидаемого продукта гидролиза, который на самом деле представляет собой более сложную композицию, включающую некоторые количества воды и спирта [67]. Поэтому здесь и далее для простоты обозначения наносфер будет использоваться формула SiO_2 .

Роль аммиака в реакции (1) не ограничивается влиянием на степень превращения тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе. В отсутствие основания вместо сферических наночастиц SiO_2 образуются бесформенные агломераты олигомеризованного кремнезема [26]. Возрастание количества NH_3 в реакционной смеси вызывает увеличение размеров наносфер SiO_2 независимо от концентрации воды: «размеры наносфер SiO_2 изменяются не монотонно, а проходят через максимумы с увеличением концентрации воды в интервале 0–15 моль/л при любой концентрации аммиака в пределах 0–8 моль/л» [26].

Максимум размеров наносфер приходится на концентрацию воды 8 моль/л и концентрацию спирта ~13.5 моль/л независимо от концентрации аммиака.

В работе [26] и в последующих работах влияние органического растворителя (спирта) на размеры формирующихся наносфер SiO_2 изучено недостаточно подробно, в то время как оно так же, как и молярное отношение H_2O – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, играет существенную роль.

Этанол не участвует как реагент в гидролизе тетраэтоксисилана и в последующей самоорганизации наночастиц SiO_2 , однако присутствие органического растворителя косвенно отражается на свойствах получаемого вещества. В частности, уменьшение концентрации спирта в системе за счет вытеснения его водой при постоянном объе-

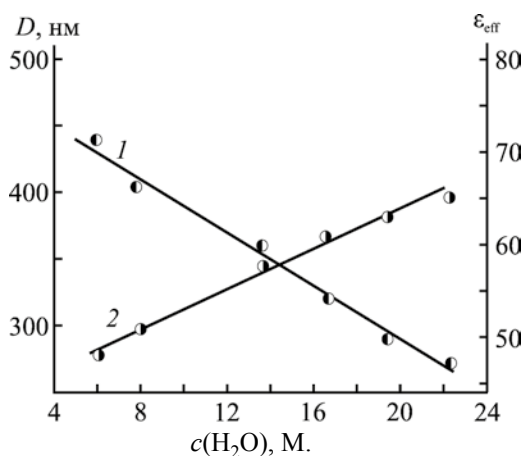


Рис. 1. Зависимость среднестатистического диаметра D наночастиц SiO_2 (1) и эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} исходного раствора (2).

ме жидкой фазы приводит к уменьшению среднестатистического радиуса образующихся наносфер SiO_2 (рис. 1, 1). Введение в реакционную смесь более полярного растворителя сопровождается возрастанием эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} раствора (рис. 1, 2), ослабляющей электростатические взаимодействия и способствующей появлению новых центров формирования кластеров кремнезема. Величины ϵ_{eff}/D линейно коррелируют с молярной концентрацией воды.

Глубина превращения тетраэтоксисилана заметно зависит от молярного отношения H_2O – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [67]. При молярном отношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] < 50$ реакция (1) протекает не полностью, что доказано методом ДСК [67]. При таком молярном отношении полученные образцы синтезировали в условиях диффузионного режима, при котором испарение растворителя в открытой системе происходит быстрее, чем установление равновесия гидролиза.

Скорость гидролиза при молярной концентрации воды 8–10 моль/л, что соответствует молярным отношениям $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] \sim 30$ –50 (табл. 1), практически не зависит от этого соотношения. В области низких начальных концентраций воды (диффузионный режим синтеза), эффективный порядок реакции по воде примерно равен 1. При молярном отношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 50$ –120 синтез протекает в кинетической области [67].

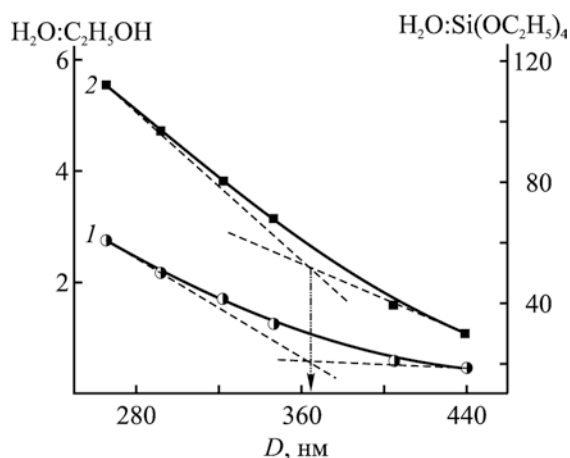


Рис. 2. Зависимость среднестатистического диаметра D наносфер SiO_2 фотонного кристалла от молярных соотношений $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (2).

Особенность кинетического поведения реакционной системы отражается на результатах синтеза, и в частности, на среднестатистических диаметрах наносфер из олигомеризованного кремнезема SiO_2 .

Согласно экспериментальным данным (рис. 2), размер наночастиц SiO_2 монотонно убывает с увеличением количества воды в исходной смеси реагентов, что обусловлено возрастанием начальной скорости синтеза [67] и согласуется с ранее сделанным выводом [48]: увеличение начальной ско-

рости синтеза приводит к росту числа новых центров зародышеобразования. Аналогичное явление наблюдали при синтезе фотонного кристалла из микросфер, полученных эмульсионной полимеризацией полистирола, метилметакрилата и акриловой кислоты [68]. Увеличение концентрации воды в системах так же вызывало уменьшение размеров полимерных микросфер.

Точка пересечения касательных к обеим кривым (рис. 2) совпадает с областью перехода из диффузионного режима в кинетический и соответствует среднему диаметру наносфер $\text{SiO}_2 \sim 360$ нм (при молярном отношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \approx 0.8-1.0$).

Диэлектрическая проницаемость раствора нелинейно зависит от молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 3, 2). Точка пересечения касательных лежит в области этого соотношения, равного 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ линейна (рис. 3, 1), что свидетельствует об отсутствии вклада тетраэтоксисилана в изменение диэлектрической проницаемости раствора. Таким образом, подтверждается предположение о более существенной роли воды и спирта в синтезе наночастиц SiO_2 .

