

12,13

Получение коллоидных пленок различной степени разупорядоченности из монодисперсных сферических частиц кремнезема

© Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова,
А.В. Швидченко, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eurov@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2013 г.)

Исследован процесс коагуляции суспензий монодисперсных сферических частиц кремнезема под влиянием коагулирующих добавок (NH_4Cl , HCl , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$). Методом седиментации выращены пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол. Продемонстрирована возможность управляемого изменения степени структурного разупорядочения коллоидных пленок путем варьирования агрегативной устойчивости водной суспензии частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН, РФФИ, Минобрнауки РФ и Правительства Санкт-Петербурга.

1. Введение

Фотонные материалы, состоящие из разупорядоченных (disordered) в пространстве структурных элементов являются предметом интенсивных исследований в последние четверть века [1–4]. Отсутствие позиционного порядка в расположении и различие в форме структурных элементов сильно влияют на распространение (транспорт) света в таких материалах. Многократное рассеяние изменяет механизм транспорта света от баллистического, имеющего место в однородных и структурно упорядоченных материалах, к диффузионному [5].

Важным практическим применением разупорядоченных фотонных материалов является создание на их основе миниатюрных безрезонаторных лазеров (random lasers, RL) [6–9]. RL изготавливают из материалов, в которых объединены сильный топологический беспорядок структурных элементов, приводящий к многократному рассеянию света, и свойство активной лазерной среды — усиление спонтанной эмиссии. Многократное беспорядочное (random) рассеивание заменяет резонатор, используемый в традиционных конструкциях лазеров. Вместо многократного прохождения между зеркалами резонаторов свет распространяется от одного структурного элемента к другому, многократно рассеиваясь. При этом в спектральной области излучения активной среды достигается выполнение критерия, необходимого для реализации лазерного эффекта, а именно, усиление спонтанной эмиссии становится больше суммарных потерь, испытываемых световой волной при прохождении через разупорядоченный материал.

В последние годы в работах [10–14] предложено создавать твердотельные фотонные материалы с разупорядоченным расположением в пространстве идентичных монодисперсных полимерных сфер, диаметр которых сравним с длиной волны света. Такие материалы по-

лучили название — фотонные стекла (ФС). Усиление рассеяния света на длинах волн, соответствующих резонансам Ми в каждой рассеивающей сфере, обуславливает резонансную спектральную зависимость ключевых параметров материала, определяющих диффузионное распространение света в ФС [11,12]. Данные материалы предложено использовать для создания RL со спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации [15].

Получение разупорядоченных структур из монодисперсных сферических частиц является сложной технологической задачей. Водная суспензия коллоидных монодисперсных частиц субмикронного размера, как правило, агрегативно устойчива. Когда концентрация частиц в ней повышается либо под действием гравитации, либо под действием сил поверхностного натяжения на границе воздух–вода, то под действием сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания частицы оказываются на определенном расстоянии друг от друга, образуя плотноупакованную упорядоченную структуру. Такой процесс требует длительного времени (от одного до нескольких часов) и является равновесным и обратимым (частицы могут быть вновь диспергированы). Для формирования разупорядоченной структуры (ФС) необходимо, чтобы процесс взаимодействия частиц протекал быстро и спонтанно. Для этого используют необратимую коагуляцию агрегативно неустойчивой суспензии с последующей седиментацией флоккул на подложку [14]. В работах [12,14] описана коагуляция суспензии полимерных монодисперсных сферических частиц водным раствором CaCl_2 .

Целью настоящей работы является развитие метода седиментации для получения ФС из монодисперсных (со среднеквадратичным отклонением диаметров $\sigma < 4\%$) сферических частиц термически и химически стойкого материала — аморфного кремнезема ($a\text{-SiO}_2$). Для коа-

гуляции суспензий монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) в процессе синтеза ФС использованы NH_4Cl , HCl и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Показано, что в ходе синтеза возможна как полная, так и частичная коагуляция. Кроме того, механизм коагуляции в случае каждого из соединений различен, в результате чего образуются флокулы (структурные элементы ФС), различные по размеру и с разной разупорядоченностью МСЧК внутри самих флокул. Вышеперечисленное обеспечивает варьирование степени разупорядочения ФС. Впоследствии коагулянты легко удаляются, что позволяет избежать наличия нежелательных примесей, вызывающих неконтролируемые изменения в оптических свойствах получаемых материалов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика приготовления образцов. МСЧК синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) в спиртоводноаммиачной среде [16,17]. Тетраэтоксисилан подвергался фракционной перегонке для удаления полисилоксанов, наличие которых приводит к зарождению различных по размеру первичных частиц SiO_2 и к увеличению разброса по размерам в процессе их роста [17]. После перегонки TEOS в течение 20 min обрабатывался 0.5 wt.% водным раствором аммиака с массовым соотношением TEOS : водный раствор аммиака 5 : 1 (процедура описана в работе [18]). Для синтезов использовался TEOS спустя сутки после его обработки аммиаком для того, чтобы в TEOS сформировались наночастицы SiO_2 , служащие центрами зародышеобразования [17]. Соотношение концентраций компонентов TEOS : NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционной смеси, используемой для синтеза МСЧК, составляло 0.3 : 2.5 : 9 : 15 mol/l соответственно. Продолжительность синтеза составляла 4h. После синтеза МСЧК отжигались при температуре 850°C в течение 20 min, затем редиспергировались в дистиллированной воде под действием ультразвука.

