

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ГЛОБУЛ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА**

Н.К. Галкин

galkin.nk@yandex.ru  
SPIN-код: 1601-0593

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

**Аннотация**

Проанализирован процесс синтеза фотонных кристаллов с помощью калориметрических измерений. Получены графики тепловыделения в процессе синтеза золя будущего фотонного кристалла. Характерные участки графиков соответствуют эндо- и экзоэффектам (при эндоэффекте органическая и неорганическая фазы смешиваются и происходит процесс гидролиза мономера, а при большом экзоэффекте протекает реакция поликонденсации и активизируется рост зародышевой твердой фазы). Выполнена оценка степени завершения реакции, ее значение составило около 6 % общего числа силанольных связей, что свидетельствует об очень рыхлой структуре полученного золя. После удаления растворителя получены монодисперсные иризирующие образцы. С помощью данных спектроскопии определены размеры частиц.

**Ключевые слова**

Калориметрия, фотонные кристаллы, синтез, монодисперсность, спектроскопия, стоп-зона

Поступила в редакцию 08.06.2018

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

В последние десятилетия во всем мире резко возрос интерес к разработкам в области получения фотонных кристаллов (ФК), так как они являются одним из направлений развития нанотехнологий. Перспективы использования этих материалов очень широки. Прежде всего, это прекрасные химические сорбенты, структурой пор которых можно управлять, поэтому ФК можно применять в качестве основы для нанесения селективных катализаторов. Фотонные кристаллы, допированные органическими и неорганическими добавками, могут служить сенсорами для определения составов неизвестных или вредных веществ, т. е. быть активными элементами анализаторов.

Упорядоченная структура ФК с высокой монодисперсностью глобул позволяет применять их в электронной технике в виде оптических переключателей и усилителей систем волоконной связи. Нанесением слоистых структур на материал катода можно снизить порог эмиссии электронов, что приведет к понижению температуры и увеличению срока службы фотоприемников. Допированные магнитными компонентами ФК станут элементами «магнитной памяти», аттенюаторов и т. д. Они могут быть основой для заполнения полупроводниковыми составами при создании новых сверхпроводящих материалов.

Вследствие огромной сорбционной способности ФК можно применять в медицине и как носители биологических молекул, биосенсоры, адсорбенты токсичных веществ. В виде систем «ядро – оболочка» внутри ФК можно расположить квантовые точки — наночастицы полупроводников, которые благодаря флуоресценции, будут «высвечивать» проблемные клетки живого организма.

Синтезу ФК посвящено значительное количество литературы. Разнообразие методов выращивания связано с влиянием большого числа факторов на характеристики будущего кристалла: концентрация, температура, гомогенность реакционной смеси, порядок подачи тетраэтоксисилана, скорость перемешивания, чистота химических реагентов.

И в самых первых работах, и в более поздних авторы отмечают приближенное соотношение между размерами глобул и методиками синтеза образцов [1]. Для воспроизведения результатов и прогнозирования размеров, прочности, пористости глобул требуется строго выдерживать технологический процесс в течение длительного периода времени, ведь на самоорганизацию плотноупакованной структуры, содержащей минимальное количество дефектов, требуется значительное время — месяцы.

Фотонные кристаллы — это макроструктура, основанная на образовании ГЦК-решетки наноразмерными сферами (100...1000 нм). Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между отдельными атомами и твердым макротелом. Стабильность отдельных наноразмерных частиц может зависеть от кинетических и термодинамических факторов [2], контроль которых не всегда легко осуществить на всех стадиях синтеза ФК. Большую роль в процессе роста наночастицы играют флуктуации концентрации реагирующих веществ. Это приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размеру частиц, и как следствие, к их разной реакционной способности и полидисперсности макроструктуры. Регулировка диаметра частиц с контролем параметров синтеза — наиболее важная задача нанотехнологии.

Процесс синтеза ФК включает следующие стадии:

- приготовление исходных растворов;
- термостатирование исходных растворов и обеспечение равномерности распределения концентрации всех компонентов;
- обеспечение изотермических условий роста глобул при снятии внешне-диффузионной составляющей до полного прекращения реакции поликонденсации;
- осаждение и устранение растворителя и продуктов поликонденсации системы;
- обеспечение условий упорядочения и самоорганизации при осаждении глобул и формировании ФК с меньшим числом дефектов.