Ранее методом термического анализа подробно изучена кинетика роста золя кремнезема и установлена зависимость начальной скорости синтеза от концентрации воды в исходной смеси [67]. Ре-

Таблица 1. Объем и количество вещества компонентов, молярные соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, общий объем (V) и общее количество вещества (n)

Компонент	Состав растворов											
	опыт № 1		опыт № 2		опыт № 3		опыт № 4		опыт № 5		опыт № 6	
	мл	моль	мл	моль	мл	моль	мл	моль	мл	моль	мл	моль
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	80.0	1.30	76.4	1.26	65.6	1.07	60.2	0.98	54.8	0.89	49.4	0.81
H_2O	0.79	0.61	4.39	0.79	15.19	1.37	20.59	1.66	25.99	1.95	31.39	2.23
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	4.50	0.02	4.5	0.02	4.5	0.02	4.5	0.02	4.5	0.020	4.5	0.02
NH_4OH	14.7		14.7		14.7		14.7		14.7		14.7	
NH_3	—	0.20		0.20		0.20		0.20		0.20		0.20
V, cm^3	99.99		99.99		99.99		99.99		99.99		99.99	
$n, \text{моль}$		2.13		2.27		2.66		2.86		3.06		3.26
$\text{H}_2\text{O}:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	30.0		39.5		68.5		83.0		97.5		111.5	
$\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.46		0.63		1.29		1.69		2.18		2.77	

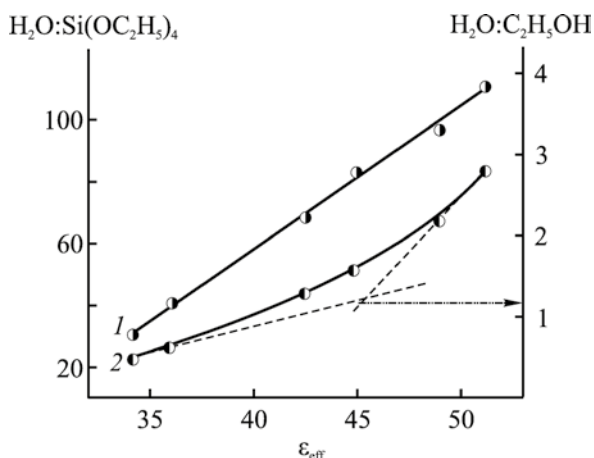


Рис. 3. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} раствора от молярных отношений $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (1) и $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2).

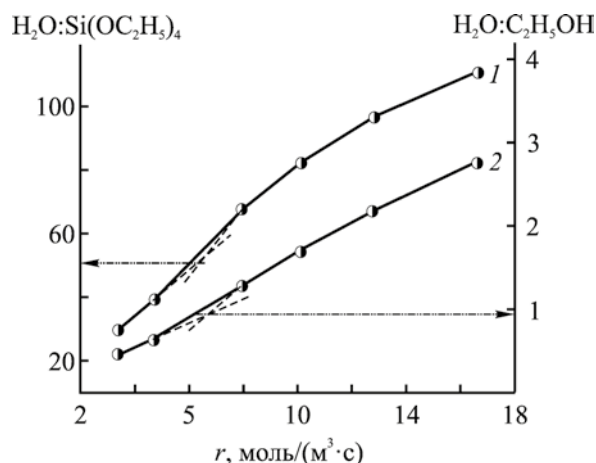


Рис. 4. Корреляция между начальной скоростью роста золя кремнезема r и величинами $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (1) и $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2).

зультаты, полученные нами, однозначно показывают, что ключевую роль в формировании наносфер SiO_2 играет не столько концентрация воды или величина отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в исходной смеси, сколько молярное отношение $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Кривые 1 и 2 (рис. 4) имеют точки перегиба в области начальной скорости (r 6 моль/ $\text{м}^3\cdot\text{с}$, $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \approx 1$, $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] \approx 50$). Полученный результат хорошо согласуется с представлением о переходе формирования наночастиц SiO_2 из диффузионного режима в кинетический.

В работах [16, 24, 48, 49] размеры наносфер SiO_2 представлены как функции одной переменной – концентрации воды или NH_3 при фиксированной концентрации тетраэтоксисилана. Концентрация спирта может быть вычислена по концентрациям остальных компонентов. В нашей работе концентрация тетраэтоксисилана также постоянна (0.2 моль/л) и близка к величинам, используемым в работах [24] (0.28 моль/л, 298 К), [16] (0.2 моль/л, 298 К) и [48, 49] (0.17 моль/л, 293 К). Это позволяет сравнить результаты, полученные в сопоставимых условиях при температуре, близкой к комнатной (рис. 5).

Во всех случаях сохраняется общая тенденция к снижению диаметров наносфер SiO_2 с возрастанием количества воды в реакционной системе (для всех молярных отношений $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] > 1$),

что согласуется с ранее опубликованными результатами [16, 26, 48, 49, 67]. Однако ход кривых и размеры наносфер SiO_2 у различных авторов существенно различались. Полученная нами монотонная зависимость диаметра наночастиц SiO_2 от молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (без экстремумов) вполне согласуется в этой области молярных концентраций с данными [48, 49] (при одинаковых условиях перемешивания; в работах [16, 26] характер перемешивания не указан).

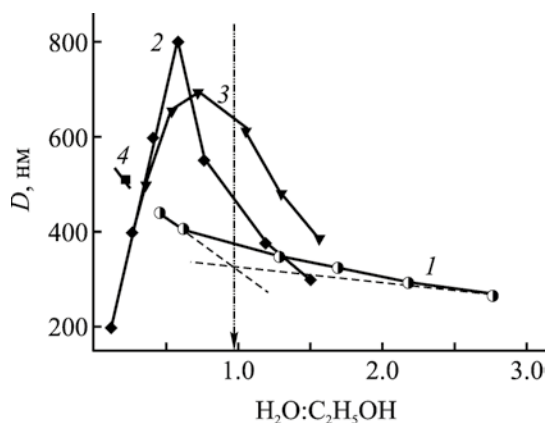


Рис. 5. Зависимость диаметров наночастиц SiO_2 от молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Результаты нашей работы ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0.20$ моль/л (1); $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0.28$ моль/л [26] (2); $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0.17$ моль/л [16] (3); $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0.2$ моль/л [48, 49] (4).

