

На правах рукописи

Трофимова Екатерина Юрьевна

*Трофимова*

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОДИСПЕРСНЫХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.11 – Коллоидная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

**Научный руководитель:**

Курдюков Дмитрий Александрович,  
кандидат химических наук

**Официальные оппоненты:**

Лисичкин Георгий Васильевич,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией химии нефти и  
органического катализа Московского  
государственного университета

Дмитриева Ирина Борисовна,  
доктор химических наук, доцент,  
доцент кафедры физической и коллоидной химии  
Санкт-Петербургской государственной химико-  
фармацевтической академии

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Санкт-  
Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится «27» февраля 2013 года в 15:50, ауд. 62 на заседании диссертационного совета Д 212.230.09 в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет; тел. 494-9375, e-mail: [dissowet@technolog.edu.ru](mailto:dissowet@technolog.edu.ru).

Автореферат разослан «25» января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.230.09  
кандидат химических наук,  
доцент



А. А. Малков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Мезопористые материалы представляют интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая удельная поверхность, узкое распределение пор по размерам и возможность управления химическими свойствами внешней и внутренней поверхности частиц. Размер и форма пористых материалов играют ключевую роль в большинстве их практических применений. Большое количество исследований направлено на синтез мезопористых частиц различной формы, в частности, волокон, пленок, трубок и сфер.

Мезопористый кремнезем, имеющий внутреннюю канальную структуру, с момента открытия в 1992 году широко используется в катализе, в качестве адсорбентов и разделительных колоннах для очистки воды и воздуха от примесей [1]. Среди наноструктур кремнезема различных топологий сферические мезопористые частицы наиболее перспективны в медицине - для создания систем адресной доставки лекарственных препаратов, биомаркеров и для создания трехмерных упорядоченных структур – фотонных кристаллов (ФК) [2].

Широко применяемым подходом для построения трехмерных опалоподобных фотонных кристаллов является самоорганизация монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК). Получение МСЧК было предложено в 1968 году Штобером с соавторами [3]. Механизм формирования МСЧК основан на агрегативной модели роста частиц и заключается в том, что при интенсивном перемешивании в реакционной смеси образуются первичные частицы размером в несколько нанометров, которые затем коагулируют с образованием субмикронных агрегатов сферической формы. В последние десятилетия многочисленные оптимизации условий синтеза позволили получить МСЧК со среднеквадратичным отклонением размеров  $\sigma \sim 5-6\%$  [4-6]. Основным фактором, влияющим на количество дефектов в опалоподобных структурах, является разброс частиц по диаметрам. Улучшение монодисперсности сферических частиц кремнезема приведет к дальнейшему увеличению структурного совершенства синтетических опалов и композитов на их основе, поэтому исследования в области синтеза МСЧК являются актуальными. Монодисперсные сферические частицы  $\text{SiO}_2$  также перспективны для создания зондов с калиброванным радиусом кривизны для АСМ и наноразмерных инденторов, флюоресцентные МСЧК могут использоваться в качестве биомаркеров.

На основе монодисперсных мезопористых сферических частиц кремнезема (ММСЧК) могут быть получены опалоподобные фотонные кристаллы, обладающие иерархической системой пор, для создания оптических сенсоров паров токсичных органических веществ в воздухе и многокомпонентных нанокомпозитов. Однако задача разработки простого, масштабного, дешевого, быстрого метода синтеза ММСЧК без использования токсичных реагентов до сих пор не решена. Синтез мезопористых частиц кремнезема произвольной формы и размеров (типа МСМ-41 [1]) базируется на темплатном механизме формирования частиц с использованием различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве структурообразующих агентов в автоклаве без перемешивания [7, 8]. Формирование внутренней структуры при синтезе мезопористых материалов происходит во всем объеме реакционной смеси, что позволяет получать частицы с параллельно ориентированными каналами на протяжении десятков микрометров, удельной поверхностью до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор до  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ . Получение частиц кремнезема, одновременно имеющих как сферическую форму и низкую дисперсию диаметров, так и внутреннюю структуру каналов одинакового размера является сложной технологической задачей, ввиду того,

что механизм формирования МСЧК и механизм образования мезопористых материалов кардинальным образом отличаются друг от друга.

В то же время, как МСЧК, так и ММСЧК обладают внутренней наноразмерной структурой: первые формируются в результате коагуляции нанометровых первичных частиц, а вторые – из наноразмерных мицелл ПАВ, поэтому существует принципиальная возможность нахождения общего агрегативного механизма, который позволит получать монодисперсные наноструктурированные сферические частицы кремнезема (МНСЧК) с различной внутренней субструктурой.

Исследования по теме диссертации проводили в рамках Программы Президиума РАН №24, программы «У.М.Н.И.К.», грантов РФФИ (№№ 08-02-00450, 11-02-00865, 12-08-00389) и Правительства Санкт-Петербурга для молодых ученых (2011, 2012 гг.). Работа получила 1 премию на Конкурсе лучших научных работ молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе 2012 г.

**Цель работы** – разработка методики синтеза монодисперсных мезопористых сферических частиц кремнезема с варьируемым внешним диаметром в диапазоне размеров 250 - 1500 нм и контролируемым диаметром пор от 2,3 до 4,5 нм; исследование внутренней структуры и функциональных свойств синтезированных мезопористых материалов; выявление взаимосвязи механизмов формирования ММСЧК и МСЧК; создание на их основе опалоподобных структур и полупроводниковых композитов, исследование их структурных и фотонно-кристаллических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать МСЧК методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачной среде. Исследовать влияние температуры и времени, прошедшего с момента обработки ТЭОС аммиаком, на механизм их формирования и конечный размер сферических частиц.
2. Синтезировать ММСЧК методом щелочного гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей поверхностно-активный структурообразующий агент (цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) или децилтриметиламмоний бромид (ДТАБ)). Исследовать влияние условий синтеза на диаметр, дисперсию размеров и форму получаемых частиц.
3. Методами атомно-силовой (АСМ), сканирующей электронной (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопий (ПЭМ) исследовать внешнюю поверхность и внутреннюю структуру синтезированных МНСЧК.
4. Методами малоугловой рентгеновской дифракции и адсорбционной порометрии исследовать адсорбционно-структурные характеристики ММСЧК.
5. Вырастить из МНСЧК опаловые пленки, используя метод вертикального осаждения. На основе полученных пленок синтезировать композиты опал-полупроводник и исследовать их структурные и оптические свойства.

**Научная новизна работы.** Впервые установлено влияние времени, прошедшего с момента обработки тетраэтоксисилана аммиаком, на конечный диаметр и механизм формирования МСЧК. Показано, что в ТЭОС спустя 10 - 30 часов с момента обработки образуются зародыши, на поверхности которых происходит поликонденсация продуктов гидролиза ТЭОС,- таким образом осуществляется дальнейший рост частиц. Использование ТЭОС в разное время с момента обработки аммиаком позволяет получать МСЧК в диапазоне диаметров 250-700 нм.

Впервые разработана методика получения монодисперсных мезопористых сферических частиц кремнезема, имеющих внутреннюю систему одинаковых каналов диаметром от 2,3 до 4,5 нм. Образование ММСЧК происходит в результате

контролируемой коагуляции кластеров плотноупакованных мицелл ПАВ, покрытых слоем  $\text{SiO}_2$ .

Выявлено, что увеличение температуры реакционных смесей с 10 до 70 °С способствует уменьшению среднего диаметра МНСЧК, что обусловлено формированием большего количества центров нуклеации при одних и тех же соотношениях реагентов.

На основании адсорбционно-структурных исследований, рентгеновской дифракции в области малых углов, данных АСМ, СЭМ и ПЭМ определены диаметры синтезированных сферических частиц, среднеквадратичное отклонение размеров, адсорбционные свойства и внутренняя структура частиц. Установлено, что ММСЧК, синтезированные при 20 °С, имеют крупные мезопоры (~30-50 нм). Частицы, синтезированные при температурах выше 40 °С, в своей структуре крупных мезопор не содержат.

Синтезированы флуоресцентные МНСЧК следующих типов: ММСЧК, пропитанные в растворе родамина 6Ж (Р6Ж); ММСЧК, пропитанные в растворе Р6Ж, затем покрытые оболочками  $\text{SiO}_2$  и мезопористого  $\text{SiO}_2$ , содержащего в порах ЦТАБ; МНСЧК, синтезированные с добавлением Р6Ж, или смеси Р6Ж и ЦТАБ в реакционную смесь. Исследования кинетики выхода красителя из пор показали, что время удержания Р6Ж в частицах определяется способом их получения и может варьироваться в диапазоне 0,5-400 часов. Установлено, что краситель лучше удерживается в порах тех частиц, которые были синтезированы при добавлении ЦТАБ в реакционную смесь или имели оболочку, содержащую ЦТАБ.

Впервые методом вертикального осаждения выращены опаловые пленки из ММСЧК, обладающие ГЦК-структурой и фотонно-кристаллическими свойствами.

Синтезированы пленочные композиты опал- $\text{VO}_2$  и опал-GaN-ZnS:Mn. Синтез веществ в порах пленок на основе МСЧК проходил при температурах 550-850°С, при этом не происходило изменения формы и размеров МСЧК и сохранялась упорядоченная структура опаловых пленок, что свидетельствует об их высокой температурной и химической стойкости.