**Цель работы** — применение калориметрического метода анализа для контроля процесса синтеза ФК.

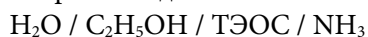
**Методика эксперимента.** В качестве материалов использовали: чистый тетраэтилортосиликат (ТЭОС), 25 % (мас.) водный аммиак ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), особо чистый

этиловый спирт  $C_2H_5OH$ , ректификат, дистиллированная вода с удельной электропроводностью  $2 \cdot 10^{-4}$  См/м.

Для лучшего распределения молекул ТЭОС в растворителе-этаноле объем последнего был разделен пополам и различные фазы приготовлены отдельно: неорганическая — этанол, аммиак и вода; органическая — этанол и ТЭОС [3]. Оба раствора были выдержаны при комнатной температуре в течение 30 мин и подогреты до начала проведения эксперимента. Таким образом тепловой эффект реакции растворения спирта в воде, протекающей при приготовлении неорганической фазы, был исключен. Тепловым эффектом при образовании органической фазы можно пренебречь, принимая во внимание строение молекул ТЭОС и этанола.

Для оценки скорости роста глобул использовали миникалориметр, представляющий собой термостат — металлический сосуд Дьюара, реакционный сосуд, термоизолирующая прокладка, магнитная мешалка во фторопластовой капсуле, крышка с отверстиями для смешения реагентов и установки термометра. В качестве термометра применяли термопару с точностью измерения температуры  $0,01$  °С. Температура фиксировалась автоматически со скоростью  $100$  изм/с. Термостат был откалиброван по известным значениям теплоты растворения  $KCl$  и  $H_2SO_4$ .

Мольное соотношение числа компонентов системы выбирали в соответствии с рекомендованными концентрациями метода Штобера [4]:



$$2,6 / 0,75 / 0,02 / 0,2 \text{ (a)}$$

$$2,3 / 0,84 / 0,02 / 0,2 \text{ (б)}$$

Количество ТЭОС и  $NH_3$  фиксировано [5]. Изменение температуры системы во времени представлено на рис. 1.

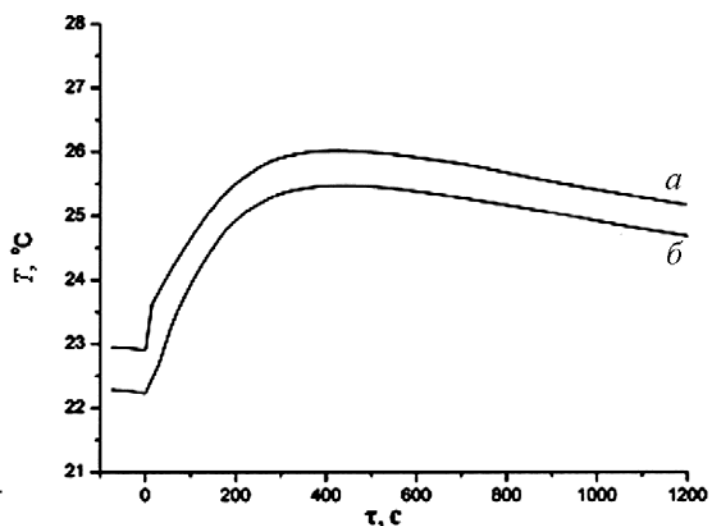


Рис. 1. Кривые тепловыделения, полученные на начальном этапе процесса синтеза ФК при равном мольном соотношении компонентов  $H_2O/C_2H_5OH$

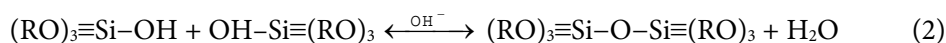
На рис. 1 хорошо заметны начальные участки графиков, связанные с тепловыми эффектами смешения неорганической и органической фаз. Если начало зависимости (а) соответствует экзоэффекту, то для (б) наблюдается небольшой эндоэффект. Оба графика соответствуют расчетам по дифференцируемой теплоте смешения жидкостей [6]. Были оценены вклады этих величин в суммарный тепловой эффект процесса. Средняя температура опытов была равна 24,7 и 24,1 °С. Рассчитанный по кривым тепловыделения суммарный тепловой эффект процессов составил соответственно –406,5 и –394,3 Дж.

Оба процесса экзотермические и протекают аналогично, что соответствует неизменности количества ТЭОС в опыте.

**Стадии реакции.** Реакция протекает в несколько стадий. Начальная стадия — гидролиз алкилпроизводных кремниевых кислот с образованием силанольных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ):



и далее процесс поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ):



Первая стадия процесса сопровождается поглощением теплоты (гидролиз связан с разрывом молекул воды):  $\Delta_r H > 0$ , но процесс поликонденсации — экзотермический:  $\Delta_{\text{нк}} H < 0$ .