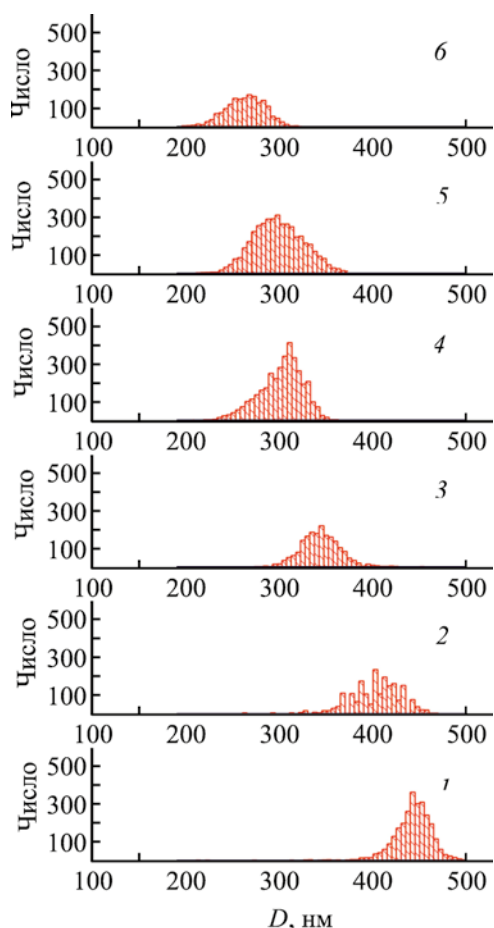


Рис. 6. Распределение по величинам диаметров (D) наносфер SiO_2 для образцов фотонных кристаллов 1–6.

Гидролиз тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде, олигомеризация кремниевых кислот, самоорганизация и формирование фотонного кристалла представляют собой сложную цепь последовательно-параллельных гетерогенных процессов. Большой вклад в конечный результат вносит диффузионная кинетика, зависящая от характера перемешивания. Поэтому нами уделено особое внимание к способу перемешивания. Во всех опытах строго поддерживалась постоянная скорость принудительного механического перемешивания с помощью магнитной мешалки (7.5 Гц), что позволило нивелировать влияние этого параметра на результаты синтеза и обеспечить однообразие турбулентных потоков при использовании реакторов с максимально одинаковой геометрией. Объемы реакционных смесей во всех опытах были постоянны (100 мл).

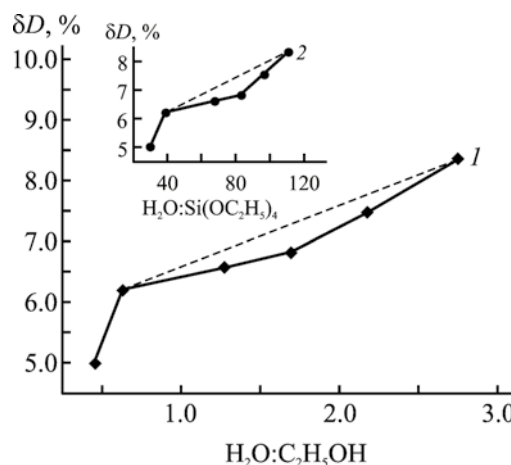


Рис. 7. Связь между дисперсией наносфер SiO_2 и молярными соотношениями $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (2).

Перемешивание вибрационным способом [16, 26] (частоты и амплитуды вибраций, как правило, не указываются), вероятно, создает условия для внешней диффузии и для смешанных диффузионно-кинетических процессов, что влияет на размеры синтезируемых наночастиц SiO_2 . Отбор и анализ проб, проводившийся через 2 ч после начала синтеза [16, 26], при низких скоростях роста наносфер не позволяет системе прийти в состояние равновесия.

При устранении внешней диффузионной составляющей скорости роста наносфер SiO_2 их размеры удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением (2).

$$D = 295 \exp[-X_1/2] + 195, \quad (2)$$

где $X_1 = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$. Применение этого уравнения ограничено диапазоном значений X_1 от 0.4 до 2.8.

Важный параметр качества выращенных сфер – распределение по размерам частиц SiO_2 . Неоднородность размеров наносфер хорошо видна на гистограммах (рис. 6). Среднеквадратичные отклонения размеров наносфер SiO_2 синтезированных фотонных кристаллов 1–6 нелинейно зависят от обоих молярных отношений $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (рис. 7). Образец 1 с 5 %-ным отклонением выпадает из общей закономерности. Он получен в системе с минимальным молярным