Для определения порога коагуляции МСЧК при изменении состава дисперсионной среды приготовлены 3 серии суспензий, содержащие 0.5 wt.% частиц SiO_2 , с добавлением: 1) NH_4Cl ($5 \cdot 10^{-2}$ – 3.0 mol/l); 2) HCl ($1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l); 3) HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) и СТАВ ($1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Для получения коллоидных пленок МСЧК осаждались из суспензии на поверхность горизонтально расположенной стеклянной подложки методом седиментации. Процесс седиментации происходил при нагревании (90°C) в кварцевом цилиндре, установленном на подложку. Цилиндр снимался с подложки после полного испарения дисперсионной среды.

Методом седиментации выращены 4 образца коллоидных пленок различной степени разупорядоченности: $PG(\text{NH}_4\text{Cl})$ — пленка ФС, выращенная с добавлением NH_4Cl (1 mol/l); $PG(\text{HCl})$ — пленка ФС, выращенная с добавлением HCl ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/l); $PC(\text{HCl})$ — фотонно-кристаллическая пленка, выращенная с добавлением

HCl ($8 \cdot 10^{-5}$ mol/l); $PG(\text{СТАВ})$ — пленка ФС, выращенная с добавлением СТАВ ($8 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Для сравнения методом вертикального осаждения [17,19] выращена структурно совершенная фотонно-кристаллическая пленка.

2.2. Методика эксперимента. Электрофоретическую подвижность синтезированных МСЧК определяли методом электрофоретического рассеяния света при температуре 25°C , используя анализатор Zetasizer Nano (Malvern, Англия). Расчет электрокинетического потенциала осуществлялся с помощью встроенного программного обеспечения анализатора.

Спектры пропускания суспензий, предназначенных для определения порога коагуляции, измерялись через 1–2 h после приготовления на двухлучевом спектрометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 300–1200 nm. Измерения проводились в средней части оптических полистироловых кювет размерами $10 \times 10 \times 40$ mm, содержащих 4 ml каждой суспензии.

Спектры отражения и пропускания выращенных пленок были сняты при нормальном падении света с помощью спектрометров Ocean Optics USB4000 в диапазоне длин волн 500–900 nm и Ocean Optics NIR512 в спектральном диапазоне 900–1600 nm. Толщины пленок, выращенных методом седиментации, измерялись микрометром.

Микроскопические исследования проводили с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT SMENA в полуконтактном режиме и сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F фирмы JEOL.

3. Результаты и обсуждение

Из синтезированных МСЧК методом вертикального осаждения [17,19] выращена пленка толщиной 25 слоев, обладающая ярко выраженными фотонно-кристаллическими (ФК) свойствами (рис. 1). Так, например, при исследовании брэгговского отражения (пропускания) света при малых углах падения в спектрах наблюдались экстремумы, соответствующие дифракции света на плоскостях (111) ГЦК-решетки, образованной сферами кремнезема. В области больших углов в спектрах появлялись ярко выраженные дополнительные экстремумы, обусловленные многоволновой дифракцией света в пленке [20,21]. Значение коэффициента брэгговского отражения R составило 85%, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве фотонно-кристаллической коллоидной пленки [13,22]. Средний размер сфер определялся из анализа электронных микрофотографий (200 частиц) путем построения гистограммы распределения их размеров с последующей ее аппроксимацией функцией Гаусса. Полученный средний диаметр МСЧК составил 380 nm, среднее квадратичное отклонение — не более 4%.