**Оценка завершенности процесса.** Оценим степень завершения процесса, принимая во внимание, что конечным продуктом поликонденсации является полимер, не имеющий в составе алкоксидных радикалов. Каждый атом кремния соединяется силоксановым мостиком с четырьмя соседними атомами кремния. Таким образом, получается, что на один атом кремния в конечном продукте приходится одна силоксановая связь. Число связей равно числу атомов кремния в системе. С учетом справочных данных [7] количество теплоты, выделяющееся при образовании одного моля ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  равно –1353 кДж/моль. С учетом равнозначности связей на одну приходится –338 кДж/моль. Для 0,02 моль ТЭОС максимальный тепловой эффект составит 6,76 кДж. Таким образом, степень завершенности процесса всего около 6 %.

В данном случае глобулы ФК представляют собой очень рыхлые образования твердой фазы, содержащие множество полостей, заполненных растворителем и негидролизованнми углеводородными радикалами. Образования могут иметь вид цепи или шара [8]. Однако вероятность образования шара больше, поскольку размер удельной поверхности стремится к минимуму. Шары представляют собой мицеллу [9] (рис. 2), ядро которой в сильнощелочной среде (рН = 11) заряжено отрицательно, благодаря чему не происходит коагуляция системы и не образуется гель.



Рис. 2. Структура мицеллы

**Полученные результаты.** После получения монодисперсной суспензии в течение двух месяцев в термостате при температуре 25 °С осуществляли упаривание растворителя, в результате чего получили твердый иризирующий образец (рис. 3).



Рис. 3. Образцы ФК

На этих образцах были сняты спектры отражения при нормальном падении. В них наблюдается одна полоса поглощения, которая называется запрещенной (стоп-) зоной, по месту положения которой можно оценить размер поглощающих частиц [10] (рис. 4).

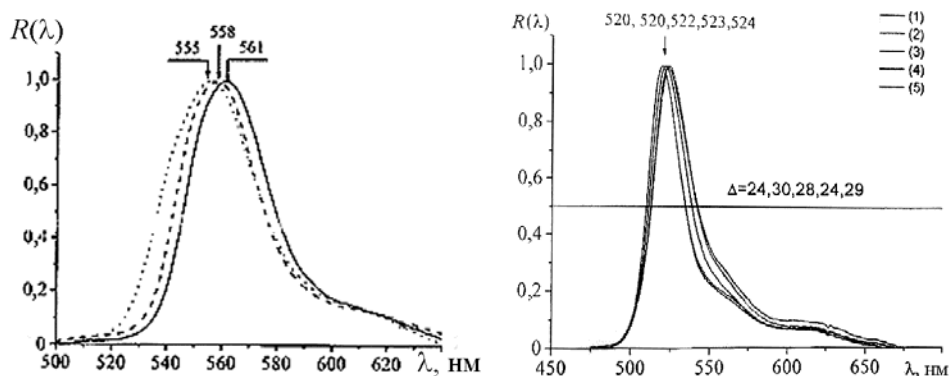


Рис. 4. Стоп-зона верхней части образца ФК, выращенного в МГТУ 20.04.18 (кривым соответствует выборка по разным точкам на поверхности кристалла)

Определим размер частиц. По формуле Вульфа — Брега получим

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

откуда

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta},$$

С учетом того, что  $R(\lambda) = r_{\text{эф}} = 0,5d$  (см. рис 4), где  $\lambda$  — длина волны,  $\theta$  — угол скольжения падающего луча;  $d$  — кратчайшее расстояние между частицами в элементарной ячейке кристаллической решетки;  $n$  — число частиц, необходимое для построения элементарной ячейки (порядок отражения).

Размер поглощающих частиц первого и второго образца определим следующим образом.

Для образца а:

$$n = 4, \quad \lambda = 520 \cdot 10^{-9};$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin(\pi/2)} = 1,04 \cdot 10^{-6};$$

$$R(\lambda)_{\text{эф}} = \frac{\sqrt{2}}{4} d = 368 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Для образца б:

$$n = 4, \quad \lambda = 560 \cdot 10^{-9};$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin(\pi/2)} = 1,12 \cdot 10^{-6};$$

$$R(\lambda)_{\text{эф}} = \frac{\sqrt{2}}{4} d = 396 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

**Выводы.** В результате проведенной работы калориметрически проанализирован процесс синтеза глобул будущего ФК, оценена доля силансановых связей на начальной стадии синтеза. Зафиксировано, что при увеличении доли воды в системе размер частиц уменьшается. Определен размер частиц на поверхности ФК с помощью спектров отражения.