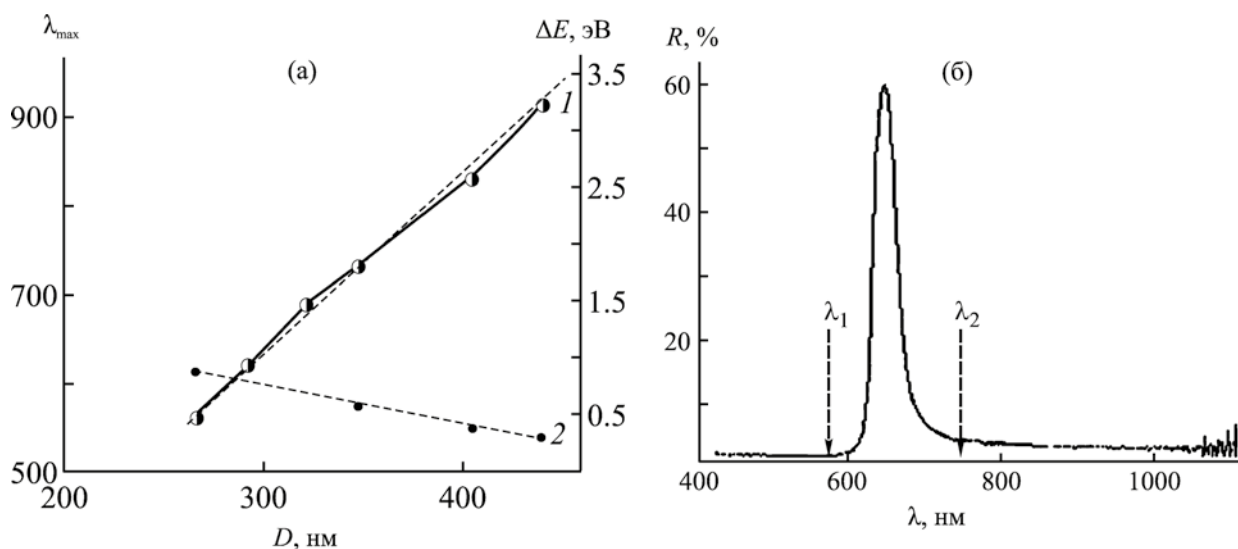


Рис. 8. Связь между диаметром наносфер D , длиной волны брэгговского максимума отражения λ_{\max} (1) и шириной запрещенной зоны ΔE (2).

отношением $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в диффузионном по воде режиме [67]; в этих условиях увеличение размеров наночастиц происходит медленно и описывается моделью ЛаМера [69]. Остальные образцы фотонных кристаллов, синтезированные в кинетических по воде условиях, имеют значительно большие среднеквадратичные отклонения размеров [67]. Очевидно, что с увеличением количества воды в системе процессы переконденсации играют существенную роль. Нелинейный характер обеих функций $[\delta D = f([\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4])$ и $\delta D = f([\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}])$, рис. 7] идентичен, что свидетельствует об исключительном влиянии концентрации воды на эту характеристику сформированных наносфер SiO_2 .

В результате испарения растворителя происходит седиментация и кристаллизация наносфер SiO_2 . Одно из важнейших свойств фотонных кристаллов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой, как отмечалось во введении, – это их взаимодействие с электромагнитным излучением. Размеры структурных единиц синтезированных образцов 1–6 (табл. 1) фотонных кристаллов на основе аморфных наносфер SiO_2 сопоставимы с длиной волны электромагнитного излучения видимого диапазона. Нами изучены спектры резонансного (брэгговского) селектив-

ного отражения образцов 1–6 фотонных кристаллов. С увеличением диаметра наносфер максимум брэгговского отражения смещается в длинноволновую область, а ширина запрещенной зоны, рассчитанная по формуле (3), где λ_1 и λ_2 – границы запрещенной зоны [70], монотонно уменьшается, что согласуется с изменением λ_{\max} (рис. 8). В брэгговской области линейная зависимость λ_{\max} от D описывается формулой (4) [71].

$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right), \quad (3)$$

$$\lambda_{\max} = \left(\frac{\pi}{3 f_{\text{фк}} \sqrt{2}} \right)^{1/3} \left(\frac{8}{3} \right)^{1/2} D (n_{\text{эфф}}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (4)$$

где D – диаметр наносфер, θ – угол падения на плоскость (111), который при измерении длины волны составлял $\sim 10^\circ$, $f_{\text{фк}}$ – объемная доля SiO_2 в решетке фотонного кристалла, $n_{\text{эфф}}$ – эффективный показатель преломления фотонного кристалла.

Принимают, что $n_{\text{эфф}}$ – постоянная величина, для расчета которой используют приближенное соотношение (5) [18]. Эффективные показатели преломления $n_{\text{эфф}}$ представляют собой сложную функцию фазового состава фотонного кристал-

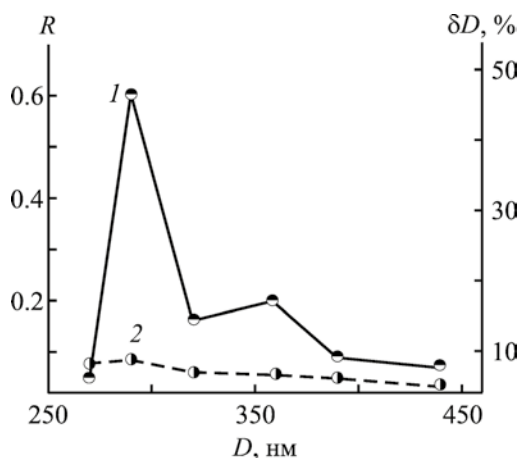


Рис. 9. Расчетные величины эффективного показателя преломления, полученные для синтезированных образцов в зависимости от молярных отношений $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (2).

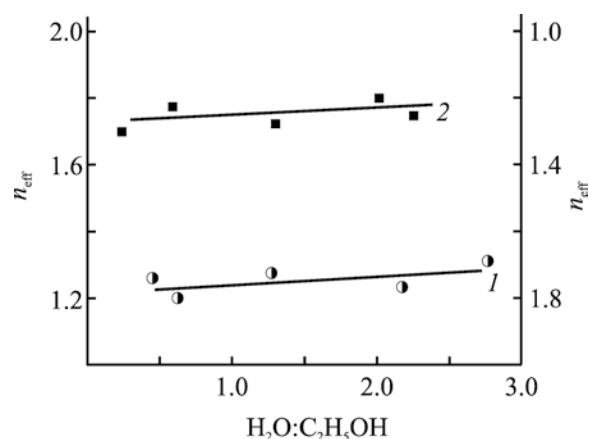


Рис. 10. Связь коэффициента брэгговского отражения R (1) и дисперсии δD (2) с диаметром наносфер SiO_2 .

ла. Если рассматривать воду как отдельную фазу, входящую в состав образцов, соотношение для $n_{\text{эфф}}^2$ можно обобщить (6).

$$n_{\text{эфф}}^2 = n_{\text{фк}}^2 f_{\text{фк}} + n_{\text{air}}^2 (1 - f_{\text{фк}}), \quad (5)$$

$$n_{\text{эфф}}^2 = n_{\text{SiO}_2}^2 f_{\text{SiO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}^2 f_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{air}}^2 (1 - f_{\text{SiO}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (6)$$

где n_{air} , n_{SiO_2} , $f_{\text{фк}}$ – постоянные величины, $n_{\text{air}} = 1$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.425$ и $f_{\text{фк}} = 0.74$; f_{SiO_2} – объемная доля кремнезема, $n_{\text{H}_2\text{O}}$, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ – показатель преломления и объемная доля воды в составе фотонного кристалла.