Измерения электрокинетического потенциала частиц при различных рН дисперсионной среды (рис. 2) показали, что при уменьшении рН снижается поверхностный

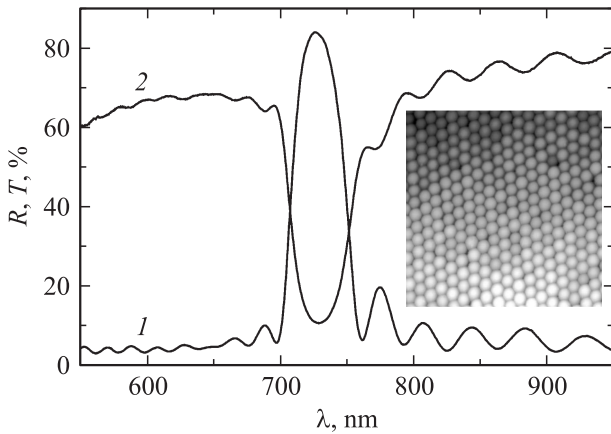


Рис. 1. Спектры отражения (1) и пропускания (2) фотонно-кристаллической пленки, выращенной из МСЧК методом вертикального осаждения. На вставке АСМ-изображение поверхности данной пленки размером $6 \times 6 \mu\text{m}$.

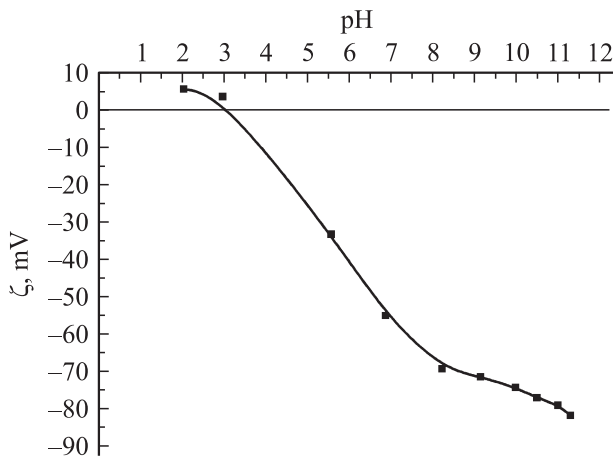


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала синтезированных МСЧК от рН среды.

заряд частиц кремнезема. При $\text{pH} = 3$, что соответствует изоэлектрической точке (поверхностный заряд частиц равен нулю), электростатическое отталкивание отсутствует, происходит самопроизвольная коагуляция МСЧК под действием молекулярных сил притяжения. При увеличении pH среды поверхностный заряд частиц растет, что приводит к возрастанию электростатического отталкивания, вследствие чего суспензия становится агрегативно устойчивой.

На рис. 3 представлены данные спектроскопии пропускания образцов из всех серий суспензий, приготовленных для определения порога коагуляции. Точки на графике, имеющие коэффициент пропускания T выше 55%, соответствуют частично или полностью скоагулировавшим суспензиям (образовавшимся флоккулы в течение нескольких минут оседают на дно кюветы). Для NH_4Cl и HCl наблюдались области частичной коагуляции: $T = 55\text{--}80\%$ и $T = 80\text{--}85\%$ соответственно.

В случае СТАВ происходит полная коагуляция суспензий ($T > 85\%$).

По результатам измерений для 3 коагулянтов найдены концентрации, вызывающие быструю (в течение 10 min после добавления) коагуляцию МСЧК. В процессе синтеза коллоидных пленок необходимо осуществить именно быструю коагуляцию суспензий, поскольку для получения разупорядоченной структуры МСЧК должны скоагулировать до полного испарения дисперсионной среды. Выбор используемых коагулянтов обусловлен тем, что агрегация суспензий под действием данных веществ проходит по различным механизмам, что обеспечивает дополнительные возможности варьирования размера и структуры образующихся агрегатов МСЧК, а, следовательно, и степени разупорядоченности получаемых пленочных образцов. Кроме того, все 3 коагулянта легко удаляются из конечного материала либо простой отмывкой, либо термическим отжигом.

При коагуляции под действием солевого электролита, в качестве которого был выбран NH_4Cl , удержание вместе частиц кремнезема происходит в точках их контакта посредством адсорбированных ионов NH_4^+ [23]. Катион соли-коагулянта вступает в обмен с протоном силанольной группы на поверхности. После адсорбции очередного катиона поверхность кремнезема теряет одну силанольную группу, способную образовывать водородную связь с водой, и в этом смысле поверхность оказывается „дегидратированной“. Такое усиление „лиофобного“ характера поверхности частиц превращает суспензию МСЧК в систему, чувствительную к коагуляции под действием электролита [23].

В случае с потенциалообразующим коагулянтом HCl добавление ионов H^+ препятствует диссоциации поверхностных гидроксильных групп $\text{SiO}-\text{H}$. Соответственно снижается поверхностный потенциал (заряд) частиц (рис. 2). Притяжение частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса преобладает над электростатическим отталкиванием, что приводит к слипанию частиц при их столкновении.