## Литература

- [1] Mayoral R., Requena J., Moya J.S., Lopez C., Cintas A., Miguez H., Vazquez L., Holgado M., Blanco A. 3D long-range ordering in an SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 3, pp. 257–260.
- [2] Aubert T., Grasseta F., Mornet S., Duguet E., Cadora O., Cordiera S., Molarda Y., Demangea V., Mortier M., Hanedad H. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 341, no. 2, pp. 201–208.
- [3] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. *Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем*. Москва, Бином, 2014, 331 с.

- [4] Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science*, 1968, vol. 26, is. 1, pp. 62–69.
- [5] Wang X.D., Shen H.X., Sang T., Xin-Bin Ch., Li M.F., Cheng L.Ya., Wang Zh.Sh. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetraethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 341, no. 1, pp. 23–29.
- [6] Волков А.И., Жарский И.М. *Справочник по физической химии*. Москва, Литера Гранд, 2016, 400 с.
- [7] Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Константы неорганических веществ*. Москва, Дрофа, 2006, 685 с.
- [8] Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 100, no. 1-3, pp. 31–50.
- [9] Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Авсинеева Н.К. *Устойчивость и коагуляция лиофобных золь*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011, 49 с.
- [10] Горелик В.С., Лобойко А.А. Спектроскопия стоп-зон в пористых фотонных кристаллах. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2016, № 3, с. 102–109.

**Галкин Никита Константинович** — студент кафедры «Радиоэлектронные системы и комплексы», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

**Научный руководитель** — Юрасова Ирина Игоревна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

---

**CALORIMETRIC TEST OF THE PHOTONIC CRYSTAL  
GLOBULES GROWTH PROCESS****N.K. Galkin**galkin.nk@yandex.ru  
SPIN-code: 1601-0593**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

The article analyzes the process of photonic crystals synthesis with the help of calorimetric measurements. We have obtained the heat generation graphs in the process of future photonic crystal's sol synthesis. Characteristic parts of the graphs conform with endo- and exo-effects: in case of the endoeffect the organic and nonorganic phases mix and the monomer hydrolysis process occurs, while in case of the great exo-effect the polyfunctional condensation reaction takes place and the solid phase nuclei growth is activated. According to the estimate of the reaction completion degree its value is about 6% of the total number of the silanol bonds, which is indicative of the loose structure of the sol obtained. After removing the solvent the monodisperse iridescent specimens were derived. By applying the spectroscopic measurements we have determined the particle sizes.

**Keywords**

Calorimetry, photonic crystals, synthesis, monodispersity, spectroscopic measurements, stop zone

Received 08.06.2018

© Bauman Moscow State Technical  
University, 2018

---

**References**

- [1] Mayoral R., Requena J., Moya J.S., Lopez C., Cintas A., Miguez H., Vazquez L., Holgado M., Blanco A. 3D long-range ordering in an SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 3, pp. 257–260.
- [2] Aubert T., Grasseta F., Mornet S., Duguet E., Cadora O., Cordiera S., Molarda Y., Demangea V., Mortier M., Hanedad H. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 341, no. 2, pp. 201–208.
- [3] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyy kremnezem [Sol-gel technology. Nanodispersed silica]. Moscow, Binom publ., 2014, 331 p.
- [4] Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science*, 1968, vol. 26, is. 1, pp. 62–69.
- [5] Wang X.D., Shen H.X., Sang T., Chen X.B., Li M.F., Cheng L.Ya., Wang Zh.Sh. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 341, no. 1, pp. 23–29.
- [6] Volkov A.I., Zharskiy I.M. Spravochnik po fizicheskoy khimii [Handbook on physical chemistry]. Moscow, Litera Grand publ., 2016, 400 p.
- [7] Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Konstanty neorganicheskikh veshchestv [Constants of non-organic substances]. Moscow, Drofa publ., 2006, 685 p.
- [8] Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 100, no. 1-3, pp. 31–50.



- [9] Goncharenko E.E., Badaev F.Z., Avsineeva N.K. *Ustoychivost' i koagulyatsiya liofobnykh zoley* [Stability and coagulation of lyophobic sols]. Moscow, Bauman Press, 2011, 49 p.
- [10] Gorelik V.S., Loboyko A.A. Spectroscopy of stop zones in porous photon crystals. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2016, no. 3, pp. 102–109.

**Galkin N.K.** — student, Department of Radioelectronic Systems and Devices, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

**Scientific advisor** — I.I. Yurasova, Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.