

06:09

Трехмерные фотонные кристаллы с иерархической структурой пор

© Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев,
Ю.А. Кукушкина, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
НИУ информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург
E-mail: kattrof@vgv.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 ноября 2013 г.

Синтезированы совершенные трехмерные пленочные фотонные кристаллы (ФК) из субмикронных сферических частиц кремнезема, состоящих из „непористого“ ядра и мезопористой оболочки. Полученные ФК, обладающие иерархической структурой пор — транспортными макропорами между частицами и мезопорами внутри оболочки, перспективны для создания оптических газовых сенсоров.

Наличие у фотонных кристаллов (ФК) фотонной стоп-зоны (ФСЗ) [1] делает их перспективными для создания оптических сенсоров [2]. Для изготовления сенсоров используют, в частности, пленочные опалоподобные ФК из плотноупакованных „непористых“ монодисперсных полимерных [3] и кремнеземных [4] частиц сферической формы. Принцип действия сенсоров основан на регистрации смещения положения ФСЗ, обусловленного изменением показателя преломления материала ФК, зависящего от концентрации определяемого аналита, проникающего в макропоры между сферическими частицами.

Альтернативным подходом для создания оптических сенсоров является использование кремнеземных материалов типа MCM-41 и SBA-15, обладающих регулярной канальной мезопористой структурой и высокой удельной поверхностью (до $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) и вследствие этого имеющих высокую адсорбционную способность. Принцип действия сенсоров основан на изменении интенсивности люминесценции красителя в мезопорах при адсорбции аналита из газовой фазы [5]. Поскольку MCM-41 и SBA-15 состоят из частиц произвольной формы и размеров, из которых нельзя сформировать упорядоченную структуру, сенсоры

на их основе не обладают свойствами ФК, что могло бы значительно повысить их чувствительность.

В данной работе предложено получать пленки ФК с иерархической структурой пор из монодисперсных сферических частиц SiO_2 , состоящих из „непористого“ ядра и мезопористой оболочки. Формирование пленок происходит в мениске суспензии частиц вблизи вертикально установленной подложки (метод вертикального осаждения (vertical deposition) [6,7]). Объединение в одном материале свойств ФК и мезопористой структуры позволит значительно улучшить чувствительность и селективность сенсора на его основе [5]. Сенсоры будут быстродействующими из-за высокой скорости диффузии молекул веществ через крупные (транспортные) макропоры между плотноупакованными сферическими частицами в мезопоры самих частиц [8].

Получение методом вертикального осаждения пленочных ФК из сферических частиц кремнезема с мезопористой структурой является сложной технологической задачей. Во-первых, частицы должны быть монодисперсными (среднеквадратичное отклонение диаметров $\sigma < 6\%$ [9]). Даже незначительное уменьшение σ , например, с 5 до 4%, ведет к значительному улучшению структурного совершенства ФК [9]. В отличие от частиц кремнезема, синтезируемых по методу Штобера [6,10] и имеющих $\sigma \sim 3-4\%$, получаемые на сегодняшний день мезопористые сферические частицы кремнезема имеют σ от 5–6 до десятков процентов [7]. Во-вторых, ключевую роль в процессе роста пленочных ФК из сферических частиц SiO_2 с мезопористой структурой играют капиллярные эффекты.

В данной работе синтезированы три типа частиц: монодисперсные „непористые“ сферические частицы кремнезема (далее по тексту частицы MSS — monodisperse Stöber's spheres), монодисперсные мезопористые сферические частицы кремнезема (MMS — monodisperse mesoporous spheres) и частицы, представляющие собой частицы MSS, покрытые мезопористой оболочкой (MSS@MMS). Частицы MSS и MMS синтезированы по методикам, описанным в работах [6,7,11].