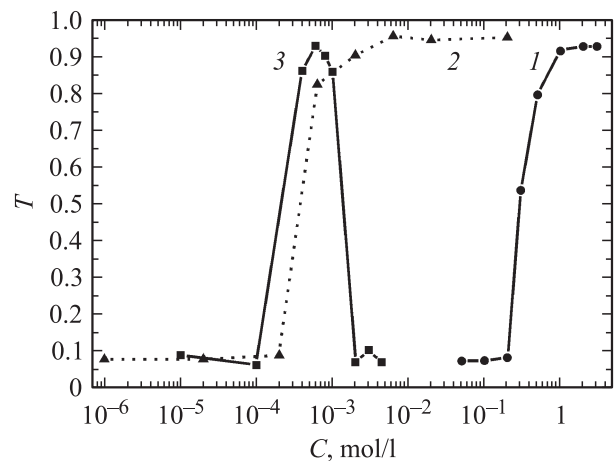


Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания ($\lambda = 700 \text{ nm}$) суспензий МСЧК от концентраций добавок: (1) — NH_4Cl , (2) — HCl , (3) — СТАВ.

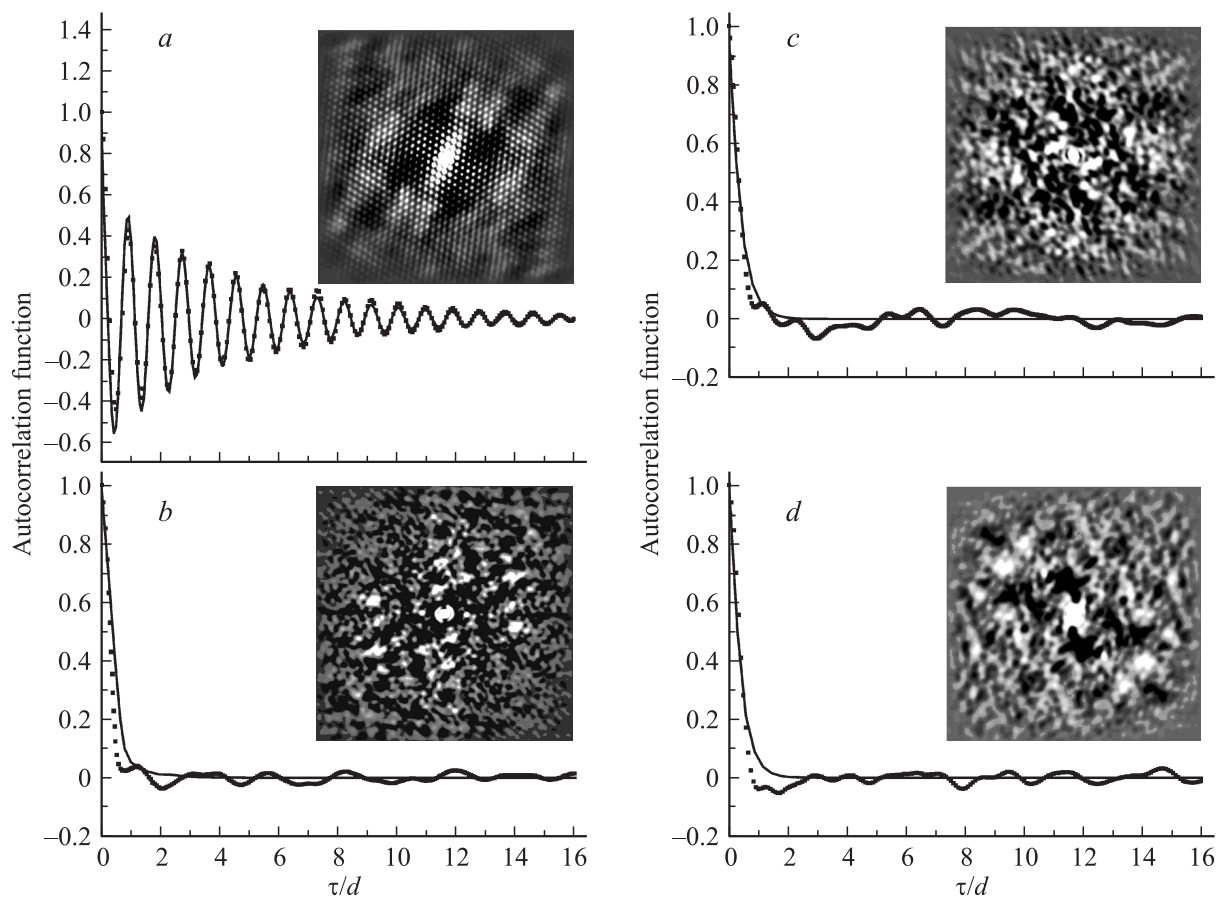


Рис. 4. Графики автокорреляционных функций АСМ-изображений поверхности коллоидных пленок: *a* — $PC(HCl)$, *b* — $PG(NH_4Cl)$, *c* — $PG(HCl)$, *d* — $PG(СТАВ)$. На вставках — автокорреляционные функции, полученные при обработке АСМ-изображений размером $6 \times 6 \mu m$.