Таким образом, эффективный показатель преломления $n_{\text{эфф}}$ должен возрастать по мере увеличения доли удерживаемой воды с большим показателем преломления за счет снижения доли воздуха, обладающим меньшим показателем преломления. Соотношение (4), позволяет оценить величины $n_{\text{эфф}}$ по уравнению (7). Согласно результатам расчета (рис. 9), эффективный показатель преломления образцов фотонных кристаллов 1–6 незначительно увеличивается от 1.2 до 1.3 по мере возрастания количества воды в исходном растворе.

$$n_{\text{эфф}} = \left(\sin^2 \theta + \frac{3}{8} \left(\frac{\lambda_{\text{max}}}{D} \right)^2 \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Внутреннее строение наносфер SiO_2 фотонного кристалла изучалось неоднократно [72–74]. Большие частицы SiO_2 с диаметром 1000 нм и выше имеют центральное плотное ядро, состоящее из первичных сфер 10 нм в диаметре, окруженное несколькими слоями вторичных (до 100 нм) сфер [72]. Часть ядра структурной единицы SiO_2 можно описать формулой $(\text{SiO}_2)_{6n}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_l$, где n – число колец в кластере кремнезема ($n = 1, 2, 3, \dots$), m и l – количества молекул хемосорбированных воды и спирта в кластере ($m = 4n + 2 - l$) [67]. Возможно, часть молекул воды удерживается не только в ядре наночастиц SiO_2 , но и в межсферических пустотах фотонного кристалла, где они могут присутствовать в виде жидкой микрофазы. С увеличением молярного отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ объемная доля воды в межсферических пустотах возрастает, что отражается на величине эффективного показателя преломления фотонного кристалла. Этим эффектом, вероятно, можно объяснить в первом приближении некоторую зависимость $n_{\text{эфф}}$ от молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

В заключение необходимо отметить, что качество укладки наносфер SiO_2 при формировании гранцентрированной кубической структуры фотонного кристалла связано с измеряемыми величинами среднеквадратичного отклонения размеров наносфер (δD) и брэгговскими коэффициентами отражения (R). На рис. 10 представлены зависи-

мости δD и R как функции диаметров наночастиц SiO_2 , из которых следует, что среднеквадратичное отклонение размеров наносфер менее чувствительно к изменению состава исходного раствора и лишь незначительно увеличивается по мере возрастания концентрации воды. Для зависимости брэгговского коэффициента отражения также сохраняется общая тенденция к увеличению, однако наблюдается более резкое возрастание, проходящее через максимум для образца 5, полученного при молярном отношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 2.18$ (табл. 1). Можно предположить, что количество остаточной воды, удерживаемой в структуре фотонного кристалла при таком молярном отношении воды к спирту, способствует оптимальному упорядочиванию наносфер SiO_2 .

Таким образом, молярные отношения $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ играют принципиальную роль при контроле строения и свойств фотонных кристаллов на основе SiO_2 , проводимом на стадии их синтеза, и сказываются на всех важнейших характеристиках образцов – диаметре частиц, среднеквадратичном отклонении размеров, показателе преломления и ширине запрещенной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (d 0.933 г/см³, ОСЧ, 99.99 мас%, Компонент-реактив), водный раствор NH_4OH (d 0.908 г/см³), NH_3 (ОСЧ, 26 мас%, Компонент-реактив), этанол (d 0.807 г/см³, ректификат «Экстра», ГОСТ 5962-2013, 94 мас%), воду дистиллированную (d 0.998 г/см³, удельная электропроводность 0.0001 См/м).

Количество воды в исходном растворе для каждого опыта рассчитывали с учетом объема добавляемой дистиллированной воды (первая колонка, табл. 1), массы воды, находящейся в этаноле и в растворе аммиака. Воду, входящую в молекулу $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не учитывали. Массу воды в коммерческом этаноле определяли по его плотности с последующим использованием зависимости плотность–содержание этанола (мас%). Массу воды в коммерческом растворе аммиака рассчитывали, исходя из плотности водного раствора аммиака, с последующей интерполяцией зависимости плотность раствора–содержание NH_3 (мас%). Все величины, определяемые по корреляционным за-

висимостям плотностей соответствующих растворов, были отнесены к температуре эксперимента 298 ± 2 К.

Количество воды в каждом опыте (вторая колонка, табл. 1) соответствовало количеству воды в дистиллированной воде и в воды, вносимой в систему вместе с этанолом и раствором аммиака. Ниже приведен расчет количества вещества воды в оп. № 1 (табл. 1).

Общую массу воды рассчитывали по уравнению (8).

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 + m_2 + m_3, \quad (8)$$

где m_1 – масса воды в объеме дистиллированной воды, m_2 – масса воды в спирте, m_3 – масса воды, вносимая с раствором аммиака. Количество молей воды (оп. № 1): $n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = [0.79 \cdot 0.998 + 80 \cdot 0.807 \cdot (1.00 - 0.94) + (14.7 \cdot 0.908 - 0.2 \cdot 35.05)]/18.02 = 0.61$ моль. При расчете количества этанола в реакционной смеси пренебрегали количеством спирта, образующимся в результате гидролиза тетраэтоксисилана. Полученные результаты для 6 опытов представлены в табл. 1.

Рентгеновские спектры отражения измеряли на спектрофотометре EPSILON IZOVAC VISNIR (РФ) в интервале 380–1100 нм. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получали на электронном микроскопе VERSA (разрешение 1 нм). Среднестатистические размеры наносфер SiO_2 определяли по данным электронной микроскопии. Усреднение проводили с использованием массивов до 4000 измерений с учетом стандартного распределения Стьюдента.

