

## Фотонные кристаллы и стекла из заполненных никелем монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема

© Д.А. Курдюков<sup>1,2</sup>, Д.А. Еуров<sup>1</sup>, Е.Ю. Стовпяга<sup>1,2</sup>, С.А. Яковлев<sup>1</sup>, Д.А. Кириленко<sup>1</sup>, В.Г. Голубев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kurd@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2013 г.)

Методами вертикального осаждения и седиментации из суспензии монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема (МСМЧК) выращены соответственно пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол. Разработан метод заполнения пор МСМЧК никелем, основанный на адсорбции и капиллярных явлениях в мезопорах. Исследованы состав и структура полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН, РФФИ (№14-03-31085 мол\_а), Минобрнауки (проект 14.B25.31.0002).

### 1. Введение

Упорядоченные и разупорядоченные структуры из субмикронных монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) проявляют, соответственно, свойства фотонных кристаллов (ФК) [1] и фотонных стекол (ФС) [2,3]. ФК и ФС позволяют контролировать распространение света, поэтому перспективны для многочисленных практических применений [1–3]. Для изменения параметров ФК и придания им новых функциональных свойств создаются композиционные фотонно-кристаллические материалы, для чего поры между соприкасающимися МСЧК заполняются, например, полупроводниками (Si [4–6], наноалмазом [7], соединениями  $A^3B^5$  [8,9],  $A^2B^6$  [10],  $A^1B^7$  [11],  $VO_2$  [12,13]), металлами [14,15], магнитными материалами [16,17]. Разработаны различные методы заполнения пор, например, газофазные (молекулярное наслаивание [18], термическое [4] и плазмохимическое газофазное осаждение [7]), из растворов (chemical bath deposition [10,14,17], электролиз [19]), из расплавов [11,20]. Вещества вводятся только в пространство между частицами, поскольку МСЧК не содержат доступных для заполнения пор [21].

В то же время, изготовление ФК и ФС из монодисперсных мезопористых частиц открывает новые возможности модификации структуры коллоидных пленок для получения функциональных нанокмозитов с заданными оптическими и физическими свойствами. Недавно [22–24] нами был разработан метод быстрого синтеза монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема (МСМЧК) посредством контролируемой коагуляции нанометровых кластеров  $SiO_2$ -цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Важными достоинствами МСМЧК являются наличие внутренней системы наноканалов одинакового диаметра ( $3.0 \pm 0.15$  nm) объемом до 60% от объема частицы и

низкое среднеквадратичное отклонение диаметров частиц (3–5%), достаточное для выращивания высококачественных пленочных ФК [24–26].

Технологические подходы создания композитов на основе коллоидных пленок из МСМЧК должны обеспечивать селективное заполнение каждой из подсистем пор — макропор между частицами и мезопор внутри них. Как было отмечено, методы заполнения макропор между непористыми субмикронными частицами разработаны и широко применялись. Для заполнения мезопор внутри МСМЧК вполне подходят методы заполнения из водных растворов. Данные методы являются дешевыми, эффективными и универсальными способами введения веществ в поры мезопористых стекол [27], которые по химическому составу близки к МСМЧК. Однако задача обеспечения селективности заполнения до сих пор не ставилась, т.к. пористые стекла имеют только одну систему взаимосвязанных пор.

В настоящей работе выращены пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол из МСМЧК. Разработан метод введения веществ в мезопоры из водных растворов солей без заполнения макропор между частицами на примере металлического никеля (из раствора  $Ni(NO_3)_2$ ). Селективное заполнение мезопор обеспечивается высокой адсорбционной способностью их поверхности и значительным отличием капиллярного (лапласова) давления в мезо- и макропорах. Исследованы состав и структура полученных материалов.

### 2. Образцы и методика эксперимента

МСМЧК синтезированы темплатным методом с использованием СТАВ в качестве структурообразующего вещества. Синтез проведен методом гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) в СТАВ-этаноло-водно-аммиачной среде. Соотношение мольных концентраций исходных

реагентов TEOS–СТАВ– $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$  составило 1:0.25:250:45:400 соответственно. Для удаления органических веществ синтезированные частицы были отожжены на воздухе при  $550^\circ C$ . Диаметр мезопор в частицах равен  $3.10 \pm 0.15$  nm, удельная поверхность и объем пор составили  $830$  m<sup>2</sup>/g и  $0.63$  cm<sup>3</sup>/g (57%) соответственно. Подробно методика синтеза частиц описана в работах [22–24].