Третий предлагаемый способ — коагуляция под действием катионного поверхностно-активного вещества, в качестве которого был выбран СТАВ. Механизм адсорбции СТАВ на частицах коллоидного кремнезема описан в [23]. Полярная поверхность частиц кремнезема покрывается адсорбированным поверхностно-активным веществом. Амфифильные молекулы СТАВ полярной частью ориентированы к поверхности кремнезема, а неполярной — наружу, поэтому частицы становятся гидрофобными. Гидрофобные частицы сами по себе не в состоянии образовать стабилизирующую водную оболочку, поэтому они легко слипаются под действием молекулярных сил. Однако при более высокой концентрации СТАВ на первичном адсорбированном слое происходит дополнительная адсорбция, на поверхности формируется конденсированный двойной слой СТАВ. При этом полярные группы СТАВ ориентируются уже наружу, сообщая, тем самым, поверхности гидрофильные свойства и вновь увеличивают поверхностный заряд. Необходимо было подобрать концентрацию СТАВ, достаточную для образования адсорбированного монослоя на поверхности МСЧК, что способствовало бы коагуляции, но, в то же время, не достаточную для формирования двойного слоя, что затруднило бы ко-

агуляцию. Обнаружено, что частицы коагулируют при концентрациях СТАВ в диапазоне $(0.4-1) \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (рис. 3, кривая 3).

Рост пленок осуществлялся с учетом данных по коагуляции. Концентрация добавок выбиралась таким образом, чтобы коагуляция суспензий проходила наиболее полно, что соответствует наибольшим коэффициентам пропускания на рис. 3.

На рис. 4 приведены графики автокорреляционных функций (АКФ) для различных образцов: *a* — упорядоченный (фотонный кристалл); *b, c, d* — фотонные стекла. На вставках — АКФ, полученные при обработке АСМ-изображений размером $6 \times 6 \mu m$.

АКФ, $F(\tau)$, описывает корреляцию функции контраста и дает представление о трансляционной симметрии системы [10]

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\vec{r})c(\vec{r} + \tau) d\vec{r},$$

где \vec{r} — радиус-вектор, τ — смещение относительно точки отсчета.

В случае, когда частицы монодисперсны и упорядочены (одинаковое расстояние между соседями), АКФ

Параметры изготовления и характеристики фотонных кристаллов и фотонных стекол

	<i>PC</i> (HCl)	<i>PG</i> (NH ₄ Cl)	<i>PG</i> (HCl)	<i>PG</i> (СТАВ)
Концентрация коагулянта, mol/l	$8 \cdot 10^{-5}$	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация монодисперсных сферических частиц SiO ₂ , wt. %	0.5	0.5	0.5	0.5
Температура, °C	90	90	90	90
Толщина, μm	250	300	300	350
Пористость, %	26	40	41	45
Корреляционная длина	4.5 <i>d</i>	0.4 <i>d</i>	0.35 <i>d</i>	0.2 <i>d</i>

имеет максимум на соответствующем расстоянии. Следовательно, если система состоит из монодисперсных частиц, но разупорядочена, АКФ убывает. Для разупорядоченных систем в позиции, соответствующей расстоянию до ближайшего соседа ($\tau/d = 1$), наблюдается подобие максимума для любого направления на изобрешении. Это является следствием того, что не может быть ни одной частицы в высушенном образце, не соприкасающейся хотя бы с одной другой частицей.

АКФ упорядоченной структуры (ФК) проявляет периодическое распределение максимумов (рис. 4, *a*) из-за корреляции дальнего действия (трансляционная симметрия). В случае фотонных стекол АКФ убывает (рис. 4, *b, c, d*), что является признаком случайного распределения частиц. Убывание АКФ описывается с помощью корреляционной длины, а именно, $F(\tau) \sim \exp(-|\tau|/l_c)$, где l_c — корреляционная длина, т.е. расстояние, на котором еще существует порядок в расположении МСЧК. Чем меньше корреляционная длина, тем более разупорядоченным является материал. Соответствующие расчетные значения корреляционных длин для образцов *PC*(HCl), *PG*(NH₄Cl), *PG*(HCl) и *PG*(СТАВ) приведены в таблице.

В настоящей работе, как было отмечено ранее, для получения ФС из МСЧК использованы 3 коагулянта — солевой (NH₄Cl), потенциалобразующий (HCl) и амфифильный (СТАВ).

