

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФК КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

О.М. Медведева, А.Р. Ибрагимов, Е.В. Панфилова, Д.Ю.Шрамко

АННОТАЦИЯ

Фотонные кристаллы – это оптические материалы, которые часто изготавливаются путем самосборки сферических частиц в периодически расположенные структуры. Коллоидные сборки привлекательны благодаря возможности настройки их размеров и трехмерной структуре. Несмотря на большое количество методов получения таких пленок, их изготовление с регулируемой структурой до сих пор остается проблемой. В данной статье показан метод центрифугирования, осуществляемый в пробирке. За счет «обезвоживания» частиц кремнезема во время центрифугирования самопроизвольное образование капиллярных водяных мостиков между частицами обеспечивает связывание и предварительную усадку собранного массива на границе раздела жидкостей. Таким образом, получаемая структура имеет меньше трещин.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ, КОЛЛОИДНАЯ ПЛЕНКА, ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ, ФОТОННАЯ ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА

TECHNOLOGY OF OBTAINING PC COLLOIDAL FILMS BY CENTRIFUGATION

O.M. Medvedeva, A.R. Ibragimov, E.V. Panfilova, D.Yu. Shramko

ABSTRACT

Photonic crystals are optical materials that are often fabricated by assembly of particles into periodically arranged structures. Colloidal assemblies are attractive because of their size tuneability and three-dimensional structure. Despite the large number of methods for obtaining such films, their production with an adjustable structure still remains a problem. This article shows the method of assembly of centrifugation carried out in a test tube. Due to the "dehydration" of silica particles during centrifugation, the spontaneous formation of capillary water bridges between the particles ensures the binding and pre-shrinkage of the collected array at the interface of liquids. Thus, the resulting structure has fewer cracks.

KEYWORDS

PHOTONIC CRYSTALS, COLLOIDAL FILM, CENTRIFUGATION, PHOTONIC BAND GAP

ВВЕДЕНИЕ

Существует особая группа микропористых материалов, которые представляют особый интерес из-за их уникальных оптических свойств: они могут манипулировать светом во многом так же, как сверхпроводник манипулирует электронами - это фотонные коллоидные кристаллы. Они представляют собой диэлектрические структуры, проявляющие периодичность в трех измерениях.

В результате дифракции и последующей интерференции света на плотно упакованных коллоидных частицах, таких как, например, диоксид кремния, возникает явление иризации [1], [2]. Периодическая структура фотонного кристалла позволяет

распространяться определенными электромагнитными волнами и запрещать определенные из них, что приводит к образованию фотонной запрещенной зоны [3]. Видимая окраска получается, когда постоянная решетки кристалла сравнима с длиной волны света или меньше ее, а ширина запрещенной зоны соответствует длине волны в видимом диапазоне (400-800 нм).

Качественные искусственные фотонные кристаллы могут быть получены путем самосборки монодисперсных коллоидных частиц [4], [5]. Технология «снизу вверх» позволяет экономично и гибко изготавливать монослойные или многослойные коллоидные пленки с заданной микроструктурой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сущность классической схемы центрифугирования (рисунок 1) заключается в том, что коллоидный раствор диоксида кремния, получаемый нами методом Штобера, в котором находятся взвешенные частицы определенного размера, заливается в адаптер для пробирок, в котором предварительно за счет специальной оснастки-подложкодержателя позиционируется подложка. Затем адаптер помещают в центрифугу в многопозиционный ротор, задают параметры процесса (время и частоту вращения). В процессе вращения ротора происходит формирование пленки за счет осаждения микросфер под действием центробежной силы [6].

