



Получено: 2.05.2024 г. | Принято: 14.05.2024 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.5.268.275>

Научная статья

ЛАБОРАТОРНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР. ЧАСТЬ 2

Е.В.Панфилова¹, к.т.н., доц., ORCID: 0000-0001-7944-2765 / panfilova.e.v@bmstu.ru

В.А.Дюбанов¹, асп., ORCID: 0009-0007-8569-3270

А.Р.Ибрагимов¹, асс., ORCID: 0000-0001-9689-1837

Д.Ю.Шрамко¹, асс., ORCID: 0000-0002-0824-6772

Аннотация. Коллоидные фотонно-кристаллические структуры – перспективный материал нанотехнологии. Целью работы являлось создание комплекта масштабируемого оборудования для синтеза монодисперсных коллоидных частиц и получения из них сверхрешеток. Авторы представили описание комплекта, результаты исследования структур и сформулировали рекомендации по конструированию оборудования и реализации технологических процессов.

Ключевые слова: коллоидные фотонно-кристаллические структуры, сверхрешетки, фотоника, нанотехнология

Для цитирования: Е.В. Панфилова, В.А. Дюбанов, А.Р. Ибрагимов, Д.Ю. Шрамко. Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 2. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 5. С. 268–275. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.5.268.275>.

Received: 2.05.2024 | Accepted: 14.05.2024 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.5.268.275>

Original paper

LABORATORY COMPLEX FOR OBTAINING COLLOIDAL PHOTIC-CRYSTAL STRUCTURES. PART 2

E.V.Panfilova¹, Cand. of Sci. (Tech), Docent, ORCID: 0000-0001-7944-2765 / panfilova.e.v@bmstu.ru

V.A.Diubanov¹, Postgraduate, ORCID: 0009-0007-8569-3270

A.R.Ibragimov¹, Assistant, ORCID: 0000-0001-9689-1837

D.Yu.Shramko¹, Assistant, ORCID: 0000-0002-0824-6772

Abstract. Colloidal photonic crystal structures are a promising material for nanoengineering. The goal of the work was to create a set of scalable equipment for the synthesis of monodisperse colloidal particles and the production of superlattices from them. The authors presented a description of the kit, the results of a study of the structures and formulated recommendations for the design of equipment and the implementation of technological processes.

Keywords: colloidal photonic crystal structures, superlattices, photonics, nanoengineering

For citation: E.V. Panfilova, V.A. Diubanov, A.R. Ibragimov, D.Yu. Shramko. Laboratory complex for obtaining colloidal photic-crystal structures. Part 2. NANOINDUSTRY. 2024. Vol. 17. No. 5. PP. 268–275. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.5.268.275>.

¹ Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия / Bauman Moscow State Technical University (National Research university), Moscow, Russia