Использование NH₄Cl в качестве коагулянта позволило варьировать степень упорядоченности получаемого материала, благодаря наличию области частичной коагуляции (рис. 3, кривая 2). Тем самым, получены материалы, обладающие структурой промежуточной между структурами фотонного кристалла и фотонного стекла. На рис. 4, *b* представлены результаты АКФ-анализа для образца ФС, выращенного при добавлении NH₄Cl с концентрацией $C = 1 \text{ mol/l}$, соответствующей полной коагуляции МСЧК (рис. 3, кривая 2).

В случае потенциалобразующего коагулянта (HCl) также наблюдается область частичной коагуляции (рис. 3, кривая 1), которая, в отличие от случая NH₄Cl, значительно меньше, что не позволяет плавно варьировать степень разупорядоченности конечного образца в широких пределах. Однако использование HCl позволило на 2 порядка снизить концентрацию добавляемого коагулянта, необходимую для полной коагуляции МСЧК, что облегчает удаление коагулянта из образца. Соответствующее значение концентрации для HCl

составило $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. При этом HCl удаляется простой отмывкой. Для HCl также представлен образец ФС, синтезированный при полной коагуляции МСЧК. Из результатов АКФ анализа следует, что использование HCl позволило получить более разупорядоченный материал по сравнению с NH₄Cl (корреляционные длины $l_c = 0.35d$ для HCl и $l_c = 0.4d$ для NH₄Cl). Показано также, что добавление HCl при синтезе ФС улучшает адгезию образца к подложке. Кроме того, методом седиментации с добавлением HCl получены упорядоченные материалы — ФК (рис. 4, *a*) с расчетным значением корреляционной длины $l_c = 4.5d$. Толщина полученного образца *PC*(HCl) составила 250 μm, что приблизительно на 2 порядка превышает толщины фотонно-кристаллических пленок, получаемых методом вертикального осаждения [17,19].

С использованием амфифильного коагулянта СТАВ получен значительно более разупорядоченный материал ($l_c = 0.2d$). Это объясняется, по-видимому, тем, что образующиеся агрегаты МСЧК при использовании СТАВ значительно больше, чем при коагуляции солью или кислотой, что является следствием большего размера молекул СТАВ, и особенностями механизма коагуляции. Кроме того, коагуляция под действием СТАВ происходит наиболее быстро, в сравнении с остальными коагулянтами, вследствие чего МСЧК не успевают упорядочиваться внутри флокул. Все вышесказанное и обуславливает наиболее разупорядоченную структуру пленки *PG*(СТАВ). Отметим, что значение концентрации СТАВ ($C = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), вызывающее коагуляцию МСЧК, на 3 порядка ниже критической концентрации солевого коагулянта.

Для того чтобы иметь полное представление о структуре образцов *PG*(NH₄Cl), *PG*(HCl) и *PG*(СТАВ), необходимо провести более подробную характеризацию. В частности, выполнить оптические эксперименты по исследованию диффузионного транспорта света в этих образцах. Однако результаты, полученные в ходе анализа поверхностей пленок, позволяют сделать вывод о том, что образцы *PG*(NH₄Cl), *PG*(HCl) и *PG*(СТАВ) являются разупорядоченными во всем объеме. Правильность такого вывода обусловлена условиями синтеза. Поскольку в ходе роста происходила коагуляция суспензий, большие агрегаты МСЧК произвольной формы в первую очередь оседали на подложку, формируя „объем“ пленки. Поверхность в свою очередь формировалась из

агрегатов меньших по размеру или отдельных частиц (если таковые оставались после коагуляции). Таким образом, поверхность оказывается более упорядоченной по сравнению с объемом образца. Поскольку поверхности образцов разупорядочены, то и все образцы в целом являются разупорядоченными.

Как было отмечено ранее, в результате различных механизмов коагуляции при использовании NH_4Cl , HCl и СТАВ образуются различные по размеру флокулы с различной упорядоченностью составляющих их МСЧК. Размер флокул и разупорядоченность частиц внутри флокулы сильно влияют на пористость получаемого материала. ФС, сформированные большими по размеру флокулами с большей разупорядоченностью составляющих их МСЧК, имеют большее значение пористости. Варьируя тип и концентрацию коагулянта, можно изменять пористость материала.

Значения пористости и толщины синтезированных образцов приведены в таблице. Определение пористости осуществлялось гравиметрическим методом, погрешность измерений составила 0.5%.

Полученные значения пористости для образцов $PG(\text{NH}_4\text{Cl})$, $PG(\text{HCl})$ и $PG(\text{СТАВ})$ соответствуют значениям, характерным для фотонных стекол [12]. Пористость 26%, полученная для фотонно-кристаллической пленки, соответствует объему пор между плотно упакованными в ГЦК-решетку монодисперсными сферическими частицами.