#### **Практическая значимость работы:**

1. МСЧК использованы для создания специализированных зондов для атомно-силовой микроскопии с целью исследования топографии биологических объектов (живых клеток).
2. Синтезированные в работе флуоресцентные МНСЧК и ММСЧК перспективны для создания на их основе биомаркеров и систем адресной доставки токсичных препаратов в раковые опухоли при химиотерапии рака.
3. На основе МНСЧК выращены опаловые пленки, обладающие высоким структурным совершенством, термо- и химической стойкостью, применимые для создания управляемых и люминесцентных фотонных кристаллов, а также оптических сенсоров.
4. Пленочный композит опал- $\text{VO}_2$  может быть использован для разработки переключателей световых потоков в оптических системах передачи и обработки информации. На основе светоизлучающего композита опал-GaN-ZnS:Mn в перспективе могут быть созданы элементы светодиодов и лазеров с низкопороговой накачкой.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Особенности формирования МСЧК и их диаметр определяются временем, прошедшим с момента обработки тетраэтоксисилана аммиаком, обуславливающим количество центров нуклеации в реакционной смеси.
2. Метод получения ММСЧК в широком диапазоне размеров 250 – 1500 нм, имеющих внутреннюю систему одинаковых каналов диаметром 2,3 – 4,5 нм, заключающийся в

агрегации кластеров из плотноупакованных цилиндрических мицелл ПАВ, покрытых слоем гидратированного SiO<sub>2</sub>.

3. Форма, диаметр и среднеквадратичное отклонение размеров ММСЧК определяются концентрациями реагентов, температурой и особенностями процесса мицеллообразования поверхностно-активных структурообразующих веществ.

4. Толщина опаловых пленок, выращиваемых методом вертикального осаждения, определяется температурой и концентрацией МНСЧК в ростовых суспензиях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на научных конференциях: VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», С.-Петербург, 2010; «PECS IX: 9th International Conference on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures», Granada, Spain, 2010; «XI Молодежной научной конференции», С.-Петербург, 2010; VI международном оптическом конгрессе "Оптика XXI век", С.-Петербург, 2010; VI международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики" "ФПО-2010", С.-Петербург, 2010; Конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "Физика. СПб", С.-Петербург, 2010; International conference: Days on Diffraction, С.-Петербург, 2011; «PLASMETA'11 - 1st International Conference on Electrodynamics of complex Materials for Advanced Technologies», Samarkand, Uzbekistan, 2011; X Photonic crystal materials and devices, Brussels, Belgium, 2012; XIV International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter «Phonons 2012», Michigan, USA, 2012; Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры»; С.-Петербург, 2012; VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», С.-Петербург, 2012.

Результаты работы были представлены на конкурсах: Конкурс инновационных проектов по программе «У.М.Н.И.К.», С.-Петербург, 2011; XV Конкурс бизнес-идей, научно-технических разработок и научно-исследовательских проектов под девизом «Молодые, дерзкие, перспективные», С.-Петербург, 2012.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в формировании целей и задач работы, выборе методик исследования, выполнении экспериментальной части работы, проведении анализа полученных результатов и участии в написании статей.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 165 страницах машинописного текста, иллюстрирована 93 рисунками и 9 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 186 ссылок. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулированы актуальность темы, цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен аналитический обзор современного состояния и тенденций развития методик получения МСЧК и мезопористых частиц различных топологий на основе кремнезема. Особое внимание уделено рассмотрению моделей формирования МСЧК, и механизмов образования мезопористых кремнеземных материалов. Рассмотрены основные определения и термины, связанные с ФК, описаны различные технологические методики их получения и способы исследования.

**Во второй главе** описаны методики синтеза МНСЧК, параметры процессов роста опаловых пленок на их основе и экспериментальные методы исследования полученных материалов.

Синтез МСЧК осуществляли по методу Штобера [3] путем гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде. Мольное соотношение ТЭОС: $\text{NH}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  составляло 1:(3-17):50:72, соответственно. В работе использовался ТЭОС, предварительно обработанный 0,5%-м водным раствором аммиака. Исследовалось влияние концентрации аммиака в реакционной смеси, а также времени, прошедшего с момента обработки ТЭОС, аммиаком на диаметр, дисперсию и особенности формирования МСЧК. Проведено исследование зависимости диаметра МСЧК от температуры реакционной смеси.

ММСЧК получали темплатным методом, с использованием ЦТАБ и ДТАБ в качестве структурообразующих веществ. Синтез проводили путем гидролиза ТЭОС в ПАВ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  среде. Было исследовано влияние концентрации ПАВ, аммиака, температуры на диаметр, дисперсию, удельную поверхность и механизм формирования ММСЧК. Размер пор ММСЧК увеличивали за счет введения в реакционную смесь 1,3,5-триметилбензола (ТМБ). После синтеза МСЧК и ММСЧК отжигали при температурах 900 и 550 °С, соответственно, для удаления органических веществ.

Флуоресцентные МНСЧК получали с использованием родамина 6Ж путем пропитки ММСЧК в его растворе или проведения синтеза МСЧК и ММСЧК с добавлением Р6Ж в реакционную смесь. ММСЧК, пропитанные раствором Р6Ж, покрывались оболочками  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ -ЦТАБ.

Пленки искусственных опалов выращивали из МНСЧК методом вертикального осаждения. Управление толщиной пленок осуществляли за счет варьирования температуры и концентрации частиц в ростовых суспензиях.

На основе опаловых пленок из МСЧК синтезированы композиты опал-GaN-ZnS:Mn и опал- $\text{VO}_2$ . Для получения пленочного композита опал-GaN-ZnS:Mn разработана методика заполнения пор опаловых пленок из раствора оксидами  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и ZnO, содержащем 0,5 масс.% ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Синтез целевых веществ GaN и ZnS:Mn, проводили при 850 °С в парах  $\text{NH}_3$  и при 550 °С в парах  $\text{H}_2\text{S}$ , соответственно. Для получения пленочного композита опал- $\text{VO}_2$  разработана методика введения  $\text{V}_2\text{O}_5$  в поры опаловых пленок из расплава. Синтез  $\text{VO}_2$  осуществляли при 470 °С.

Определение диаметров МНСЧК, исследование морфологии частиц и опаловых пленок на их основе проводили с помощью динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Malvern ZetaSizer Nano; на атомно-силовом микроскопе NT-MDT SMENA и с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 200, Camscan 4-88 DV 100 и JSM 7001F фирмы JEOL. Внутренняя структура синтезированных ММСЧК исследовалась с помощью просвечивающих электронных микроскопов Philips EM400 и FEI Tecnai G2 при ускоряющем напряжении 100 кВ и 200 кВ, соответственно. Термогравиметрический анализ ММСЧК осуществляли на установке Paulik-Paulik-Erdey Q1500-D. Адсорбционно-структурные исследования проведены на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Внутренняя структура ММСЧК исследовалась рентгенодифракционным методом ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение,  $\lambda=0,154$  нм) в области малых углов ( $\theta = 0,5\div 4$  град.) на установке "Geigerflex" D/max-RC фирмы Rigaku. Малоугловая рентгеновская дифракция опаловых пленок исследовалась на линии BM26B "DUBBLE" Европейского центра синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Рентгенофазовый анализ композитов опал-наполнитель проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение, Ni фильтр). Спектры отражения и пропускания выращенных пленок опалов измерены с помощью спектрометров Ocean Optics USB4000 в диапазоне длин волн 500÷900 нм и

Ocean Optics NIR512 в диапазоне длин волн 900÷1600 нм. Экспериментальные исследования дифракции света на опаловых пленках проводились на оригинальной установке, специально изготовленной для данных экспериментов. Спектры катодолуминесценции снимались на установке САМЕВАХ.

**В третьей главе** обсуждаются влияние условий синтеза (соотношение концентраций реагентов, качества исходного ТЭОС, температура) на диаметр, дисперсию, удельную

поверхность и механизм формирования МНСЧК.

**Монодисперсные сферические частицы кремнезема.**

В случае использования для синтеза МСЧК свежееобработанного 0,5 %-м водным раствором аммиака ТЭОС получены частицы диаметром от 250 до 700 нм, имеющие среднеквадратичное отклонение диаметров  $\sigma < 4\%$  (рисунок 1а, кривая 1). Использование ТЭОС, спустя 30 часов с момента обработки, привело к образованию МСЧК со средними диаметрами 250÷350 нм ( $\sigma < 4\%$ ) при тех же мольных соотношениях реагентов (рисунок 1а, кривая 2). Отличие диаметров МСЧК обусловлено образованием в ТЭОС частиц  $\text{SiO}_2$ , которое было зарегистрировано методами АСМ и ДСР. В ТЭОС спустя 10 часов с момента обработки аммиаком обнаружены частицы диаметром ~10 нм (рисунок 1б), спустя 15 часов они достигали размеров ~45 нм, спустя 22 часа – 80 нм. По истечении 30 часов с момента обработки диаметр частиц составил 100 нм и не изменялся в течение следующих 400 часов.