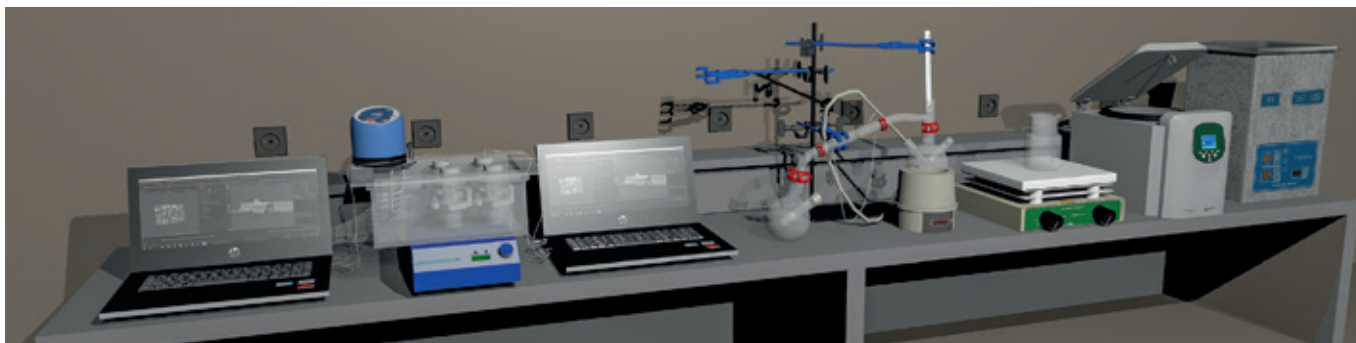


Рис.5. Компоновка стенда для синтеза коллоидного раствора SiO_2

Fig.5. Layout of stand for synthesis of SiO_2 colloidal solution

ОБОРУДОВАНИЕ И ОСНАСТКА

Операция очистки подложек реализуется в ультразвуковой ванне Skymen JP-010T (Скаймен, Китай) последовательно в ацетоне, спирте и деионизированной воде. Основной задачей предварительной обработки коллоидного раствора является повышение его монодисперсности. Она решается посредством разделения раствора на фракции в центрифуге ELMI CM-6MT (Elmi, Латвия), максимальная частота вращения центрифуги составляет 3500 об/мин.

Для получения ЧДК заданного размера были предложены схема синтеза раствора, в которой основным варьируемым фактором является концентрация аммиака, остальные рассмотренные ранее факторы при этом стабилизируются. Соответствующий этой схеме лабораторный стенд включает в себя 4-местную магнитную мешалку для проведения двух параллельных процессов, термостат обеспечивающий поддержание температур в диапазоне +10 ... +150 °C, оснастка для удерживания точного позиционирования колб, цифровые датчики температур, электропроводности и водородного показателя pH, позволяющие анализировать все стадии процесса формирования частиц. На рис.5 представлен макет лабораторного стенда, на рис.6 – собранный стенд.

Самосборка коллоидных кристаллов в лабораторном комплексе реализуется на центрифуге ELMI CM-6MT, а также двух оригинальных установках.

Установка вертикального вытягивания из коллоидного раствора была разработана для реализации одноименного метода получения коллоидных слоев (рис.3а). Она представляет собой собранный из трех частей корпус. Нижняя часть содержит массивную платформу, установленную на дисковые резиновые виброопоры. Центральная часть конструкции является

EQUIPMENT AND TOOLING

The operation of substrate cleaning is implemented in an ultrasonic bath Skymen JP-010T (Skymen, China) in acetone, alcohol and deionised water sequentially. The main task of pretreatment of colloidal solution is to increase its monodispersity. It is solved by separating the solution into fractions in centrifuge ELMI CM-6MT (Elmi, Latvia), the maximum centrifuge speed is 3500 rpm.

In order to obtain SDPs of a given size, a solution synthesis scheme was proposed, in which the main variable factor is the concentration of ammonia, while the other factors considered earlier are stabilised. The laboratory bench corresponding to this scheme includes a 4-place magnetic stirrer for carrying out two parallel processes, a thermostat providing maintenance of temperatures in the range of +10...+150 °C, equipment for keeping accurate positioning of flasks, digital sensors of temperature, electrical conductivity and hydrogen indicator pH, allowing to analyze all stages of the process of particle formation.