Наличие системы взаимосвязанных пор делает возможным модификацию диффузионного транспорта света за счет введения в поры ФС дополнительных рассеивателей — нанокристаллитов из оптически прозрачных веществ с большим показателем преломления. Высокая термическая стойкость ФС из кремнезема (до $\sim 1000^\circ\text{C}$) позволяет синтезировать целевые вещества из прекурсоров непосредственно в порах ФС, проводя гетерогенные химические реакции. Так, например, можно реализовать управление транспортом света в ближней ИК-области спектра, масштабируя размер МСЧК до нескольких микрон [24] и вводя в поры прекурсор V_2O_5 , с последующим восстановлением V_2O_5 до VO_2 водородом при 470°C [25]. При этом появляется дополнительная опция, заключающаяся в контролируемом управлении показателем преломления VO_2 за счет фазового перехода полупроводник–металл, происходящего при изменении температуры [26,27], либо фотоиндуцированного лазерными импульсами [28,29].

Перспективным направлением является получение ФС из содержащих краситель флуоресцентных мезопористых МСЧК, имеющих большой объем и регулярную упаковку мезопор [30–32]. Такие частицы могут быть покрыты оболочками $\alpha\text{-SiO}_2$ или $\alpha\text{-SiO}_2\text{-СТАВ}$ [33] для предотвращения выхода красителя из пор и защиты его от выжигания под воздействием лазерного излучения накачки. Показано, что флуоресцентные МСЧК с красителем фотостабильны [34] и светят на порядки ярче исходного красителя, а также полимерных частиц

с внедренными полупроводниковыми квантовыми точками [34,35]. Достигнутый высокий уровень яркости излучения обусловлен специфическим пространственным распределением молекул красителя в мезопорах, уменьшающим их димеризацию [34,35], обычно приводящую к гашению флуоресценции при увеличении концентрации красителя.

Заполнение мезопористых МСЧК металлами, например, с помощью методик описанных в работах [36–38], открывает перспективу реализации модуляции спектрального положения резонансов Ми на частотах лэмбовских мод колебаний синтезированных частиц, возбуждаемых лазерными импульсами. Данный подход является аналогом гиперзвуковой модуляции спектрального положения фотонной запрещенной зоны с помощью импульсов деформации, приводящих к изменению периода решетки в трехмерных фотонно-фононных кристаллах на основе пленок синтетического опала [39].

4. Выводы

Исследован процесс коагуляции водных суспензий МСЧК диаметром 380 nm (среднеквадратичное отклонение диаметров не более 4%) при изменении состава дисперсионной среды. В качестве коагулянтов выбраны соединения (NH_4Cl , HCl , СТАВ), которые без труда удаляются из конечных структур либо простой отмывкой, либо термическим отжигом. Методом спектроскопии пропускания определены значения концентраций используемых соединений, необходимые для быстрой ($< 10 \text{ min}$) коагуляции суспензий МСЧК. Соответствующие значения концентраций для NH_4Cl , HCl и СТАВ равны: $0.3\text{--}3 \text{ mol/l}$, $6.3 \cdot 10^{-4}\text{--}2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ и $4 \cdot 10^{-4}\text{--}1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Методом седиментации из МСЧК синтезированы разупорядоченные пленочные структуры толщиной $250\text{--}350 \mu\text{m}$.

Проведен анализ АКФ АСМ-изображений полученных пленок и рассчитаны корреляционные длины (l_c): $l_c = 0.4d$ для $PG(\text{NH}_4\text{Cl})$, $l_c = 0.35d$ для $PG(\text{HCl})$, $l_c = 4.5d$ для $PC(\text{HCl})$ и $l_c = 0.2d$ для $PG(\text{СТАВ})$.

Использование в качестве коагулянта NH_4Cl позволило получить как ФС, так и материалы со структурой, промежуточной между структурами ФК и ФС. Применение HCl улучшило адгезию образца к подложке и позволило снизить концентрацию добавляемого коагулянта, что облегчает его полное удаление из конечного материала. Самый разупорядоченный материал получен при синтезе пленки с добавлением СТАВ. Помимо этого, для СТАВ концентрация, необходимая для полной коагуляции МСЧК, наименьшая по сравнению с остальными коагулянтами.