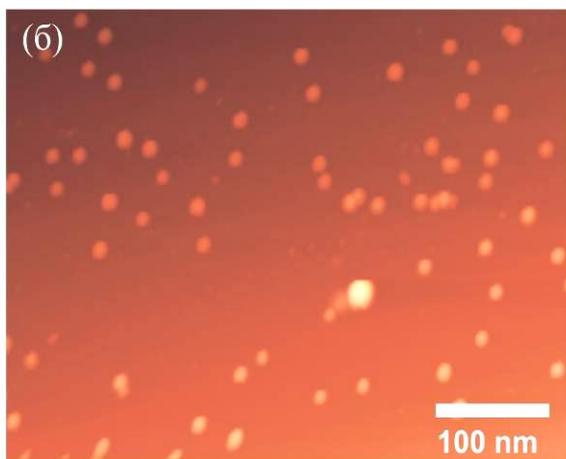
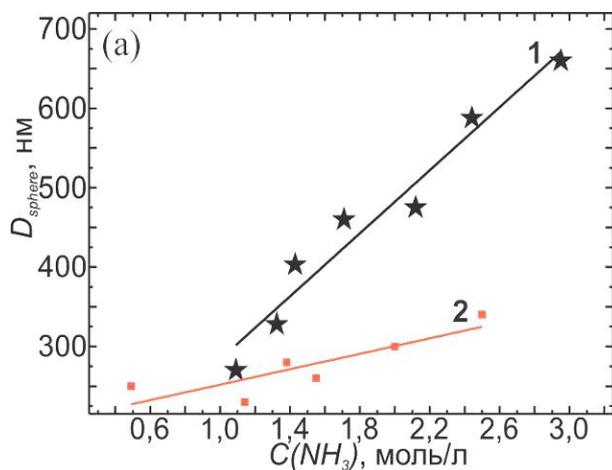


Рисунок 1 – а) Зависимости среднего диаметра синтезированных МСЧК, от концентрации  $\text{NH}_3$  в реакционной смеси, содержащей 0,18 моль/л ТЭОС и 9 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ . Для синтеза использовался свежееобработанный ТЭОС (1) и ТЭОС, спустя 30 часов после обработки  $\text{NH}_3$  (2). б) АСМ изображение ТЭОС, высушенного на кремниевой подложке, спустя 10 часов с момента обработки водным раствором  $\text{NH}_3$

Процесс образования частиц  $\text{SiO}_2$  в ТЭОС оказывает ключевое влияние на рост МСЧК и их размеры. При использовании свежееперегнанного и обработанного аммиаком ТЭОС зародышеобразование и последующий рост частиц до конечного размера происходит во время синтеза. В ТЭОС, спустя 30 часов после обработки  $\text{NH}_3$ , центры нуклеации (частицы  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) уже имеются, поэтому происходит процесс «дорастивания» – увеличение размера за счет поликонденсации продуктов гидролиза ТЭОС на поверхности этих частиц. Различие среднего диаметра МСЧК (рисунок 1а), образующихся при одних и тех же соотношениях концентраций реагентов, но при использовании свежееобработанного и выдержанного ТЭОС, можно объяснить следующим образом. Из одинакового количества ТЭОС получается одинаковый суммарный объем частиц  $\text{SiO}_2$ . По-видимому, количество зародышей, имеющих в выдержанном ТЭОС, в несколько раз больше, чем количество зародышей, образующихся непосредственно во время гидролиза свежееобработанного ТЭОС в реакционной смеси. Поэтому, из

свежеобработанного ТЭОС получается меньшее количество частиц большего диаметра, а при использовании ТЭОС, спустя 30 часов с момента обработки, образуется большее количество сферических частиц  $\text{SiO}_2$  меньшего размера. Таким образом, использование ТЭОС в разное время с момента обработки водным раствором аммиака способствует получению частиц в широком диапазоне размеров с возможностью плавного контроля внешнего диаметра без ухудшения их монодисперсности.

**Монодисперсные мезопористые сферические частицы кремнезема.** Предложен механизм роста ММСЧК, основанный на агрегации кластеров, представляющих собой плотноупакованные мицеллы ПАВ, покрытые слоем  $\text{SiO}_2$ , в частицы сферической формы (рисунок 2).

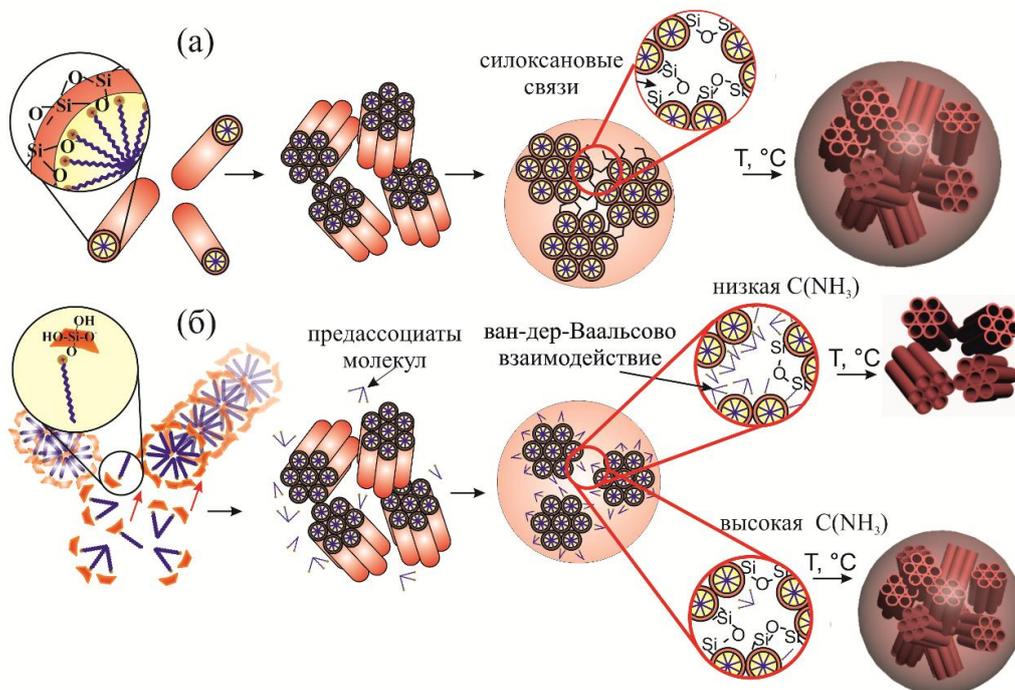


Рисунок 2 – Механизм формирования ММСЧК при использовании в качестве структурообразующих веществ: (а) ЦТАБ ( $C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ ) и (б) ДТАБ ( $C_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ )

Механизмы роста ММСЧК определяются особенностями процесса мицеллообразования поверхностно-активных структурообразующих веществ. Концентрации ПАВ ( $C_{\text{ПАВ}}$ ), при которых синтезировались ММСЧК, составляли для ЦТАБ 0,0047 – 0,0093 моль/л, для ДТАБ 0,007 – 0,008 моль/л. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) для этих ПАВ соответствуют 0,00098 моль/л (ЦТАБ) и 0,0145 моль/л (ДТАБ). При использовании в качестве структурообразующего агента ЦТАБ и его концентрации приблизительно в 10 раз больше ККМ, в реакционной смеси образуются преимущественно мицеллы цилиндрической формы (рисунок 2а) и одинаковой длины. Одновременно отрицательно заряженные продукты гидролиза ТЭОС группируются вблизи положительно заряженных аминогрупп, находящихся на поверхности цилиндрических мицелл. Затем продукты гидролиза конденсируются до образования дисилоксана и гидроксидисилоксана с последующей их поликонденсацией. Таким образом, вокруг мицелл образуется слой гидратированного  $\text{SiO}_2$ . За счет ван-дер-Ваальсовых сил эти цилиндрические мицеллы, покрытые слоем  $\text{SiO}_2$ , организуются в кластеры. Когда в реакционной смеси присутствует большое количество кластеров, система становится агрегативно неустойчивой, что приводит к их коагуляции в частицы сферической формы, между кластерами образуются силоксановые связи. После удаления органической составляющей системы (отжиг при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) получают

ММСЧК. Установлено, что диаметром частиц можно управлять посредством изменения температуры реакционной смеси (рисунок 3а – 3б). На рисунке 3в представлено увеличенное СЭМ изображение ММСЧК. Поверхность частиц имеет характерную шероховатость 15 – 20 нм, по-видимому, соответствующую размерам кластеров.

В случае ДТАБ, когда  $C_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ , в реакционной смеси присутствуют преимущественно ассоциаты молекул ПАВ (рисунок 2б), которые за счет электростатического взаимодействия притягивают к своей положительно-заряженной гидрофильной части отрицательно-заряженные продукты гидролиза ТЭОС, образующиеся вследствие диссоциации в основной среде. Далее ассоциаты ПАВ-силоксан организуются с образованием цилиндрических мицелл ПАВ, покрытых слоем  $\text{SiO}_2$ . Впоследствии, как и при использовании ЦТАБ, в реакционной смеси образуются кластеры, состоящие из плотноупакованных цилиндрических мицелл ПАВ, покрытых слоем  $\text{SiO}_2$ , и происходит коагуляция кластеров с образованием субмикронных агрегатов. Между кластерами  $\text{SiO}_2$ -ПАВ в процессе коагуляции могут образовываться как силоксановые так и ван-дер-Ваальсовы связи, соотношение между которыми определяется концентрацией аммиака. При низких концентрациях аммиака предассоциаты молекул ПАВ, имеющиеся в реакционной смеси, гидрофильными частями (молекул) адсорбируются на поверхности кластеров  $\text{SiO}_2$ -ПАВ, а между гидрофобными частями возникает ван-дер-Ваальсово взаимодействие. В результате коагуляции кластеров с участием молекул ПАВ образуются субмикронные агрегаты сферической формы. После отжига при 550 °С органическая составляющая системы (в том числе и ПАВ) сгорает, в итоге сферические частицы распадаются на фрагменты (рисунки 2б и 3д). При высоких концентрациях аммиака кластеры  $\text{SiO}_2$ -ПАВ более агрегативно устойчивы вследствие более сильного электростатического отталкивания, вызванного ростом дзета-потенциала. Кластеры коагулируют медленнее, между ними образуется большее количество силоксановых связей. Поэтому после отжига частицы не распадаются и сохраняют сферическую форму (рисунки 2б и 3ж).