Пленки ФК и ФС выращены соответственно методом вертикального осаждения [24,26] и методом седиментации [28] на стеклянных подложках из водной суспензии МСМЧК с массовой концентрацией 1 wt.%. Для получения разупорядоченной структуры ФС проводилась принудительная коагуляция [28] МСМЧК, для чего в суспензию добавлялись HCl ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) и СТАВ ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

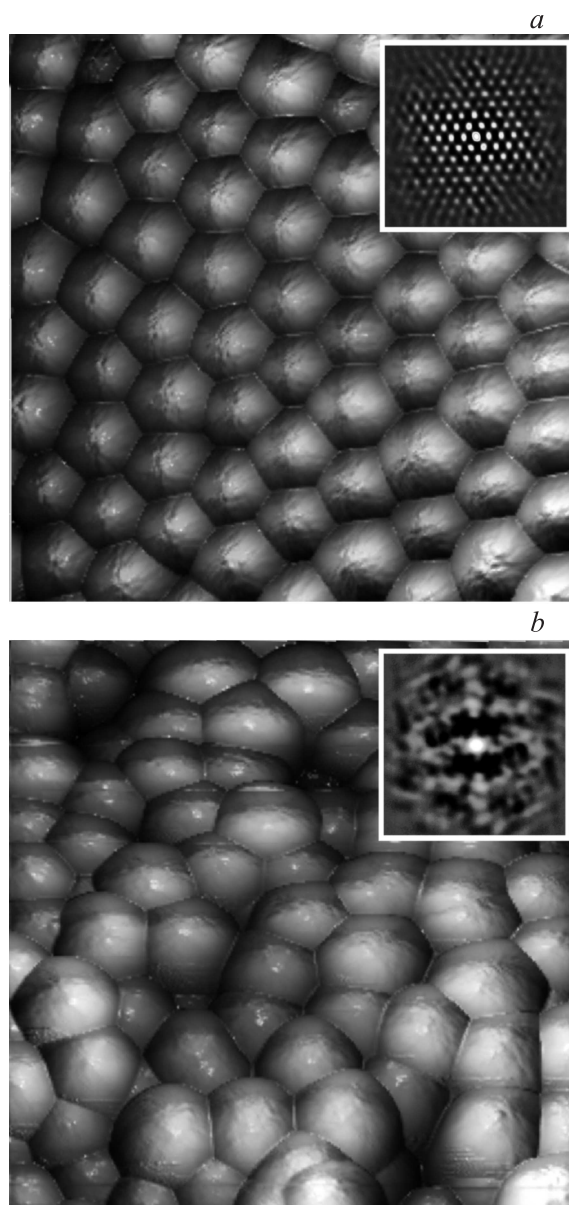
Никель синтезировался в мезопорах частиц следующим образом. Сначала методом латерального заполнения [17] в поры пленок ФК и ФС вводился 1M раствор  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Затем проводилась термообработка образцов при  $200^\circ C$ , во время которой нитрат никеля разлагался до оксида. Процедура повторялась циклически для достижения требуемой степени заполнения мезопор. Для синтеза элементарного Ni образцы, заполненные оксидом никеля, отжигались в потоке водорода при  $500^\circ C$ .

Исследования микроструктуры синтезированных МСМЧК, заполненных Ni, проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F, оборудованном энергодисперсионным (EDX) спектрометром. Для приготовления образца для микроскопии пленка ФС, заполненная Ni, редуцировалась в воде под действием ультразвука, затем полученная суспензия наносилась на поддерживающую пленку из ультратонкой графеновой бумаги. Структура поверхности пленок ФК и ФС исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием микроскопа NT-MDT Smena. Спектры отражения и пропускания измерены при нормальном падении света с помощью спектрометра Ocean Optics USB512.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности ФК и ФС после заполнения Ni. В ФК частицы на поверхности образуют плотноупакованный слой (плоскость (111) ГЦК структуры), а в случае ФС частицы полностью разупорядочены. На вставках приведены автокорреляционные функции, полученные с помощью встроенного программного обеспечения атомно-силового микроскопа, которые характеризуют трансляционную симметрию в исследованной структуре. Расчетные значения корреляционных длин [28] для образцов ФК и ФС составили 2.6 D и 0.3 D соответственно ( $D = 600$  nm–диаметр МСМЧК).