С целью снижения среднеквадратичного отклонения диаметров частиц кремнезема с мезопористой структурой была разработана методика покрытия частиц MSS мезопористой оболочкой, которая представляет собой усовершенствованную методику „доращивания“ [12,13]. В качестве центров нуклеации выступали синтезированные частицы MSS с

$\sigma \leq 4\%$ [6]. Как и в случае синтеза частиц MMS, в реакционной смеси формируются нанометровые кластеры SiO_2 -цетилтриметиламмоний бромид [7]. В присутствии субмикронных частиц MSS кластеры агрегативно неустойчивы и начинают коагулировать вблизи поверхности этих частиц, таким образом осуществляя механизм „доращивания“. Разработанная методика позволила получить частицы MSS@MMS со среднеквадратичным отклонением порядка 4%.

Исследование внутренней структуры и пористости частиц проводилось методом адсорбционно-структурного анализа. На рис. 1, *a* представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для отожженных частиц MMS (1), MSS@MMS (2) и MSS (3). Изотермы (1) и (2) имеют ступенчатую форму, характерную для мезопористых материалов. Изотерма (3) для частиц MSS имеет форму (тип II [14]), характерную для адсорбции непористыми и макропористыми телами. Удельная поверхность материалов рассчитывалась в интервале давлений $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.15$ по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [14], объемы пор вычислялись из изотерм адсорбции при относительном давлении $p/p_0 \rightarrow 1$, где $p_0 = 1 \text{ bar}$ — давление насыщенного пара азота над плоской поверхностью при 77 К. Распределение пор по размерам для частиц MMS и MSS@MMS рассчитывалось с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП) для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор (рис. 1, *b*) [15]. Значения удельной поверхности, объема и диаметра пор для всех типов частиц сведены в таблицу. Отметим, что частицы MSS@MMS и MMS имеют одинаковый средний диаметр пор $3.1 \pm 0.15 \text{ nm}$, что согласуется с ранее полученными данными [7,11]. Для частиц MSS распределение пор по размерам не приводится, так как суммарный объем пор в этих частицах мал ($0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$), что делает невозможным достоверную обработку данных методом НТФП.

При выращивании пленок ФК методом вертикального осаждения самоорганизация частиц MSS происходит в мениске коллоидного раствора, смачивающего поверхность вертикально установленной подложки. Формирование упорядоченной структуры в мениске осуществляется под действием сил поверхностного натяжения, гравитации, молекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) сил притяжения частиц, электростатических сил отталкивания их двойных электрических слоев, капиллярных сил (расклинивающего давления — *disjoining pressure*) между частицами.