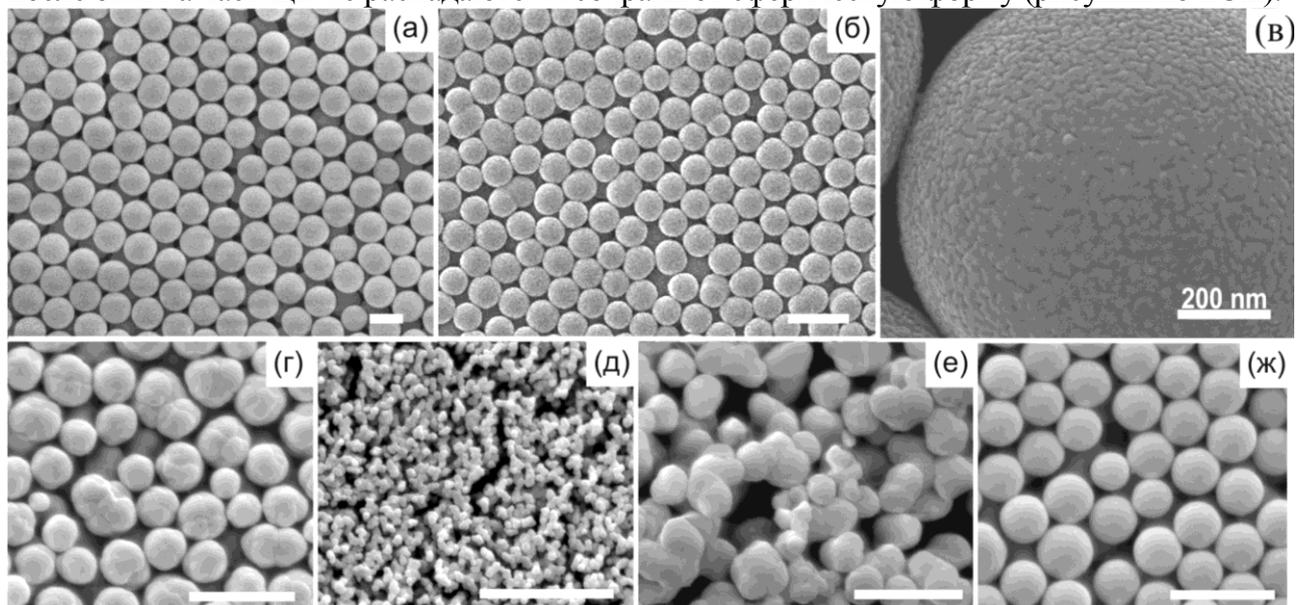
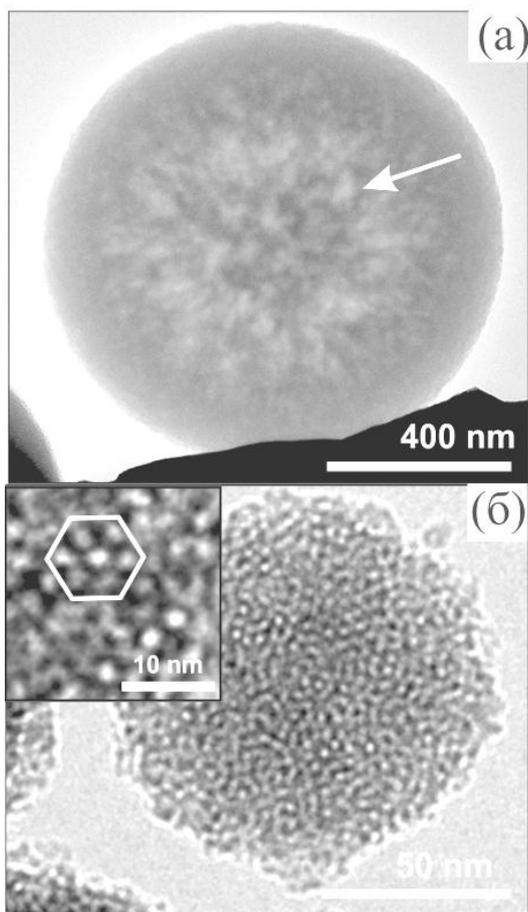


Рисунок 3 – (а – в) СЭМ изображения ММСЧК, синтезированных с использованием ЦТАБ при температурах реакционной смеси 20 °С (а) и 40 °С (б). (в) – Увеличенное изображение поверхности ММСЧК. (г – ж) СЭМ изображения мезопористых частиц кремнезема, синтезированных с использованием ДТАБ при разных концентрациях аммиака: (г) – 0,15 М (до отжига), (д) – 0,15 М; (е) – 0,25М; (ж) – 0,35 М. На панелях (а – в, д – ж) приведены изображения отожженных частиц. Шкалы на панелях (а, б, г – ж) соответствуют 1 мкм



На ПЭМ изображении ММСЧК микронного размера (рисунок 4 а), синтезированных с использованием ЦТАБ при низкой температуре (20 °С), видно, что внутри частиц имеются области с более светлым контрастом, соответствующие меньшей плотности материала (одна из таких областей обозначена стрелкой). Установлено, что в этих областях имеются поры, размером в несколько десятков нанометров, которые образуются при коагуляции кластеров ЦТАБ-SiO<sub>2</sub>. Отметим, что в частицах диаметром 95 нм, полученных при температуре 80 °С (рисунок 4 б), признаки наличия крупных пор не обнаружены. Малый размер частиц позволяет наблюдать мезопоры диаметром ~3 нм (вставка на рисунке 4 б).

Рисунок 4 – ПЭМ изображения отожженных ММСЧК, синтезированных с использованием ЦТАБ при температурах 20°С (а) и 80°С (б). На панели (а) стрелкой обозначена крупная мезопора. Белым шестиугольником на вставке (б) обведен типичный кластер плотноупакованных трубок кремнезема.

**Влияние температуры реакционной смеси на диаметр МНСЧК.** Исследована зависимость диаметра частиц от температуры. Показано, что при увеличении температуры для МНСЧК наблюдается уменьшение диаметра, обусловленное формированием в реакционной смеси большего числа центров нуклеации при одних и тех же соотношениях исходных реагентов, что приводит к формированию большего количества частиц меньшего диаметра. За счет изменения температуры реакционной смеси от 10 до 70 °С достигается плавное варьирование диаметра частиц МСЧК в диапазоне от 270 до 850 ( $\sigma < 4\%$ ) и ММСЧК в диапазоне от 250 до 1500 нм ( $\sigma < 6\%$ ).

**Адсорбционные и структурные свойства ММСЧК.** Согласно данным адсорбционной порометрии и рентгеновской дифракции в области малых углов ММСЧК имеют внутреннюю систему каналов диаметром  $3,1 \pm 0,15$  нм (при использовании ЦТАБ) и  $2,3 \pm 0,10$  нм (при использовании ДТАБ). При добавлении в реакционную смесь ТМБ диаметр пор увеличился с 3,1 до 4,5 нм. Максимальные значения удельных поверхностей и объемов пор составили  $865 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$  в случае ЦТАБ; и  $1095 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  в случае ДТАБ. Ярко выраженная капиллярная конденсация при низких относительных давлениях  $0,2 \leq p/p_0 \leq 0,4$  свидетельствует о наличии мезопор (рисунок 5 (1)). Наличие гистерезиса на изотерме адсорбции ММСЧК, синтезированных с использованием ЦТАБ при 20 °С, в диапазоне относительных давлений  $0,4 \leq p/p_0 \leq 1,0$  обусловлено капиллярной конденсацией в гораздо более крупных порах (несколько десятков нанометров), которые также видны на ПЭМ в виде более светлых областей (рисунок 4а). Из высоты петли гистерезиса был оценен объем крупных пор, который составил 13% от общего объема пор. На изотерме адсорбции, полученной для ММСЧК, синтезированных при температуре 40 °С (рисунок 5 (2)), петля гистерезиса отсутствует, что отвечает более плотной упаковке кластеров (рисунок 4 б).