Несмотря на то, что пленки выращены из одних и тех же МСМЧК, на изображении ФС (рис. 1, b)



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности ФК (a) и ФС (b), полученных из МСМЧК, после заполнения Ni. Размер изображений  $5 \times 5$  мкм. На вставках — автокорреляционные функции, полученные при обработке АСМ-изображений.

частицы выглядят крупнее. Это вызвано методическими особенностями АСМ. Поскольку в ФС частицы не образуют плотноупакованной структуры, как это наблюдается в ФК, между частицами имеются более крупные поры, размер которых неодинаков. Кантилевер атомно-силового микроскопа, имеющий конусообразную форму, проникает глубже в поры большего размера, поэтому частицы в ФС выглядят более крупными и вытянутыми в направлении пор.

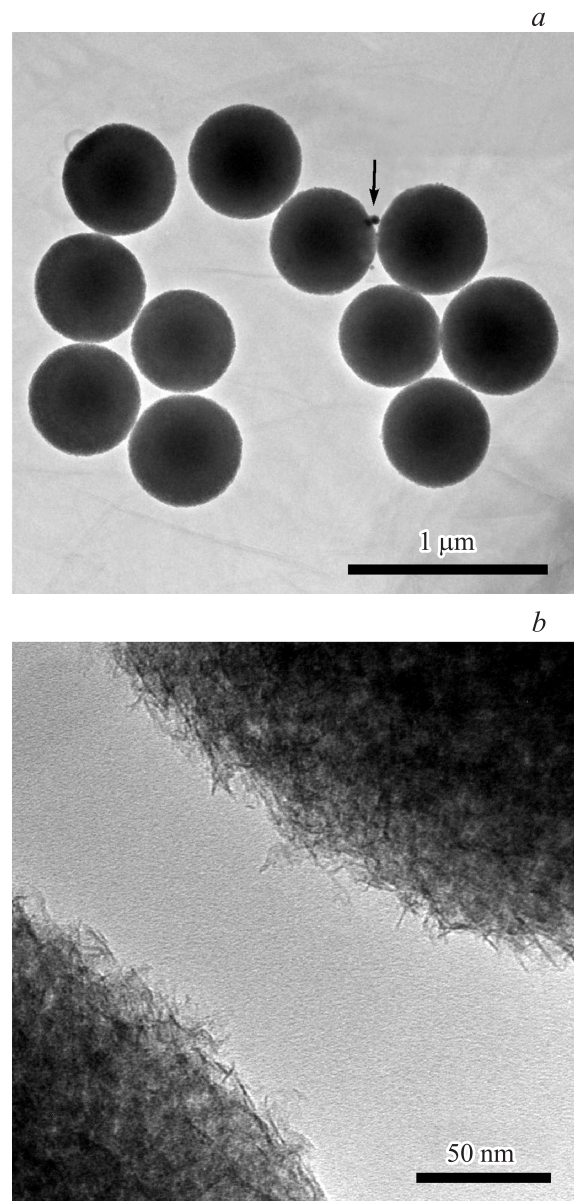
Пористость ФК и ФС, измеренная гравиметрическим методом, составила 68 и 76% от общего объема коллоидных пленок соответственно. При расчете использова-

лось значение истинной плотности кремнезема, равное  $2.1 \text{ g/cm}^3$ , которое было определено с помощью гелиевого ультрапикнометра. С учетом пористости МСМЧК (мезопоры занимают 57% от объема частиц) объемная доля макропор между частицами в ФК и ФС составляет 26 и 45% от общего объема.

На АСМ-изображениях поверхности пленок не видно массивного (bulk) никеля. Это достигнуто за счет того, что для введения раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  использован разработанный нами ранее способ заполнения вертикально установленных опаловых пленок водными растворами солей под действием капиллярных сил в латеральном направлении (снизу вверх), который практически исключает присутствие раствора на внешней поверхности пленки [17]. Для того, чтобы раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  оставался внутри пор коллоидной пленки ФК или ФС, скорости процессов капиллярной конденсации и испарения растворителя (воды) должны быть равны. Если скорость испарения будет выше, то будет происходить неконтролируемое высыхание верхней части пленки. Если скорость конденсации будет выше, то на внешней поверхности коллоидной пленки появятся макроскопические капли жидкости. Поэтому для поддержания динамического равновесия между процессами испарения и капиллярной конденсации растворителя в порах опаловой пленки относительная влажность в установке составляла  $98 \pm 1\%$ . Расчет равновесного значения давления водяного пара выполнен по уравнению Кельвина [17].