Авторы благодарят А.В. Нащекина за исследование МСЧК методом сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика

в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] A. Ishimaru. Wave Propagation and Scattering in Random Media. Vol. 1.1. Academic Press, N.Y. (1978). 539 p.
- [2] Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media. World Scientific Series on Directions in Condensed Matter Physics. V. 8. / Ed. P. Sheng. World Scientific, Singapore. (1990). 635 p.
- [3] Mesoscopic Phenomena in Solids. / Eds. B.L. Altshuller, P.A. Lee, R.A. Webb. North-Holland, Amsterdam. (1991). 556 p.
- [4] P. Sheng. Introduction to wave scattering, localization, and mesoscopic phenomena. Academic Press, San Diego. (1995). 339 p.
- [5] 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.
- [6] D. Wiersma. Nature **406**, 132 (2000).
- [7] H. Cao. In: Progress in Optics. Lasing in disordered media / Ed. E. Wolf. North-Holland, Amsterdam. V. 45 (2003). 317 p.
- [8] M.A. Noginov. Solid-State Random Lasers (Springer Series in Optical Sciences). Springer, Berlin. V. 105. (2005). 232 p.
- [9] D.S. Wiersma. Nature Physics **4**, 359 (2008).
- [10] P.D. García, R. Sapienza, Á. Blanco, C. López. Adv. Mater. **19**, 2597 (2007).
- [11] R. Sapienza, P.D. García, M.D. Martín, Á. Blanco, L. Viña, C. López, D.S. Wiersma. Phys. Rev. Lett. **99**, 233 902 (2007).
- [12] P.D. García, R. Sapienza, J. Bertolotti, M.D. Martín, Á. Blanco, A. Altube, L. Viña, D.S. Wiersma, C. López. Phys. Rev. A **78**, 023 823 (2008).
- [13] P.D. García, R. Sapienza, L.S. Froufe-Perez, C. Lopez. Phys. Rev. B **79**, 241 109 (2009).
- [14] P.D. García, R. Sapienza, C. López. Adv. Mater. **22**, 12 (2010).
- [15] S. Gottardo, R. Sapienza, P.D. García, Á. Blanco, D.S. Wiersma, C. López. Nature Photonics **2**, 429 (2008).
- [16] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [17] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Коллоид. журн. **73**, 535 (2011).
- [18] Е.А. Рябенко, А.И. Кузнецов, Б.З. Шалумов, М.Д. Широкова, О.П. Тимакова, Т.С. Литвякова. ЖПХ **50**, 1625 (1977).
- [19] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. Chem. Mater. **11**, 2132 (1999).
- [20] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. Phys. Rev. B **72**, 205 115 (2005).
- [21] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. J. Phys. Chem. C **112**, 17 855 (2008).
- [22] J.F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, C. López. Phys. Rev. B **68**, 115 109 (2003).
- [23] R.K. Iler. The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons, N.Y. (1979). 866 p.
- [24] С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, К.В. Богданов, А.В. Баранов, А.В. Фёдоров, В.Г. Голубев. Письма в ЖТФ **39**, 51 (2013).
- [25] А.Б. Певцов, С.А. Грудинкин, А.Н. Поддубный, С.Ф. Каплан, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. ФТП **44**, 1585 (2010).
- [26] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. Appl. Phys. Lett. **79**, 2127 (2001).
- [27] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Воейнк. ФТП **36**, 1122 (2002).
- [28] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis A.V. Akimov, V.G. Golubev, A.A. Kaplyanskii, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. Appl. Phys. Lett. **86**, 041 114 (2005).
- [29] A.B. Pevtsov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev A.V. Akimov, A.M. Meluchev, A.A. Kaplyanskii, A.V. Sel'kin, D.R. Yakovlev, M. Bayer. Phys. Rev. B **75**, 153 101 (2007).
- [30] Y. Yamada, K. Yano. Micropor. Mesopor. Mater. **93**, 190 (2006).
- [31] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. Физика и химия стекла **37**, 38 (2011).
- [32] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Д.А. Кирilenko, Ю.А. Кукушкина, А.В. Nashchekin, А.А. Sitnikova, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. Nanotechnology **24**, 155601 (2013).
- [33] Е.Ю. Трофимова, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. ФТП **54**, 1220 (2012).
- [34] E.-B. Cho, D.O. Volkov, I. Sokolov. Small **6**, 2314 (2010).
- [35] E.-B. Cho, D.O. Volkov, I. Sokolov. Adv. Funct. Mater. **21**, 3129 (2011).
- [36] L.-F. Gutiérrez, S. Hamoudi, K. Belkacemi. Catalysts **1**, 97 (2011).
- [37] Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control. Eds. B. Corain, G. Schmid, N. Toshima. Elsevier, Amsterdam. (2008). P. 383.
- [38] A. Pokrovsky, C.Y. Lee, V. Kamaev, Z.V. Vardeny, A. Efros, D. Kurdyukov, V.G. Golubev. Phys. Rev. B **71**, 165 114 (2005).
- [39] A.V. Akimov, Y. Tanaka, A.B. Pevtsov, S.F. Kaplan, V.G. Golubev, S. Tamura, D.R. Yakovlev, M. Bayer. Phys. Rev. Lett. **101**, 033 902 (2008).