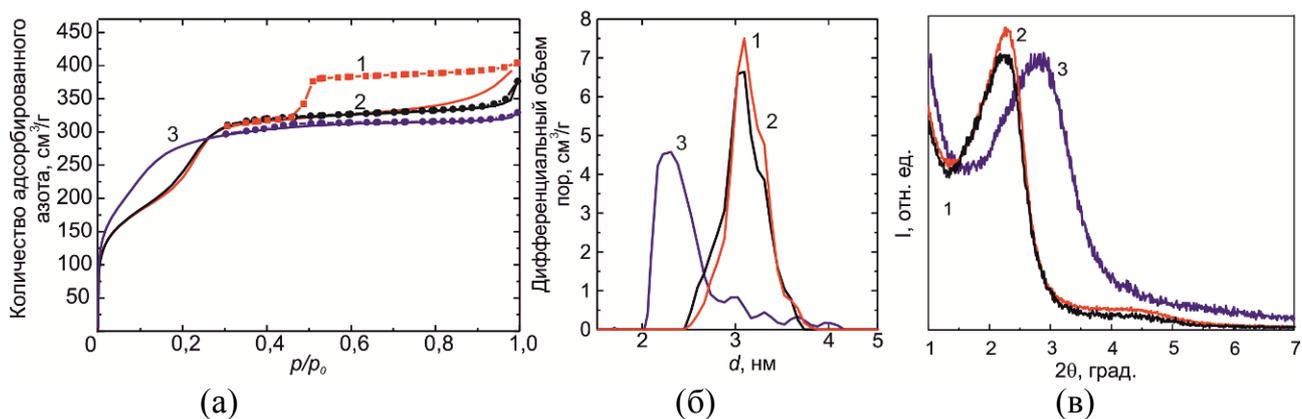


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции азота при 77 К (а), распределение пор по размерам, рассчитанное с использованием нелокальной теории функционала плотности (б), и рентгеновские дифракционные кривые (в) отожженных ММСЧК, синтезированных с использованием ЦТАБ при температурах реакционной смеси: (1) 20 °С; (2) 40 °С и при использовании ДТАБ при 40 °С (3)

**В четвертой главе** обсуждаются результаты синтеза и исследования функциональных материалов на основе индивидуальных МНСЧК.

**Флюоресцентные МНСЧК.** В настоящей работе оптимизировались структура МНСЧК и способ введения флюоресцентного красителя Р6Ж внутрь частиц для управления кинетикой выхода Р6Ж из пор, определяющей потенциальные области применения флюоресцентных МНСЧК в качестве биомаркеров или носителей лекарственных препаратов. На рисунке 6а представлен характерный спектр фотолуминесценции (ФЛ) осадка ММСЧК, пропитанных Р6Ж (концентрация Р6Ж в порах этих частиц составляет  $1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Положение максимума ФЛ находится на длине волны 550 нм.

Исследования кинетики выхода Р6Ж из пор частиц показали, что краситель лучше удерживается в порах при его добавлении в реакционную смесь непосредственно при синтезе ММСЧК или при наличии оболочки SiO<sub>2</sub>-ЦТАБ. Установлено, что метод синтеза флюоресцентных сферических частиц кремнезема определяет кинетику выхода веществ из пор. На рисунке 6б приведены кинетика выхода Р6Ж из пор для ММСЧК, пропитанных в растворе Р6Ж, и ММСЧК, полученных с добавлением смеси Р6Ж и ЦТАБ в процессе синтеза. Для частиц, покрытых оболочкой SiO<sub>2</sub>-ЦТАБ, за 400 часов выход красителя не был зарегистрирован. В остальных частицах достижение равновесного значения концентраций находилось в диапазоне от получаса для ММСЧК, пропитанных в растворе Р6Ж, до 400 часов в случае ММСЧК, синтезированных с добавлением Р6Ж в реакционную смесь.

Частицы с медленной кинетикой выхода Р6Ж (>400 ч) могут использоваться в качестве биомаркеров, из которых выход красителя по пути к исследуемым больным органам нежелателен. Частицы, демонстрирующие (на примере органического красителя, сходного по размеру молекул и молекулярной массе с химиотерапевтическими препаратами) более быструю кинетику высвобождения органических веществ из пор (0,5-100 ч), могут найти применение в качестве систем доставки токсичных лекарственных препаратов.

МСЧК использованы для создания специализированного зонда, имеющего калиброванный радиус кривизны, с целью исследования биологических объектов в атомно-силовом микроскопе (рисунок 6в). Установлено, что использование кантилевера с прикрепленной на острие МСЧК не нарушает целостность живых клеток. Совместно с НТ-МДТ налажен серийный выпуск таких зондов.

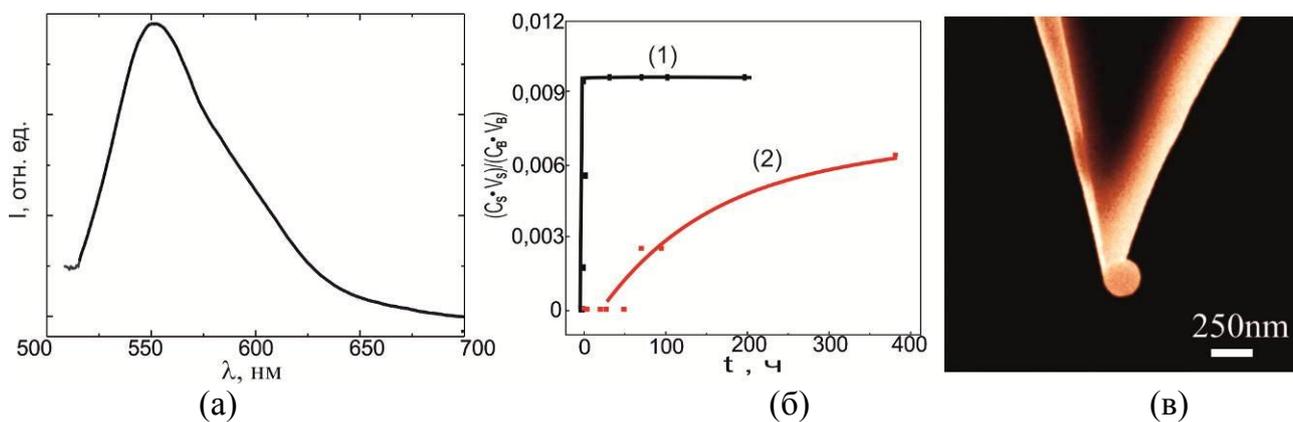


Рисунок 6 – (а) Спектр ФЛ центрифугированного осадка ММСЧК, пропитанных в растворе Р6Ж. (б) Кинетика выхода Р6Ж из синтезированных частиц в воду для ММСЧК, пропитанных в растворе Р6Ж (1) и ММСЧК, синтезированных с добавлением Р6Ж в реакционную смесь (2). По оси ординат приведено отношение произведения концентрации Р6Ж в воде на объем жидкости к произведению концентрации Р6Ж внутри частиц на их объем. (в) СЭМ фотография АСМ зонда с МСЧК диаметром 250 нм

**В пятой главе** обсуждаются результаты получения и исследования опаловых пленок на основе МНСЧК, выращенных методом вертикального осаждения [9].

Толщина пленок варьировалась за счет изменения температуры (45 - 92 °С) и концентрации частиц в ростовых суспензиях (1 - 6 мас.%). Известно, что в опаловых пленках после сушки через каждые 5-10 мкм образуются макротрещины. При нагревании объем неотожженных МНСЧК уменьшается, вследствие чего между соседними частицами возникают напряжения, что в итоге приводит к появлению трещин в пленке. При выращивании опаловых пленок нами были использованы МСЧК и ММСЧК после предварительного высокотемпературного отжига (900 °С и 550 °С, соответственно). Таким образом, объем частиц при сушке оставался постоянным и трещины в пленках не возникали (рисунок 7).

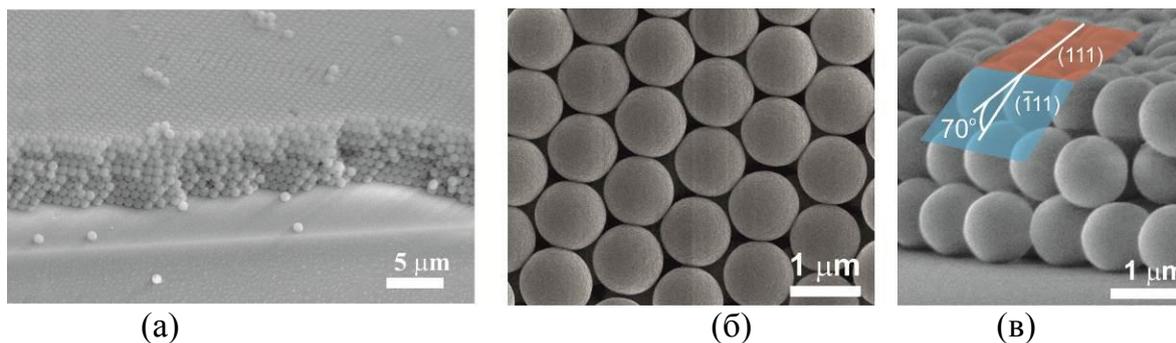


Рисунок 7 – СЭМ изображения опаловых пленок, выращенных из МСЧК (а) и ММСЧК (б, в). На панелях (а, в) изображены сколы пленок, на панели (б) – внешняя поверхность

Спектры брэгговского отражения опаловых пленок, выращенных из МСЧК и ММСЧК, представлены на рисунке 8а и 8г, соответственно. Интенсивные максимумы в спектрах отражения являются следствием брэгговской дифракции света на плоскостях (111) опаловых пленок. В спектрах (рисунок 8а, 8г) видны осцилляции, обусловленные интерференцией типа Фабри-Перо на пленке опала. Наблюдение интерференции свидетельствует о плоскопараллельности пленок.