Результаты исследований методом ПЭМ (рис. 2) подтверждают отсутствие массивного Ni в образцах. На рис. 2, *a* видно, что частицы являются монодисперсными. По результатам EDX-исследований (рис. 3) внутри частиц содержится никель.

Рассмотрим подробнее, почему в образце практически отсутствуют частицы Ni, диаметр которых превышает диаметр мезопор. На рис. 2, *a* показана одна такая частица (отмечена стрелкой). Крупные частицы Ni могли бы потенциально образовываться, если бы процесс разложения нитрата никеля до оксида проходил бы не только в мезопорах, но и в макропорах между МСМЧК. Действительно, при латеральном заполнении пор коллоидной пленки раствор соли находится и в мезо- и в макропорах. Однако в течение нескольких минут ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  диффундируют внутрь МСМЧК и адсорбируются поверхностью мезопор. Кинетика адсорбционных процессов в мезопорах была исследована нами ранее на примере водного раствора роданида 6Ж [23]. Некоторое количество ионов будет также адсорбироваться внешней поверхностью МСМЧК, но это количество будет незначительным, т.к. удельная внешняя поверхность частиц составляет  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ , а удельная поверхность мезопор —  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ . Поскольку процесс адсорбции является равновесным, часть ионов останется в растворе, находящемся в макропорах. Равновесная концентрация адсорбата внутри МСМЧК значительно больше (для роданида 6Ж — на 3 порядка [23]) его концентрации в растворе.

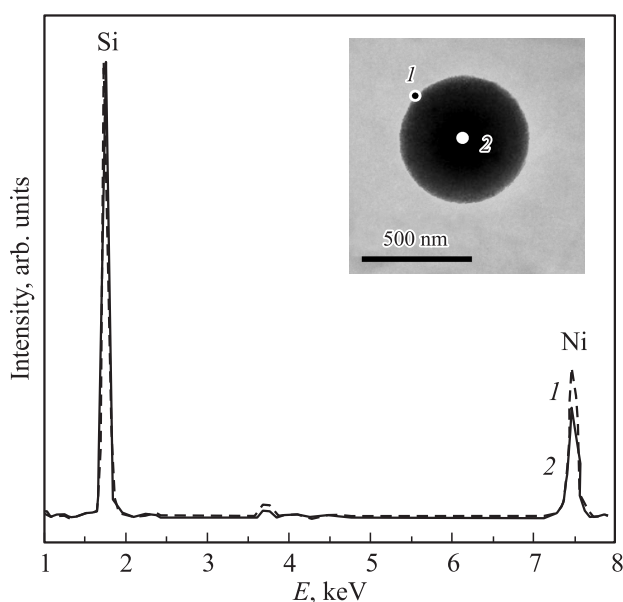


**Рис. 2.** ПЭМ-изображения МСМЧК, содержащих Ni: (*a*) изображение нескольких частиц, (*b*) увеличенное изображение фрагментов поверхности двух частиц. Стрелкой отмечена частица металлического Ni, диаметр которой превышает диаметр мезопор.

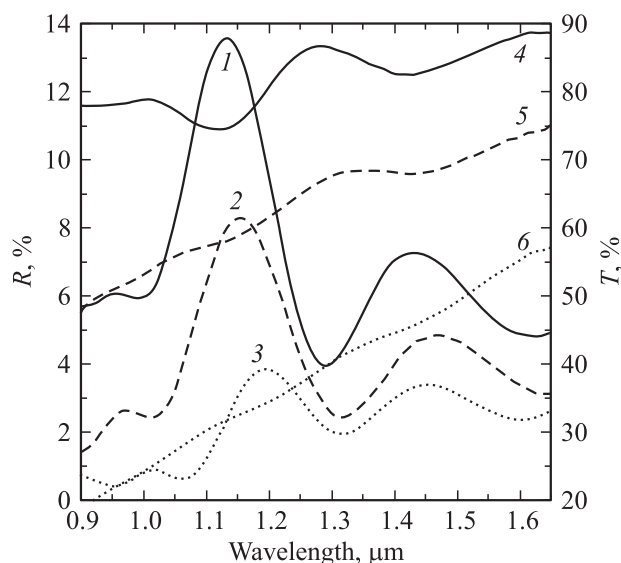
Оставшийся в растворе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  при высушивании образует 6-водный кристаллогидрат  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который плавится при температуре  $56^\circ\text{C}$  и разлагается, образуя твердый 3-водный кристаллогидрат  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [29]. Дальнейшее терморазложение идет в твердом состоянии, в результате образуются основные нитраты и оксонитраты, а затем при  $320^\circ\text{C}$  образуется оксид никеля NiO [30]. Расплав  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смачивает поверхность гидратированного  $\text{SiO}_2$ . Смачивающая жидкость может заполнять мезо- и макропоры под действием капиллярного давления, которое, согласно