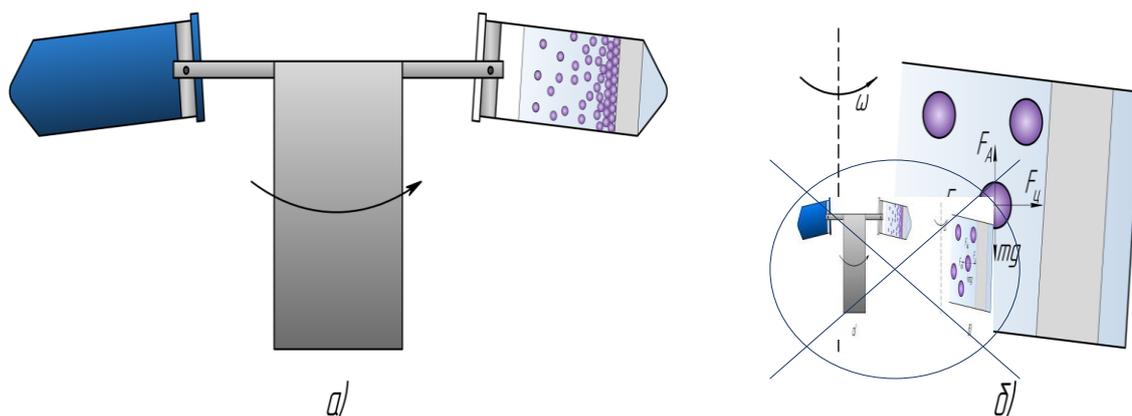


Рис. 1. Схема процесса центрифугирования

Варьирование диаметра частиц коллоидного раствора, времени осаждения пленки и частоты вращения ротора центрифуги влияет на толщину пленки, топологическую упорядоченность структуры пленки, количество слоев в пленке и ее оптические характеристики (интенсивность отражения пленки в области фотонной запрещенной зоны).

Преимущество рассматриваемой технологии заключается в возможности воспроизводимого и эффективного получения однослойных или многослойных фотонно-кристаллических коллоидных пленок с заданной микроструктурой за счет использования специально разработанной оснастки и соблюдения выбранных режимов процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные ниже результаты испытаний, получены с помощью принятых для использования при исследовании фотонно-кристаллических коллоидных пленок методов сканирующей электронной микроскопии и спектрофотометрии. Мы использовали

сканирующий электронный микроскоп ZEISS Crossbeam 550 и спектрофотометр Epsilon (Изовак). В процессе эксперимента было получено более 100 образцов, наиболее характерные результаты представлены ниже.

Образец, полученный при частоте 3500 об/мин и времени процесса 3 мин, СЭМ изображение которого представлено на рисунке 2а, имеет аморфную неплотнупакованную структуру. Образец, полученный при частоте 1900 об/мин и времени процесса 6 мин, СЭМ изображение которого представлено на рисунке 2б, имеет монокристаллическую плотноупакованную структуру.

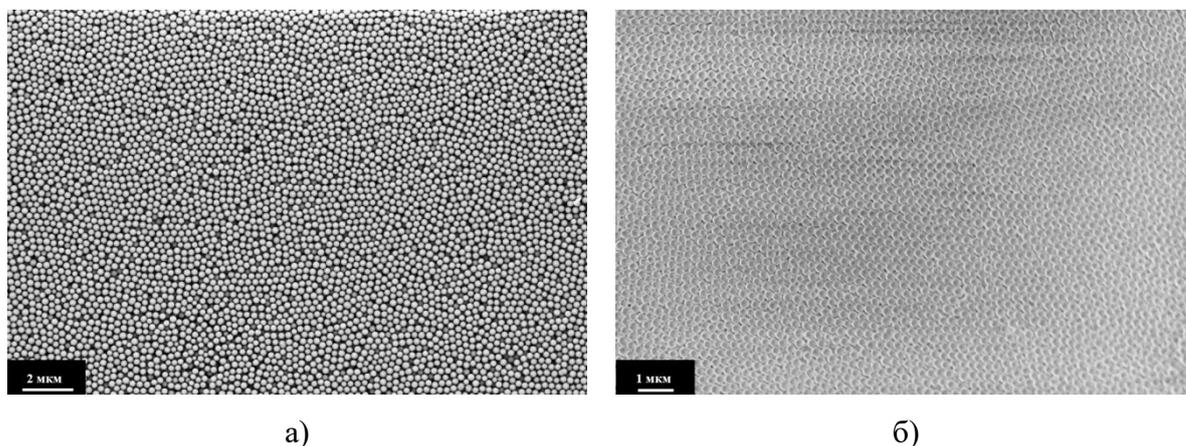


Рис. 2. Влияние частоты вращения и времени осаждения на плотность и упорядоченность структуры пленки ($d=240\text{нм}$): а) $t=3\text{мин}$ $n=3500\text{об/мин}$; б) $t=6\text{мин}$ $n=1900\text{об/мин}$

Образец, полученный при частоте 2500 об/мин и времени процесса 6 мин, СЭМ изображение которого представлено на рисунке 3а, имеет толщину пленки 4,243 мкм, образец, полученный при частоте 2500 об/мин и времени процесса 3 мин, СЭМ изображение которого представлено на рисунке 3б, имеет толщину пленки 1,228 мкм, Образец, полученный при частоте 2000 об/мин и времени процесса 2 мин, СЭМ изображение которого представлено на рисунке 3в, имеет толщину пленки 238,9 нм, что равно диаметру одной микросферы, то есть при данных режимах для данного размера частиц получается монослой.