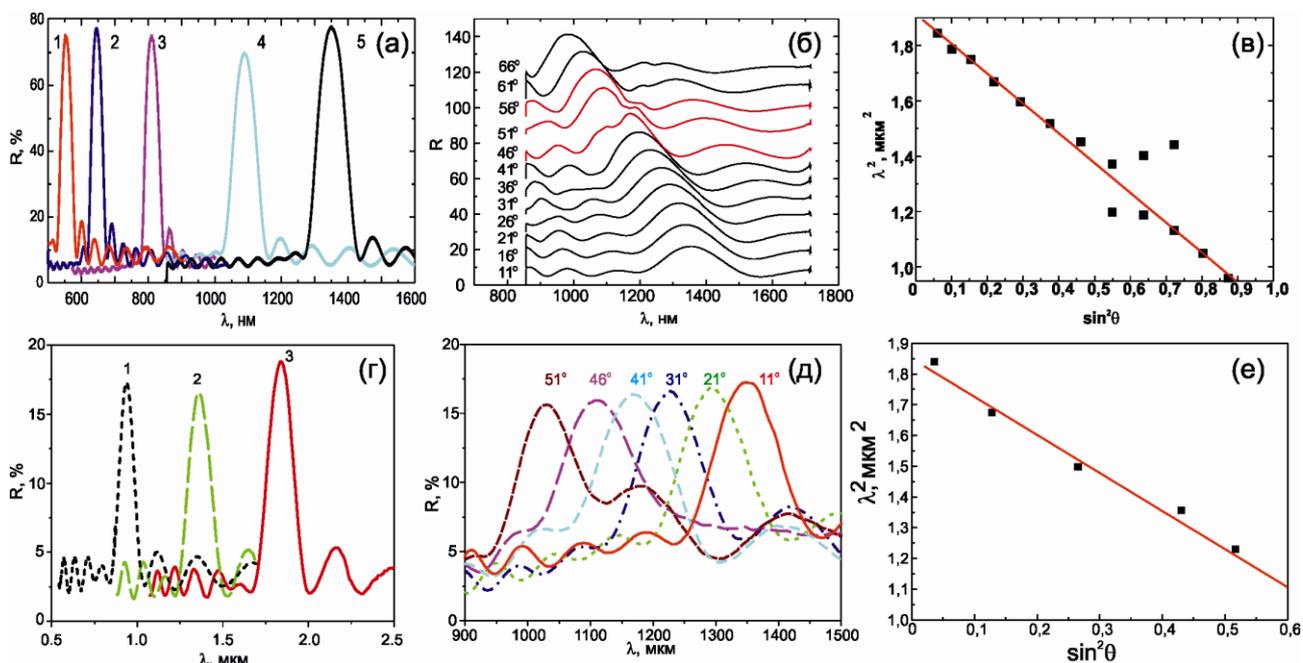


Рисунок 8 – (а, г) Спектры брэгговского отражения опаловых пленок: (а) – выращенных из МСЧК диаметром: (1) – 270 нм, (2) – 335 нм, (3) – 380 нм, (4) – 500 нм, (5) – 650 нм; (г) – выращенных из ММСЧК диаметром: (1) – 480 нм; (2) – 710 нм; (3) – 980 нм. (б, д) – Спектры брэгговского отражения опаловых пленок при разных углах падения света: (б) – из МСЧК диаметром 650 нм, и (д) – из ММСЧК диаметром 710 нм. (в, е) – Экспериментальные (точки) и рассчитанные по закону Брэгга (сплошная линия) зависимости положения максимума коэффициента отражения от угла падения света для (в) – опаловой пленки, выращенной из МСЧК диаметром 650 нм и (е) – опаловой пленки из ММСЧК диаметром 710 нм. Опаловые пленки на панели (а) имеют толщину 20 – 25 монослоев МСЧК, на остальных панелях – 7 монослоев частиц

На рисунке 8 представлены зависимости положения спектра отражения от угла падения света на опаловые пленки, выращенные из МСЧК диаметром 650 нм (8б) и ММСЧК диаметром 710 нм (8д). Факт возникновения четко выраженных брэгговских пиков отражения в широком диапазоне углов свидетельствует об однородности опаловой пленки по толщине и о наличии хорошо сформированной фотонно-кристаллической структуры исследуемых пленок. Из рисунка 8б видно, что при увеличении угла падения света относительно нормали происходит смещение ФЗЗ в коротковолновую область спектра. В диапазоне углов падения  $46^{\circ}$ – $56^{\circ}$  структура спектров имеет ярко выраженный дублетный характер. Проявление дублетной структуры в спектре отражения при наклонном падении света указывает на множественный характер брэгговской дифракции, т.е. на одновременную дифракцию света на системе, по крайней мере, двух пересекающихся плоскостей. Одна система - это совокупность ростовых плоскостей (111), параллельных подложке, вторая, вероятно, плоскость  $(\bar{1}11)$ , находящаяся под углом  $70^{\circ}$  к плоскости (111). Наблюдение множественной брэгговской дифракции характеризует исследованные образцы опаловых пленок как трехмерные фотонные кристаллы.

Выполнена аппроксимация угловой зависимости максимумов брэгговского отражения опаловых пленок из МСЧК (рисунок 8в) и ММСЧК (рисунок 8д) методом наименьших квадратов с использованием уравнения Брэгга. Расчетное значение среднего диаметра МСЧК составило 640 нм, что согласуется с данными,

полученными методом АСМ (650 нм). Диэлектрическая проницаемость МСЧК оказалась равной 1,96. Данное значение меньше диэлектрической проницаемости плавленого кварца (2,13), что свидетельствует о наличии пор внутри частиц. Рассчитанное значение пористости внутри МСЧК составило ~15%.

Рассчитанное значение средней диэлектрической проницаемости ММСЧК составило 1,49, что свидетельствует об их высокой пористости. Рассчитанная объемная доля пор внутри ММСЧК составила 55%, что хорошо совпадает с данными адсорбционной порометрии 57 % (0,6 см<sup>3</sup>/г). Определенный диаметр ММСЧК составил 690 нм, что также согласуется с данными АСМ (710 нм).

Известно, что принцип действия некоторых типов газовых сенсоров основан на процессах адсорбции и капиллярной конденсации в мезопористых материалах [10]. Поскольку средняя диэлектрическая проницаемость опаловой пленки  $\langle \epsilon \rangle$  зависит от материалов, из которых состоят сферические частицы, то введение в каналную структуру ММСЧК различных веществ будет изменять  $\langle \epsilon \rangle$  и, таким образом, влиять на положение фотонной стоп-зоны (положение пика брэгговского отражения). В данной работе исследована возможность селективной капиллярной конденсации паров глицерина на примере опаловой пленки, выращенной из ММСЧК, содержащей две подсистемы пор (мезопоры в сферических частицах и макропоры между плотноупакованными ММСЧК). Селективная капиллярная конденсация, обусловленная отличными друг от друга капиллярными давлениями в разных типах пор, вызывала изменение спектрального положения стоп-зоны в направлении [111]; данное явление может быть использовано для создания оптических газовых сенсоров.

Оптимизация условий роста опаловых пленок способствовала получению пленок с варьируемой толщиной в пределах от 4 до 44 монослоев частиц, что позволило наблюдать переход от режима двумерной к режиму трехмерной дифракции видимого света и рентгеновского синхротронного излучения. В картинах рентгеновской дифракции наблюдались высокоиндексные *hkl* рефлексы, что обусловлено большим (~300 мкм) размером «монокристаллического» домена в латеральном направлении.

**Пленочные композиты опал опал-VO<sub>2</sub> и опал-GaN-ZnS:Mn.** Для практических применений перспективны трехмерные ФК с перестраиваемым положением и шириной стоп-зоны, а также светоизлучающие ФК. На основе управляемых ФК могут быть разработаны переключатели световых потоков в оптических системах передачи и обработки информации, а светоизлучающие ФК могут применяться в качестве элементов светодиодов и лазеров с низкопороговой накачкой. Для создания управляемых ФК разработана методика получения пленочных композитов опал-VO<sub>2</sub>. Диоксид ванадия обладает фазовым переходом полупроводник-металл продолжительностью порядка сотен фемтосекунд, при котором существенно изменяются его оптические константы. Для создания светоизлучающих ФК кристаллов для введения в поры опаловых пленок был выбран традиционный высокоэффективный фото-, электро- и катодолуминофор ZnS:Mn.

На дифракционной кривой пленочного нанокompозита опал-VO<sub>2</sub> (рисунок 9а) видны только отражения, принадлежащие моноклинному VO<sub>2</sub> (JCPDS 9-142), следовательно, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, введенный из расплава в поры опала, полностью восстановился, примесей других оксидов ванадия не обнаружено. Однофазный состав вещества-наполнителя в композите опал-VO<sub>2</sub>, а также отсутствие рефлексов кристаллического SiO<sub>2</sub> в дифракционной кривой свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между МСЧК и оксидами ванадия, несмотря на достаточно высокие температуры процессов (750 °С при введении V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 480 °С при синтезе VO<sub>2</sub>).