формуле Лапласа, обратно пропорционально диаметру пор. Максимальное значение капиллярного давления в плотноупакованной ГЦК структуре из МСМЧК имеет место в каналах, соединяющих октаэдрические и тетраэдрические поры, диаметр которых составляет приблизительно  $0.15D$ , где  $D$  — диаметр шара [27]. Для МСМЧК диаметром 600 нм диаметр каналов составит  $\sim 90$  нм. Эта величина приблизительно в 30 раз больше диаметра мезопор (3.1 нм), и, по крайней мере, во столько же раз капиллярное давление в мезопорах превышает давление в порах между МСМЧК. Поэтому расплав кристаллогидрата нитрата никеля будет преимущественно находиться и разлагаться в мезопорах. Таким образом, благодаря адсорбционным и капиллярным свойствам мезопор Ni в пленках ФК и ФС находится преимущественно внутри МСМЧК.

На увеличенном ПЭМ изображении МСМЧК, заполненных Ni (рис. 2, б), видно, что поверхность частиц покрыта нанонитями диаметром  $\sim 2$  нм, вероятно, состоящими из никеля, поскольку по данным EDX (рис. 3) содержание Ni у поверхности частицы заметно выше (спектр 1), чем в среднем по ее объему (спектр 2). Известно, что оксиды типа MeO могут переноситься посредством химических газотранспортных реакций, реагируя с парами воды с образованием летучих гидроксидов  $Me(OH)_2$  [31]. Выделяющийся при разложении гидроксида оксид часто образует именно нитевидные кристаллы [31]. По-видимому, образующиеся в процессе восстановления NiO пары воды выступают в качестве транспортирующего агента: большая часть оксида восстанавливается, а меньшая — улетает. На поверхности МСМЧК газообразный  $Ni(OH)_2$  разлагается, вновь образуя кристаллы NiO нитевидной формы, затем этот ок-



**Рис. 3.** Спектры EDX, измеренные вблизи поверхности (1) и с центральной области (2) МСМЧК, содержащей Ni. На вставке приведено ПЭМ изображение частицы.



**Рис. 4.** Спектры отражения (1–3) и пропускания (4–6) фотонно-кристаллических пленок, состоящих из 7 слоев МСМЧК, содержащих в мезопорах 0 (1, 4), 10 (2, 5) и 25% vol. (3, 6) металлического Ni.

сид восстанавливается в водороде до элементарного Ni. Мольные объемы NiO и Ni при 20°C равны соответственно 10.0 и 6.6  $cm^3/mol$ , поэтому диаметр нанонитей уменьшается до  $\sim 2$  нм (нанонити NiO, скорее всего, имеют диаметр, равный диаметру мезопор).

Спектры отражения и пропускания незаполненной пленки ФК из 7 слоев МСМЧК, а также пленок той же толщины с различным содержанием Ni в мезопорах, имеют брэгговскую дифракционную полосу в диапазоне 1.1–1.2  $\mu m$  (рис. 4). Наблюдаемый длинноволновый сдвиг экстремума дифракционной линии по мере увеличения содержания Ni с 0 до 25% vol. в частицах обусловлен изменением средней диэлектрической проницаемости ФК [17]. Степень заполнения пор МСМЧК Ni определялась из значения плотности частиц, рассчитываемого по уравнению Стокса. Необходимое для расчета значение скорости седиментации диспергированных частиц измерялось экспериментально. Кроме брэгговской дифракционной линии в спектрах наблюдаются интерференционные пики, обусловленные отражением света от двух плоскопараллельных поверхностей пленки.

#### 4. Выводы

Методами вертикального осаждения и седиментации соответственно выращены пленочные фотонные кристаллы и фотонные стекла из монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема. ФК и ФС обладают иерархической структурой пор: макропорами между частицами и мезопорами внутри частиц. Разработан метод селективного заполнения мезопор МСМЧК водными растворами солей под действием капиллярных

и адсорбционных сил. В мезопорах частиц, формирующих ФК и ФС, из предварительно введенного нитрата никеля синтезированы оксид никеля и металлический Ni. Метод заполнения позволяет варьировать степень заполнения мезопор Ni в пределах 0–25% vol.