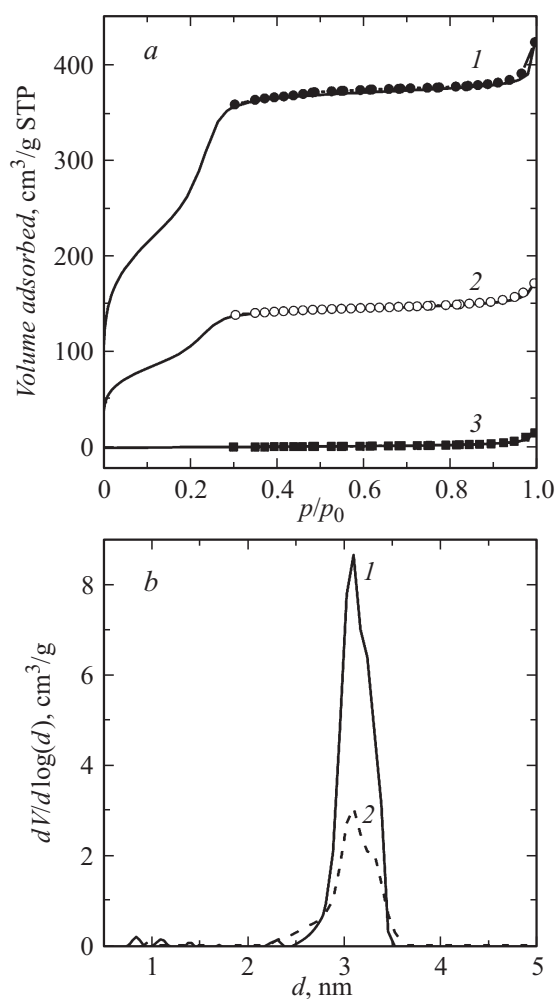


Рис. 1. *a* — изотермы адсорбции азота при 77 К на синтезированном пористом кремнеземе после отжига при 550°С: 1 — MMS, 2 — MSS@MMS, 3 — MSS. Сплошные линии — адсорбционные ветви, символы — десорбционные ветви. *b* — распределение пор по размерам, рассчитанное с использованием НТПП: 1 — MMS, 2 — MSS@MMS.

Параметры синтезированных частиц и пленок ФК на их основе

Образец	Диаметр частиц, nm	Среднеквадратичное отклонение, %	Удельная поверхность, m ² /g	Объем пор, см ³ /g	Диаметр пор, nm	Максимальное значение коэффициента брэгговского отражения, %	Толщина пленок ФК (число монослоев частиц)
MSS	320	4	10	0.028	–	39	10
MMS	450	6	820	0.63	3.1	22	8
MSS@MMS	440	4	374	0.27	3.1	54	13

При формировании пленок ФК из частиц MSS@MMS, имеющих мезопоры, на их самоорганизацию в пленке в большей степени, по сравнению с „непористыми“ частицами, влияют капиллярные эффекты, обусловленные развитой мезопористой структурой. В мезопорах (диаметром 3.1 nm) частиц, образующих пленку, капиллярное давление воды составляет ~ 1000 atm и давление насыщенного водяного пара по отношению к давлению над плоской поверхностью $p/p_s = 0.17$. Сформированная пленка из мезопористых частиц содержит большое количество жидкости, в том числе и в виде тонких прослоек между частицами. Вследствие этого частицы перемещаются относительно друг друга, что приводит к их разупорядочению в пленке, а следовательно, к ее дефектности.

В усовершенствованном нами методе вертикального осаждения для удаления жидкости из мезопор частиц, формирующих пленку, был создан резкий градиент относительной влажности в ростовой камере вдоль направления роста, что позволило ускорить испарение дисперсионной среды в верхней части пленки и избежать перемещения частиц относительно друг друга. Кроме того, в суспензию частиц были введены добавки (диметилсульфоксид, этиленгликоль), снижающие поверхностное натяжение вблизи границы раздела газ–жидкость, что позволило снизить величину капиллярного давления в мезопорах и расклинивающего давления между частицами MSS@MMS. В результате были синтезированы структурно-совершенные пленки ФК, что было подтверждено микроскопическими и спектроскопическими исследованиями.

На рис. 2, а приведены спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из всех типов синтезированных частиц. Спектральные положения ФСЗ, проявляющейся в виде максимумов в спектрах отражения и минимумов в спектрах пропускания, описываются уравнением Вульфа–Брэгга. Значение коэффициента брэгговского отражения пленки ФК из частиц MSS@MMS выше, чем пленки из частиц MMS, что обусловлено меньшим среднеквадратичным отклонением диаметров частиц MSS@MMS по сравнению с частицами MMS (см. таблицу).

Данные АСМ также подтверждают высокое структурное совершенство пленки из частиц MSS@MMS (рис. 2). Для сравнения приведено АСМ-изображение пленки ФК из частиц MMS, которые выступали в качестве зародышей для синтеза частиц MSS@MMS. Видно, что