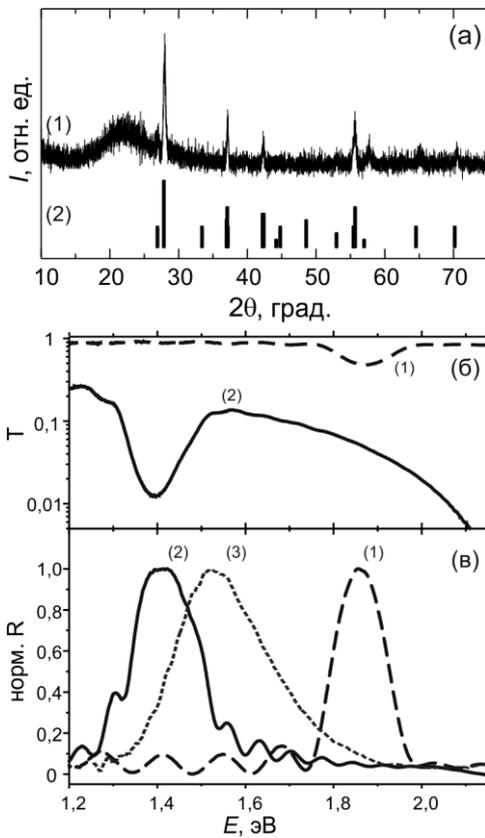


Рисунок 9 – (а) Дифракционные кривые: (1) – пленочный композит опал-VO<sub>2</sub>; (2) – объемный VO<sub>2</sub>, JCPDS 9-142. Спектры пропускания (б) и отражения (в) незаполненной опаловой пленки (1), пленки опала, заполненной V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2) пленочного композита опал-VO<sub>2</sub> (3)

Синтезированные композиты проявляют свойства, характерные для фотонных кристаллов. На рисунке 9б,в представлены спектры исходной (незаполненной) опаловой пленки (кривые 1), пленки, заполненной V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (кривые 2) и пленочного композита опал-VO<sub>2</sub> (кривая 3). Максимальные значения коэффициентов отражения нормированы на единицу. Энергетическое положение фотонной стоп зоны композита (рисунок 9в) определяется диаметром МСЧК и средней диэлектрической проницаемостью, которая зависит от диэлектрической проницаемости вещества-наполнителя, находящегося в порах (в данном случае V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или VO<sub>2</sub>) и степени заполнения пор веществом.

На рисунке 10а представлено АСМ изображение инвертированной структуры композита опал-GaN-ZnS:Mn. Видно, что удаление материала матрицы - SiO<sub>2</sub> (инвертирование) не разрушает целостность пленки. Отметим, что поры опала равномерно заполнены веществом.

На рисунке 10б приведены спектры брэгговского отражения от плоскости (111) при нормальном падении света и спектры пропускания для образца опал-GaN-ZnS:Mn. Совпадение положений максимума пика отражения и минимума пропускания также свидетельствует о том, что средняя диэлектрическая проницаемость, следовательно, степень заполнения пор веществом не меняется по толщине образца.

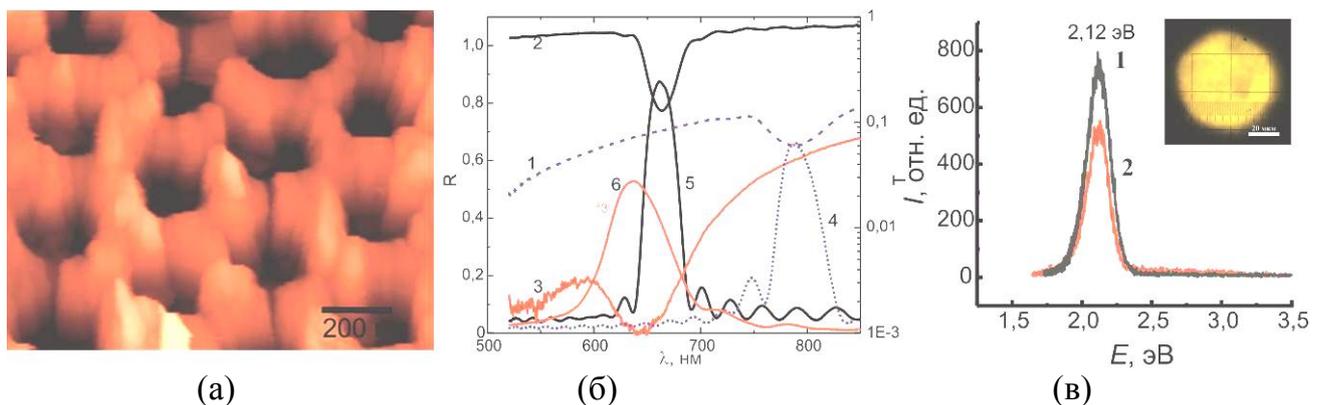


Рисунок 10 – (а) АСМ изображение инвертированного композита опал-GaN-ZnS:Mn. (б) Спектры пропускания: (1) – опал-GaN-ZnS:Mn, (2) – незаполненный опал, (3) – инвертированный опал-GaN-ZnS:Mn; спектры отражения: (4) – опал-GaN-ZnS:Mn, (5) – незаполненный опал, (6) – инвертированный опал-GaN-ZnS:Mn. (в) Спектры катодолуминесценции инвертированного (1) и неинвертированного (2) композита опал-GaN-ZnS:Mn

Спектры катодolumинесценции пленочного композита опал-GaN-ZnS:Mn и инвертированного композита приведены на рисунке 10в. В спектрах присутствует одна полоса с максимумом около 2,12 эВ, которая соответствует люминесценции ионов  $Mn^{2+}$ . Полос, соответствующих самоактивированной люминесценции (2,7 эВ) или ортосиликату цинка (2,3 эВ) не наблюдается. Инвертирование композита не ухудшает его люминесцентных свойств. При визуальном наблюдении катодolumинесценции установлено, что она имеет однородный характер по поверхности образца (рисунок 10в, вставка).

Результаты исследования композитов опал-VO<sub>2</sub> и опал-GaN-ZnS:Mn методами СЭМ, АСМ, оптическими методами и рентгенофазовым анализом свидетельствуют о сохранении исходной упорядоченной структуры опаловых пленок, диаметра и формы частиц, равномерном заполнении пор опаловых пленок веществами VO<sub>2</sub> и GaN-ZnS:Mn, отсутствии примесных фаз в композитах, что подтверждает высокую температурную и химическую стойкость пленок из предварительно отожженных МСЧК.

### **Основные результаты и выводы**

1. Установлено, что в ТЭОС спустя 10 – 30 часов с момента обработки водным раствором аммиака образуются частицы SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O диаметром 10-100 нм. Частицы, сформировавшиеся в ТЭОС, выступают в качестве зародышей, тем самым влияя на механизм формирования МСЧК и их конечный диаметр. Использование ТЭОС спустя различное время с момента обработки аммиаком позволяет плавно регулировать средний диаметр МСЧК в диапазоне 250 – 700 нм, причем среднеквадратичное отклонение диаметров  $\sigma$  составляет менее 4%.
2. Разработан метод синтеза ММСЧК, основанный на контролируемой коагуляции кластеров плотноупакованных мицелл поверхностно-активного вещества, покрытых слоем гидратированного SiO<sub>2</sub>, в агрегаты сферической формы.
3. Оптимизированы соотношения реагентов и температура реакционных смесей для получения ММСЧК при использовании ЦТАБ и ДТАБ в качестве структурообразующих агентов. Синтезированы ММСЧК диаметром от 250 до 1500 нм ( $\sigma < 6\%$ ), имеющие удельную поверхность 860 – 1055 м<sup>2</sup>/г, внутреннюю подсистему одинаковых каналов диаметром 2,3 – 4,5 нм и объем пор 0,55 – 0,6 см<sup>3</sup>/г.
4. Синтезированы флюоресцентные МСЧК и ММСЧК, разработаны способы покрытия частиц оболочками SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>-ЦТАБ. В зависимости от методики синтеза и типа оболочки кинетика выхода красителя из пор частиц варьируется в диапазоне 0,5 – 400 часов.
5. МСЧК применены для создания специализированного АСМ зонда для исследования живых клеток. Зонд представляет собой кантилевер с закрепленной сферической частицей SiO<sub>2</sub> на острие. Фирмой НТ-МДТ налажено серийное производство зондов с использованием синтезированных МСЧК.
6. Методом вертикального осаждения из синтезированных МНСЧК выращены опаловые пленки, обладающие высоким структурным совершенством. Для получения пленок использованы МСЧК и ММСЧК после предварительного отжига при 900 °С и 550 °С, соответственно, вследствие чего пленки при сушке не растрескивались. Оптимизация условий роста опаловых пленок, таких как температура и концентрация МНСЧК в ростовой суспензии, позволила управлять их толщиной (в диапазоне от 3 до 44 монослоев частиц).
7. Оптические исследования опаловых пленок на основе МСЧК и ММСЧК показали, что пленки обладают ярко выраженными фотонно-кристаллическими свойствами. По мере увеличения толщины пленок наблюдался переход от режима двумерной к режиму трехмерной дифракции видимого света и рентгеновского синхротронного излучения. В картинах рентгеновской дифракции наблюдались высокоиндексные *hkl* рефлексy, что обусловлено большим (~300 мкм) размером «монокристаллического» домена в латеральном направлении.

8. Разработаны методики введения веществ в поры опаловых пленок состоящих из МСЧК под действием капиллярных сил в латеральном направлении из раствора, на примере  $Ga_2O_3$  и  $Zn_xMn_{1-x}O$ , и из расплава, на примере  $V_2O_5$ , обеспечивающие степень заполнения пор веществом до 70% об. без осаждения массивного вещества на внешнюю поверхность пленок. Целевые вещества GaN, ZnS,  $VO_2$  синтезированы в порах опалов из прекурсоров при температурах 850 °С, 550 °С и 470 °С, соответственно. Пленки из МСЧК продемонстрировали высокую химическую и температурную стойкость, что обусловлено предварительным отжигом МСЧК. Показано, что композиты опал- $VO_2$  и опал-GaN-ZnS:Mn проявляют свойства, характерные для структурно-совершенных фотонных кристаллов.