Разработанная методика применима для заполнения простыми веществами и бинарными соединениями пор внутри индивидуальных мезопористых частиц без осаждения материалов на их внешнюю поверхность и для селективного заполнения мезопор в коллоидных пленках, имеющих иерархическую макро-мезопористую структуру.

Авторы благодарят В.В. Соколова за измерение истинной плотности кремнезема в МСМЧК. Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic crystals: molding the flow of light. Princeton University Press, Princeton, N.J. (2008). 285 p.
- [2] Optical Properties of Photonic Structures: Interplay of Order and Disorder / Eds M.F. Limonov, R.M. De La Rue. Taylor Francis, Boca Raton. (2012). 566 p.
- [3] D.S. Wiersma. Nature Phys. **4**, 359 (2008).
- [4] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. Письма в ЖТФ **24**, 8, 90 (1998).
- [5] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin. Phys. Rev. Lett. **91**, 213 903 (2003).
- [6] A.A. Fedyanin, O.A. Aktsipetrov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, M. Inoue. Appl. Phys. Lett. **87**, 151 111 (2005).
- [7] D.A. Kurdyukov, N.A. Feoktistov, A.V. Nashchekin, Yu.M. Zadiranov, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. Nanotechnology **23**, 015 601 (2012).
- [8] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. Nanotechnology **11**, 291 (2000).
- [9] V.Yu. Davydov, R.E. Dunin-Borkovski, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, J. Sloan, L.M. Sorokin. Semicond. Sci. Technol. **16**, L5 (2001).
- [10] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, V.G. Golubev. Appl. Phys. Lett. **86**, 071 108 (2005).
- [11] A.V. P'inskii, R.A. Aliev, D.A. Kurdyukov, N.V. Sharenkova, E.B. Shadrin, V.G. Golubev. Phys. Status Solidi A **203**, 2073 (2006).
- [12] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Воейнк. ФТП **36**, 1122 (2002).
- [13] A.B. Pevtsov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, A.V. Akimov, A.A. Meluchev, A.V. Sel'kin, A.A. Kaplyanskii, D.R. Yakovlev, M. Bayer. Phys. Rev. B **75**, 153 101 (2007).
- [14] A.L. Pokrovsky, V. Kamaev, C.Y. Li, Z.V. Vardeny, A.L. Efros, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. Phys. Rev. B **71**, 165 114 (2005).
- [15] A.V. Akimov, A.A. Meluchev, D.A. Kurdyukov, A.V. Scherbakov, A. Holst, V.G. Golubev. Appl. Phys. Lett. **90**, 171 108 (2007).
- [16] T.V. Murzina, E.M. Kim, R.V. Kapra, I.V. Moshnina, O.A. Aktsipetrov, D.A. Kurdyukov, S.F. Kaplan, V.G. Golubev, M.A. Bader, G. Marowsky. Appl. Phys. Lett. **88**, 022 501 (2006).
- [17] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. J. Phys. Chem. C **112**, 17 855 (2008).
- [18] J.S. King, D.P. Gaillot, E. Graugnard, C.J. Summers, Adv. Funct. Mater. **18**, 1063 (2006).
- [19] J.E.G.J. Wijnhoven, S.J.M. Zevenhuizen, M.A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, W.L. Vos. Adv. Mater. **12**, 888 (2000).
- [20] D.A. Kurdyukov, N.F. Kartenko, V.G. Golubev. J. Alloys Comp. **492**, 611 (2010).
- [21] V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko. Nanotechnology **22**, 275 718 (2011).
- [22] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. Физика и химия стекла **37**, 38 (2011).
- [23] Е.Ю. Трофимова, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. ФТТ **54**, 1220 (2012).
- [24] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Nanotechnology **24**, 155 601 (2013).
- [25] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin. Phys. Rev. E **71**, 016 615 (2005).
- [26] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Коллоид. журн. **73**, 535 (2011).
- [27] Д.А. Курдюков. Нанотехника **4**, 18 (2007).
- [28] Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. ФТТ **55**, 1605 (2013).
- [29] W.M. Keely, H.W. Maynor. J. Chem. Eng. Data **8**, 297 (1963).
- [30] Ž.D. Živković, D.T. Živković, D.B. Grujić. J. Therm. Anal. **53**, 617 (1998).
- [31] Г. Шеффер. Химические транспортные реакции. Мир, М. (1964). 194 с.