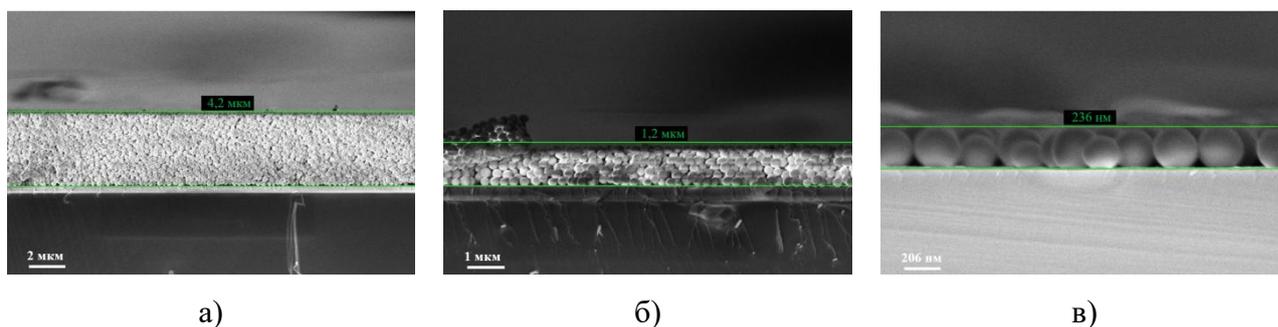


Рис. 3. Влияние частоты вращения и времени осаждения на толщину пленки ($d=240\text{нм}$): а) $t=6\text{мин}$ $n=2500\text{об/мин}$; б) $t=3\text{мин}$ $n=2500\text{об/мин}$; в) $t=2\text{мин}$ $n=2000\text{об/мин}$

Основным оптическим свойством коллоидной плёнки является наличие фотонной запрещённой зоны. Её параметры (длина волны, ширина на полувысоте и интенсивность отражения, характеризуемая показателем отражения), в соответствии с известным

условием Брэгга-Вульфа, зависят от геометрических параметров структуры плёнки. Поэтому при изменении топологической упорядоченности и/или плотности упаковки, и/или диаметра частиц наблюдаются изменения параметров фотонной запрещённой зоны. Визуально это проявляется прежде всего изменением цвета образца (при условии соблюдения равенства углов падения света), то есть длины волны фотонной запрещённой зоны, как это показано на рисунках 4 и 5.