**Список научных трудов по теме диссертационного исследования:**

1. Влияние предварительной обработки тетраэтоксисилана на синтез коллоидных частиц аморфного диоксида кремния / **Е.Ю. Трофимова**, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73, №4. – С. 535-539.
2. Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера / **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. // Физика и химия стекла. – 2011. – Т.37, №4. – С. 510-517.
3. Расплавный синтез и структурные свойства нанокомпозитов опал- $V_2O_5$  и опал- $VO_2$  / Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, А.В. Нащекин, А.Н. Смирнов, **Е.Ю. Трофимова**, М.А. Яговкина, А.Б. Певцов, В.Г. Голубев. // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, №2. – С.400 - 405.
4. Двумерная дифракция света на тонких опаловых пленках / А.К. Самусев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, №5. – С. 993-998.
5. Флюоресцентные монодисперсные сферические частицы на основе мезопористого кремнезема и родамина 6Ж / **Е.Ю. Трофимова**, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 54, №6. – С. 1220-1227.
6. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны / И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, А.В. Стовпяга, **Е.Ю. Трофимова**, М.Ю. Еропкин // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, №10. – С. 109-116.
7. Исследование двойникованных опалоподобных структур методом малоугловой рентгеновской дифракции / А.К. Самусев, И.С. Синев, К.Б. Самусев, М.Б. Рыбин, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, А.В. Петухов, Д.В. Белов, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, М.Ф. Лимонов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, №10. – С. 1946-1955.
8. Синтез пленочного трехмерного фотонного кристалла опал-GaN-ZnS:Mn / **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, В.Г. Голубев // Сборник трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» Санкт-Петербург, 28 июня - 1 июля 2010. – СПб.: 2010. – с.145-146.
9. From 2D to 3D Bragg diffraction in Opal-Based Photonic Structures / А. К. Samusev, М. F. Limonov, М. V. Rybin, К. В. Samusev, **Е. Yu. Trofimova**, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev // PECS 9 The ninth International Conference on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures, 26-30 September 2010, Granada, Spain. – P-115.
10. Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера / **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев // Сборник трудов «XI Молодежной научной конференции», С.-Петербург, 9-10 декабря 2010, с. 148-150.

11. Катодолюминесцентные и структурные исследования нанокompозитов опал- $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  и опал- $\text{GaN}$  / И.И. Шишкин, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Ситникова, М.В. Заморянская. // Тезисы докладов "Оптика XXI век" VI международная конференция "Фундаментальные проблемы оптики" "ФПО-2010". 18-22 октября 2010 года, Санкт-Петербург, с. 248-250.
12. Катодолюминесцентные и структурные исследования нанокompозитов опал- $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  и опал- $\text{GaN}$  / И.И. Шишкин, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Ситникова, М.В. Заморянская // Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "Физика.СПб". 27-28 октября 2010 года, Санкт-Петербург. С. 30-31.
13. Two-dimensional optical diffraction from thin opal films / А.К. Samusev, **Е.Yu. Trofimova**, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev // International conference: Days on Diffraction. May 30 – June 3, 2011, Saint Petersburg, Russia. P. 163.
14. Light diffraction from opal-like photonic structures: transition from 2D to 3D regimes / К.В. Samusev, А.К. Samusev, I.S. Sinev, **Е.Yu. Trofimova**, D.A. Kurdyukov // PLASMETA'11 - 1st International Conference on Electrodynamics of complex Materials for Advanced Technologies, September 21-26, 2011, Samarkand, Uzbekistan. P. 56.
15. Optical diffraction from opal-based photonic structures: transition from 2D to 3D regimes / I. S. Sinev, M. V. Rybin, А. К. Samusev, К. В. Samusev, **Е. Y. Trofimova**, D. A. Kurdukov, V. G. Golubev, M. F. Limonov // Proceeding of SPIE. – 2012. – V. 8425. – P. 84250U1-84250U6.
16. Монодисперсные мезопористые сферы кремнезема: синтез, функционализация, применение в биомедицине и получение фотонных кристаллов с иерархической структурой пор / **Е.Ю. Трофимова**, С.А. Яковлев, С.А. Грудинкин, А.В. Медведев, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры», Санкт-Петербург, 23-25 мая 2012 г. – СПб.: Изд-во «Соло». – 2012. – с. 141-145.
17. Исследование фотонных стоп-зон в двойникованных опалах методом малоугловой рентгеновской дифракции / А.К. Самусев, И.С. Синева, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, А.В. Петухов, Д.А. Белов, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, М.Ф. Лимонов // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры», Санкт-Петербург, 23-25 мая 2012 г. – СПб.: Изд-во «Соло». – 2012. – с. 65-68.
18. Дифракция света от опалоподобных фотонных структур / К.Б. Самусев, А.К. Самусев, И.С. Синева, В.Г. Голубев, **Е.Ю. Трофимова**, Д.А. Курдюков. // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры», Санкт-Петербург, 23-25 мая 2012 г. – СПб.: Изд-во «Соло». – 2012. – с. 95-99.
19. Получение коллоидных пленок различной степени структурной упорядоченности из монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  / Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, **Е.Ю. Трофимова**, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры», Санкт-Петербург, 23-25 мая 2012 г. – СПб.: Изд-во «Соло». – 2012. – С. 171-173.
20. Optical generation and detection of hypersound in opal-based ferromagnetic hypersonic crystals / M. Bombeck, A. S. Salasyuk, J. Jäger, D. R. Yakovlev, **Е. Yu. Trofimova**, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, M. Bayer // Abstract book XIV International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter. 8-12 July, 2012.-Ann Arbor, MI USA. P. 153-154.
21. Флюоресцентные биомаркеры на основе монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема и родамина 6Ж / **Е.Ю. Трофимова**, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев // Сборник трудов VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2 - 5 июля 2012. – СПб.: – 2012. – С. 407-408.

### Благодарности

Особую благодарность и признательность я выражаю своему научному руководителю к.х.н. **Дмитрию Александровичу Курдюкову** за ценные советы и настойчивое внимание к работе. Выражаю искреннюю признательность сотрудникам лаборатории Физики аморфных полупроводников (ФТИ им. А. Ф. Иоффе) к.т.н. **Б.Т. Мелеху**, к.ф.-м.н. **С.А. Грудинкину**, к.ф.-м.н. **Н.А. Феоктистову**, к.ф.-м.н. **А. А. Дукину**, к.ф.-м.н. **А.Б. Певцову**, к.ф.-м.н. **А.В. Медведеву**, **И.В. Коркину**, **А.Я. Виноградову**, **С.А. Яковлеву**, **Д.А. Еурову** и лично заведующему лабораторией профессору, д.ф.-м.н. **В.Г. Голубеву** за постоянную помощь в работе и поддержку. Отдельные благодарности сотрудникам ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» к.ф.-м.н. **А.В. Нащекину**, д.ф.-м.н. **А.А. Ситниковой**, **Д.А. Кириленко** и **М.А. Яговкиной** за помощь в исследовании образцов методами малоуглового рентгеновского рассеяния, сканирующей электронной микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией. Также хочу выразить благодарность сотрудникам лаборатории Новых неорганических материалов (зав. лаб. чл.-корр. РАН **В.В. Гусаров**) к.х.н. **Ю.А. Кукушкиной**, к.х.н. **В.В. Соколову** и **А.А. Красилину** за помощь в исследовании образцов методом адсорбционной порометрии, сканирующей электронной микроскопией и обсуждение полученных результатов. Благодарю профессора, д.ф.-м.н. **А.Я. Вуля** (зав. лаб. Физики кластерных структур), к.х.н. **А.Е. Алексенского** и к.ф.-м.н. **Л.В. Шаронову** за помощь в исследовании образцов методом динамического светорассеяния, **И.А. Няшаева** и к.ф.-м.н. **А.В. Анкудинова** за обсуждение результатов атомно-силовой микроскопии.

Отдельная благодарность коллективу лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им. А.Ф. Иоффе (зав. лаб. академик **А.А. Каплянский**), в частности, д. ф.-м.н. **М.Ф. Лимонову**, к.ф.-м.н. **А.А. Щербакову**, к.ф.-м.н. **А.К. Самусеву**, к.ф.-м.н. **К.Б. Самусеву**, к.ф.-м.н. **М.В. Рыбину**, **И.И. Шишкину**, **И.С. Синеву** и **А.С. Саласюку** за проявленный интерес к синтезированным опаловым пленкам и исследование их оптическими и дифракционными методами.

### Цитированная литература

1. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C. T. Kresge [et al.] // Nature. – 1992. – V. 359. – P. 710-712.
2. Reversible Control of Light Reflection of a Colloidal Crystal Film Fabricated from Monodisperse Mesoporous Silica Spheres / Y. Yamada [et al.] // Langmuir. – 2006. – V. 22, N. 6. – P. 2444-2446.
3. Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // Journal of Colloid and Interface Science. – 1968. – V. 26. – P. 62-69.
4. A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals / D. A. Santamaría Razo [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – V. 10, № 7. – P. 1225-1229.
5. Потапов, В. В. Синтез благородного опала в гидротермальном растворе / В. В. Потапов, Д. В. Камашев // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 1. – С. 124.
6. Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles / V.M. Masalov [et al.] // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 275718.
7. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – V. 114, № 27. – P. 10834-10843.
8. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures / D. Zhao [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120, № 24. – P. 6024-6036.
9. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness / P. Jiang [et al.] // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11, № 8. – P. 2132-2140.
10. Wang, W. Advances in Chemical Sensors / W. Wang // Rijeka, Croatia: InTech. – 2012.