Контроль стадий синтеза выполняли с использованием метода термического анализа в онлайн-режиме [67]. Наносферы SiO_2 получали по модифицированному методу [26]. Для гомогенизации системы использовали принудительное перемешивание раствора магнитной мешалкой со скоростью 7.5 Гц [67].

В каждом опыте необходимый по расчету объем спирта делили на равные части для приготовления органической и неорганической фаз. В первую половину (органическая фаза) добавляли тетраэтоксисилан при непрерывном перемешивании до полной гомогенизации раствора. Вторую поло-

вину этанола смешивали с необходимым количеством водного раствора аммиака и воды, в результате чего формировалась неорганическая фаза. Общий объем органической и неорганической фаз в каждом опыте составлял 100 мл. Органическую фазу добавляли к неорганической со скоростью 20 мл/с, перемешивали 2 ч в калориметре при 298 К в открытой системе в квазиadiaбатических условиях при фиксированном числе оборотов магнитной мешалки. Температуру контролировали платино-родиевой термопарой. После завершения синтеза золя SiO_2 реактор помещали в термостат с принудительной циркуляцией газовой фазы и выдерживали при 298 ± 1 К 45 сут до полного осаждения золя и испарения летучих компонентов.

При расчете эффективной диэлектрической проницаемости водно-спиртовых растворов ϵ_{eff} [75, 76, 77] вкладом тетраэтоксисилана (менее 5 об%) пренебрегали.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галкин Никита Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7924-0650>

Захаров Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1486-1170>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang L., Pei C., Shen A., Zhao C. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. N 21. P. 211104. doi 10.1063/1.4879834
2. Hendrickson J., Soref R., Sweet J., Buchwald W. // Optical Express. 2014. Vol. 22. N 3. P. 3271. doi 10.1364/OE.22.003271
3. Sinatkas G., Christopoulos T., Tsilipakos O., Kriezis E. // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 130. P. 010901. doi 10.1063/5.0048712
4. Nassim D., Mounir B., Kahlouche A. // J. Nanoelectronics and Optoelectronics 2019. Vol. 14. N 8. P.1189. doi 10.1166/jno.2019.2647
5. Захаров А.Н., Ганьшина Е.А., Перов Н.С., Юрасов Н.И., Шенкаренко А.Ю. // Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 11. С. 1343; Zakharov A.N., Ganshina E.A., Perov N.S., Yurasov N.I., Shenkarenko A.Yu. // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41. P. 1185. doi 10.1007/s10789-005-0284-9
6. Zakharov A.N., Mayorova A.F., Mudretsova S.N., Perov N.S. // Mendeleev Commun. 2006. Vol. 16. N 2. P. 86. doi 10.1070/MC2006v016n02ABEH002199
7. Захаров А.Н., Майорова А.Ф., Ковба М.Л., Быков М.А. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 3. С. 538; Zakharov A.N., Mayorova A.F., Kovba M.L., Bykov M.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2010. Vol. 84. P. 466. doi 10.1134/S00360244110030209
8. Захаров А.Н., Майорова А.Ф., Харланов А.Н., Калмыков К.Б. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 10. С. 1805; Zakharov A.N., Maiorova A.F., Kharlanov A.N., Kalmykov K.B. // Russ. J. Phys. Chem. 2011. Vol. 85. P. 1679. doi 10.1134/S0036024411100335
9. Qi D., Wang X., Cheng Y., Chen F., Liu L., Gong R. // J. Phys. (D). 2018. Vol. 51. N 22. P. 225103. doi 10.1088/1361-6463/aabf83
10. Butt M.A., Khonina S.N., Kazanskiy N.L. // Optics Laser Technol. 2021. N 142. P. 107265. doi 10.1016/j.optlastec.2021.107265
11. King B.H., Gramada A., Link J.R., Sailor M.J. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. N 22. P. 4044. doi 10.1002/adma.200602860
12. Ruminski A.M., Barillaro G., Chaffin C., Michael C.J. // Adv. Func. Mater. 2011. Vol. 21. N 8. P. 1511. doi 10.1002/adfm.201002037
13. Chen T.-H., Huang B.-Y., Kuo C.-T. // Polymers. 2020. N 12. P. 802. doi 10.3390/polym12040802
14. Cai Y.G., Li X.Q. // Key Eng. Mater. 2018. N 773. P. 123.
15. Chen H., Lou R., Chen Y., Chen L., Lu J., Dong Q. // Drug Deliv. 2017. Vol. 24. N 1. P. 775. doi 10.1080/10717544.2017.1321059
16. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. N. 104. P. 95. doi 10.1016/0022-3093(88)90187-1
17. Wang H., Gupta S.K., Xie B., Lu M. // Optoelectron. 2020. Vol. 13. N 1. P. 50. doi 10.1007/s12200-019-0949-7
18. Míguez H., López C., Meseguer F., Blanco A., Vázquez L., Mayoral R., Ocaña M., Fornés V., Mifsud A. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. N 9. P. 1148. doi 10.1063/1.119849
19. Liu Y.J., Cai Z., Leong E.S.P., Zhao X.S., Teng J.H. // J. Mater. Chem. 2012. N 22. P. 7609. doi 10.1039/C2JM16050A
20. Hou K., Ali W., Lv J., Guo J., Shi L., Han B., Wang X., Tang Z. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. N 48. P. 16446. doi 10.1021/jacs.8b10977
21. Tabata S., Isshiki Y., Watanabe M. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. N 3. P. K42. doi 10.1149/1.2826266