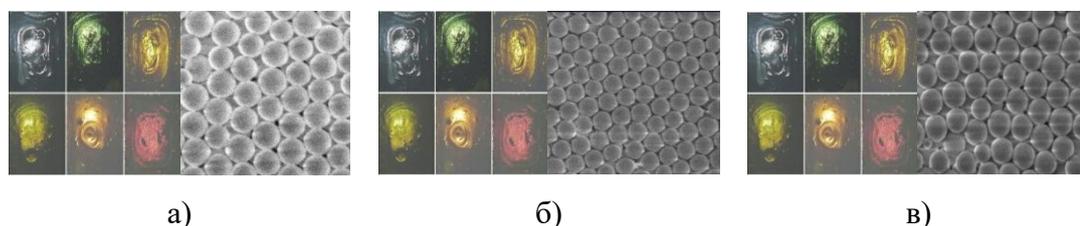


Рис. 4. Влияние диаметра частиц на положение ФЗЗ: а) 250нм; б) 245нм; в) 270нм

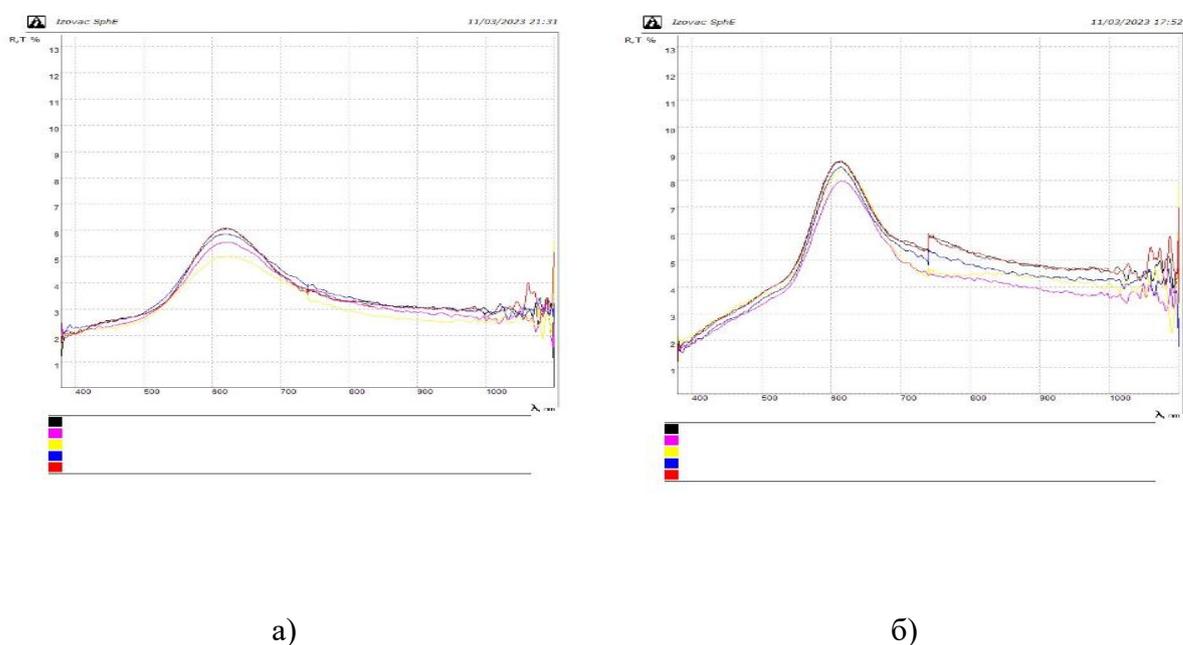


Рис. 5. Спектральные характеристики отражения пленок: а) $d=240\text{нм}$; б) $d=260\text{нм}$

На рисунке 5 представлены спектральные характеристики отражения плёнок, полученных при частоте 3500 об/мин и времени процесса 3 мин. Очевидно различие значений показателя отражения и длины волны фотонной запрещённой зоны: в первом случае (рисунок 5а) интенсивность отражения равна примерно 6% на длине 620нм, а во втором случае (рисунок 5б) – 8,7% на длине 610нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение требуемой структуры коллоидной пленки обеспечивается сочетанием определенных значений скорости и времени вращения центрифуги, то есть изменяя режимы метода классического центрифугирования, можно варьировать многими выходными параметрами: плотность упаковки, толщина пленки, кристалличность и др. Результаты данного исследования можно использовать для получения коллоидных

пленок, монослоев и гетероструктур с заданным положением фотонной запрещенной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yin H.E.A. Amorphous diamond-structured photonic crystal in the feather barbs of the scarlet macaw // Proc. Natl Acad. Sci. USA, 2012. P. 109
2. Doekele G.S., Hein L.L., Daniel C.O., Bodo D.W. High refractive index of melanin in shiny occipital feathers of a bird of paradise // Light Sci. Appl, No. 4, 2015. pp. 1-6
3. Cai Z.E.A. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications // Chem. Soc. Rev., No. 50, 2021. pp. 5898-5951
4. Meijer J.M.E.A. Self-assembly of colloidal cubes via vertical deposition. // Langmuir, No. 28, 2012. pp. 7631-7638
5. Gao W., Rigout M., Owens H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum. // Appl. Surf. Sci., No. 380, 2016. pp. 12-15
6. Markelonis A.R., Wang J.S., Ullrich B., Wai C.M., Brown G.J. Nanoparticle film deposition using a simple and fast centrifuge sedimentation method // Applied Nanoscience, Vol. 5, No. 4, 2015. pp. 457-468

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Медведева Олеся Михайловна – Студент, МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, (ORCID: 0000-0002-7267-8254), e-mail: mom-bmstu@mail.ru

Ибрагимов Артем Рустамович - Аспирант, МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, (ORCID: 0000-0001-9689-1837), ibragimov@bmstu.ru

Панфилова Екатерина Вадимовна – Доцент, кандидат технических наук, МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, (ORCID: 0000-0001-7944-2765), panfilova.e.v@bmstu.ru

Шрамко Дарья Юрьевна - Ассистент, МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, shramkodu@mail.ru