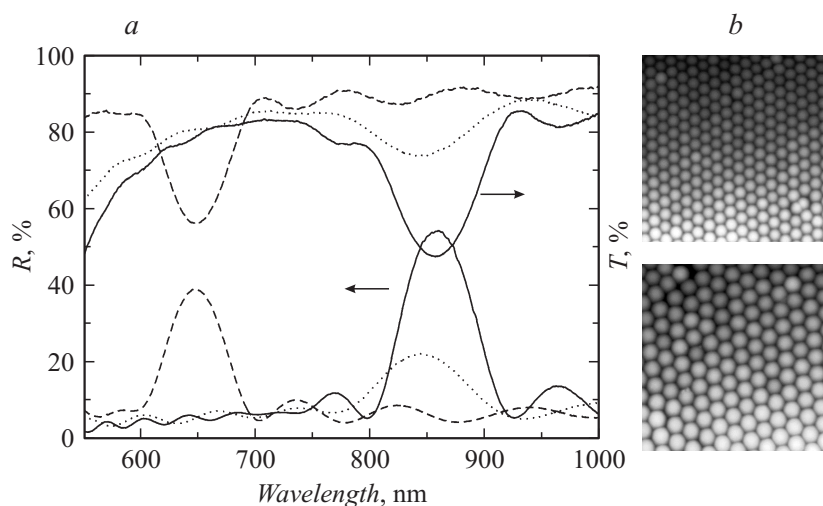


Рис. 2. *a* — спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из частиц: MSS (пунктирные линии), MSS@MMS (сплошные линии), MMS (точки); *b* — АСМ-изображения пленок из частиц MSS (верхняя панель) и MSS@MMS (нижняя панель) размером $5 \times 5 \mu\text{m}$.

пленка из частиц MSS@MMS не уступает по своим структурным характеристикам пленке из частиц MSS.

Таким образом, предложенные в работе методы получения монодисперсных ($\sigma = 4\%$) сферических частиц кремнезема со структурой „непористое ядро–мезопористая оболочка“ и упорядоченных пленок на их основе позволили получить трехмерные ФК, обладающие иерархической структурой транспортных макропор между частицами и мезопор внутри оболочки. Такие материалы перспективны для создания высокоэффективных оптических сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения, пары металлов (например, ртути) и др. [5,16]. Объединение в одном материале свойств ФК и свойств мезопористого кремнезема (большой объем пор строго определенного диаметра, высокая удельная поверхность) позволит значительно увеличить чувствительность, быстродействие и селективность получаемого оптического сенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, Минобрнауки (проект 14.B25.31.0002), Правительства Санкт-Петербурга и РФФИ (№ 14-03-31085 мол_а).

Список литературы

- [1] *Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D.* // Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd edition. Princeton Univ. Press, 2008. P. 304.
- [2] *Pacholski C.* // Sensors. 2013. V. 13. P. 4694.
- [3] *Lee Y.-J., Pruzinsky S.A., Braun P.V.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 3096.
- [4] *Baryshev A., Fujikawa R., Khanikaeva A., Granovsky A., Shin K.-H., Lima P.-B., Inoue M.* // Proc. of SPIE. 2006. V. 6369. P. 63690B.
- [5] *Melde B.J., Johnson B.J., Charles P.T.* // Sensors. 2008. V. 8. P. 5202.
- [6] *Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А. Коркин И.В., Курдюков Д.А., Голубев В.Г.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 535.
- [7] *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Yu.A., Nashchekin A.V., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G.* // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 155 601.
- [8] *Nicole L., Boissiere C., Grosso D., Hesemann P., Moreaub J., Sanchez C.* // Chem. Commun. 2004. V. 20. P. 2312.
- [9] *Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2132.
- [10] *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
- [11] *Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г.* // Физ. хим. стекла. 2011. Т. 37. С. 38.
- [12] *Грудинкин С.А., Феоктистов Н.А., Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Богданов К.В., Баранов А.В., Фёдоров А.В., Голубев В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 7. С. 51.
- [13] *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A., Emelchenko G.A.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 275 718.
- [14] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
- [15] *Jaronec M., Kruk M., Olivier J.P., Koch S.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 128. P. 71.
- [16] *Wagner T., Haffer S., Weinberger C., Klaus D., Tietmann M.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4036.