22. *Fathi F., Rashidi M.-R., Pakchin P.S., Ahmadi-Kandjani S., Nikniazi A.* // *Talanta*. 2021. N 221. P. 121615. doi 10.1016/j.talanta.2020.121615
23. *Waterhouse G.I.N., Waterland M.R.* // *Polyhedron*. 2007. N 26. P. 356. doi 10.1016/j.poly.2006.06.024
24. *Wang L., Wan Y., Li Y., Cai Z., Li H.-L., Zhao X.S., Li Q.* // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. N 12. P. 6753. doi 10.1021/la9002737
25. *Chou K.-S., Chen C.-C.* // *Ceramics Int.* 2008. N 34. P. 1623. doi 10.1016/j.ceramint.2007.07.009
26. *Stöber W., Fink A., Bohm E.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. N 26. P. 62. doi 10.1016/0021-9797(68)90272-5
27. *Bogush G.H., Zukoski C.F.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. Vol. 12. N 1. P. 1. doi 10.1016/0021-9797(91)90029-8
28. *Sinitskii A.S., Klimovsky S.O., Garshev A.V., Primenko A.E., Tret'yakov Yu.D.* // *Mendeleev Commun.* 2004. Vol. 14. N 4. P. 165. doi 10.1070/MC2004v014n04ABEH001968
29. *Синицкий А.С., Кнотько А.В., Третьяков Ю.Д.* // *Неорг. матер.* 2005. Т. 41. № 11. С. 1336; *Sinitskii A.S., Knotko A.V., Tret'yakov Yu.D.* // *Inorg. Mater.* 2005. Vol. 41. N 11. P. 1178. doi 10.1007/s10789-005-0283-x
30. *Akhmadeev A.A., Sarandaev E.V., Salkhov M.Kh.* // *J. Physics: Conf. Series*. 2013. N 461. P. 012022. doi 10.1088/1742-6596/461/1/012022
31. *Huang C.-L.* // *Coatings*. 2020. N 10. P. 781. doi 10.3390/coatings10080781
32. *Lee B.K., Jung Y.H., Kim D.K.* // *J. Korean Ceram. Soc.* 2009. Vol. 46. N 5. P. 472. doi 10.4191/KCERS.2009.46.5.472
33. *Thien N.D., Tu N.N., Hoa N.Q., Doanh S.C., Vu L.V.* // *VNU J. Sci.: Math. Phys.* 2021. Vol. 37 N 1. P. 68.
34. *Ni P., Dong P., Cheng B., Li X., Zhang D.* // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. N 6. P. 437. doi 10.1002/1521-4095(200103)13:6%3C437::AID-ADMA437%3E3.0.CO;2-8
35. *Nagao D., Nakabayashi H., Ishii H., Konno M.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. N 394. P. 63. doi 10.1016/j.jcis.2012.12.001
36. *Gholami T., Slavati-Niasari M., Bazarganipour M., Noori E.* // *Superlatt. Microstruct.* 2013. N 61. P. 33. doi 10.1016/j.spmi.2013.06.004
37. *van Helden A.K., Jansen W., Vrij A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. Vol. 81. N 2. P. 354. doi 10.1016/0021-9797(81)90417-3
38. *Rao K.S., El-Hami K., Kodaki T., Matsushige K., Makini K.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. N 289. P. 125. doi 10.1016/j.jcis.2005.02.019
39. *Yoo H.S., Han J.Y., Kim S.W., Jeon D.Y., Bae B.S.* // *Optic Express*. 2009. Vol. 17. N 5. P. 3732. doi 10.1364/OE.17.003732
40. *Liu L.Y., Wang X.F., Cheng B., Zhang C.X.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2009. Vol. 20. N 1. P. 46. doi 10.1590/S0103-50532009000100009
41. *McComb D.W., Treble B.M., Smith C.J., De La Rue R.M., Johnson N.P.* // *J. Mater. Chem.* 2001. N 11. P. 142. doi 10.1039/B003191G
42. *Wei M.-X., Liu C.-H., Lee H., Lee B.-W., Hsu C.-H., Lin H.-P., Wu Y.-C.* // *Coatings*. 2020. Vol. 10. N 7. P. 679. doi 10.3390/coatings10070679
43. *Coenen S., De Kruif C.G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 124. N 1. P. 104. doi 10.1016/0021-9797(88)90330-X
44. *Míguez H., Meseguer F., López C., Blanco A., Moya J.S., Requena J., Mifsud A., Fornés V.* // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. N 6. P. 480. doi 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6%3C480::AID-ADMA480%3E3.0.CO;2-Y
45. *Samarov E.N., Mokrushin A.D., Masalov V.M., Abrosimova G.E., Emel'chenko G.A.* // *Phys. Solid. State*. 2006. N 48. P. 1280. doi 10.1134/S1063783406070109
46. *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A., Emelchenko G.A.* // *Nanotechnol.* 2011. N 22. P. 275718. doi 10.1088/0957-4484/22/27/275718
47. *Tuyen L.D., Wu C.Y., Anh T.K., Minh L.Q., Kan H.-C., Hsu C.C.* // *J. Experim. Nanosci.* 2012. Vol. 7. N 2. P. 198. doi 10.1080/17458080.2010.515249
48. *Giesche H.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 14. N 3. P. 205. doi 10.1016/0955-2219(94)90088-4
49. *Giesche H.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 14. N 3. P. 189. doi 10.1016/0955-2219(94)90087-6
50. *Yablonovich E.* // *J. Am. Chem. Soc. (B)*. 1993. Vol. 10. N 2. P. 283. doi 10.1364/JOSAB.10.000283
51. *Rengarajan R., Jiang P., Colvin V., Mittleman D.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. N 22. P. 3517. doi 10.1063/1.1320863
52. *Liu K., Schmedake T.A., Tsu R.* // *Phys. Lett. (A)*. 2008. Vol. 372. N 24. P. 4517. doi 10.1016/j.physleta.2008.04.008
53. *Allard M., Sargent E.H., Kumacheva E., Kalinina O.* // *Opt. Quant. Electronics*. 2002. N 34. P. 27. doi 10.1023/A:1013397721552
54. *Vlasov Y.A., Astratov V.N., Baryshev A.V., Kaplyanskii A.A., Karimov O.Z., Limonov M.F.* // *Phys. Rev.* 2000. Vol. 61. N 5. P. 5784. doi 10.1103/PhysRevE.61.5784
55. *Philipse A.P., Vrij A.* // *J. Chem. Phys.* 1987. N 87. P. 5634. doi 10.1063/1.453536
56. *Philipse A.P.* // *Colloid Polym. Sci.* 1988. Vol. 266. N 12. P. 1174. doi 10.1007/BF01414407
57. *Xia Y., Gates B., Li Z.-Y.* // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. N 6. P. 409. doi 10.1002/1521-

- 4 0 9 5 (2 0 0 1 0 3) 1 3 : 6 % 3 С 4 0 9 : : A I D - ADMA409%3E3.0.CO;2-C
58. *Matsoukas T., Gulari E.* // J. Colloid Interface Sci. 1988. N 124. P. 252. doi 10.1016/0021-9797(88)90346-3
59. *Matsoukas T., Gulari E.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. N 132. P. 13. doi 10.1016/0021-9797(89)90210-5
60. *Chen S.L., Dong P., Yang G.H., Yang J.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. N 35. P. 4487. doi 10.1021/ie9602217
61. *Chen S.L., Dong P., Yang G.H., Yang J.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. N 180. P. 237. doi 10.1006/jcis.1996.0295
62. *Chou K.-S., Chen C.-C.* // ADV. Technol. Mater. Proc. J. 2003. N 5. P. 31.
63. *Tan C.G., Bowen B.D., Epstein N.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. N. 118. P. 290. doi 10.1016/0021-9797(87)90458-9
64. *Kim K.D., Kim H.T.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85 N 5. P. 1107. doi 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00230.x
65. *van Blaaderen A., van Geest J., Vrij A.* // J. Colloid Interface Sci. 1992. Vol. 154. N 2. P. 481. doi 10.1016/0021-9797(92)90163-G
66. *Zhang J.H., Zhan P., Wang Z.L., Zhang W.Y., Ming N.B.* // J. Mater. Res. 2003. Vol. 18. N 3. P. 649. doi 10.1557/JMR.2003.0085
67. *Юрасова И.И., Юрасов Н.И., Плохих А.И., Галкин Н.К., Сinyaгин А.В., Тетянчук В.А.* // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 6. С. 1207; *Yurasova I.I., Yurasov N.I., Plokhikh A.I., Galkin N.K., Sinyagin A.V., Tetyanchuk V.A.* // J. Phys. Chem. (A). 2021. Vol. 95. N 6. P. 1207. doi 10.1134/S0036024421060297
68. *Lai C.-F., Li J.-S.* // Optical Mater. 2019. N 88. P. 128. doi 10.1016/j.optmat.2018.11.020
69. *LaMer V.K., Dinegar R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950 Vol. 72. N 11. P. 4847. doi 10.1021/ja01167a001
70. *Горелик В.С., Юрасов Н.И., Грязнов В.В., Войнов Ю.П., Свербиль П.П., Самойлович М.И.* // Неорг. матер. 2009. Т. 45. С. 1091; *Gorelik V.S., Yurasov N.I., Gryaznov V.V., Voinov Yu.P., Sverbil P.P., Samoilovich M.I.* // Inorg. Mater. 2009. Vol. 45. P. 1013. doi 10.1134/S0020168509090131
71. *Chiappini A., Armellini C., Chiasera A., Ferrari M., Jestin Y., Mattarelli M., Montagna M., Moser E., Conti G.N., Pelli S., Righini G.C., Gonçalves M.C., Almeida R.M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 674. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.034
72. *Карпов И.А., Самаров Е.Н., Масалов В.М., Божко С.И., Емельченко Е.А.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. С. 334; *Karpov I.A., Samarov E.N., Masalov V.M., Bozhko S.I., Emelchenko G.A.* // Physics Solid State. 2005. Vol. 47. P. 347. doi 10.1134/1.1866417
73. *Nemtsev I.V., Tambasov I.A., Ivanenko A.A., Zyryanov V.Y.* // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. 2018. N 28. 37. doi 10.1016/j.photonics.2017.11.007
74. *Jiang Q., Li C., Shi S., Zhao D., Xiong L., Wei H., Yi L.* // J. Non Cryst. Solids. 2012. Vol. 358. N 12–13. P. 1611. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.024
75. *Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G.* // J. Chem. Phys. 1983. N 78. P. 365. doi 10.1063/1.444510
76. *Сергеев В.А., Михайлов А.И., Короневский Н.В., Сергеев Р.С., Зыков К.А., Сергеева Б.В.* // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2018. Т. 1. С. 515.
77. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 256 с.
78. *Rabinovich V.A., Xavin Z.Ya.* Brief Chemical Reference. London: Publishing House, Chemistry, 1991. 256 p.

Impact of $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Molar Ratios in $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Mixtures on Structural and Spectral Features of Synthetic Photonic Crystals Based on SiO_2

I. I. Yurasova^{a,*}, N. I. Yurasov^a, N. K. Galkin^a, E. V. Kukueva^b, and A. N. Zakharov^a

^a *N.E. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

^b *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123098 Russia*

**e-mail: yurasovaii@bmstu.ru*

Received April 29, 2022; revised June 6, 2022; accepted June 10, 2022

Photonic crystals based on amorphous SiO_2 nanospheres were obtained in four-component $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{NH}_3-\text{EtOH}$ systems with a constant initial volume (100 mL) and a constant molar ratio of $\text{NH}_3:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 10:1$ but with various molar ratios of $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (x_1) and $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (x_2) within the range of 30–110 and 0.4–2.8, respectively. The increase in water molar concentration and simultaneous alcohol concentration decrease in the initial mixture were established to result in drop of SiO_2 average sphere diameters from 440 to 270 nm. The correlation curves of the effective diameter of the nanospheres—the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ show two regions with different steepness for the samples obtained at low molar ratios of $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ and at $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] > 50$, $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{EtOH}] > 1$. Correlations were found between the sizes of nanospheres of oligomerized SiO_2 , the initial rate of the process, and the dielectric constant of the initial mixtures. The spectral characteristics of photonic crystals obtained on the basis of amorphous SiO_2 spheres are affected by the molar ratios of $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ in the initial mixtures.

Keywords: photonic crystal, SiO_2 nanospheres, H_2O -tetraethoxysilane and $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ molar ratios, Bragg's reflection, refractive indices