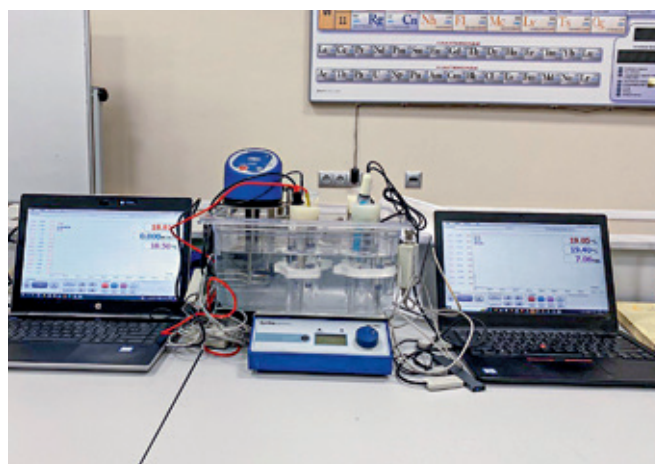


Рис.6. Фотография стенда для синтеза коллоидного раствора SiO_2

Fig.6. Realization of stand for synthesis of SiO_2 colloidal solution

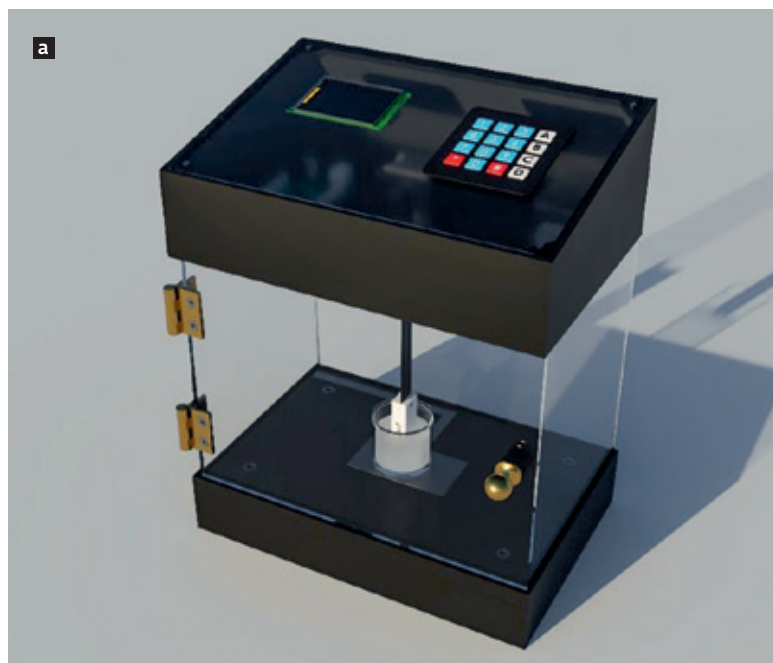


Рис.7. Макет (а) и фотография (б) установки вертикального вытягивания из коллоидного раствора
Fig.7. Layout (a) and realization (b) of dip coating installation

рабочей камерой, стенки которой выполнены из прозрачного органического стекла толщиной 3 мм, что позволяет как следить за процессом вытягивания и получаемым результатом, так и защищать от внешних воздействий (например, воздушных потоков). В рабочей камере устанавливается емкость с коллоидным раствором, в которую специальным механизмом погружается подложка. Сам погружной механизм находится в верхней части установки, где располагается также вся система управления. Механизм представляет собой шаговый двигатель с углом поворота $0,9^\circ$, подключенный к системе управления через специализированный драйвер, который делит каждый шаг на 256 микрошагов, обеспечивая минимальное линейное перемещение за один шаг. К выходному валу шагового двигателя крепится нерастяжимая лента, ограничивающая вращение подложки, закрепленной в подложкодержателе вокруг своей оси. Подложкодержатель в свою очередь может за счет специального поворотного механизма изменять наклон подложки относительно оси вытягивания. Управление всей системой происходит с помощью микроконтроллера Arduino Mega, ввод значений скорости и направления вытягивания, длины подложки осуществляется с выведенной на верхнюю часть корпуса клавиатуры и LCD дисплея. Весь механизм позволяет осуществлять

allowing to analyse all stages of the process of particle formation. Fig.5 shows the mock-up of the laboratory bench, Fig.6 shows the assembled bench.

Self-assembly of colloidal crystals in the laboratory complex is realised on the centrifuge ELMi CM-6MT as well as two original installations.

The vertical drawing unit from colloidal solution was developed for the eponymous method of colloidal layers production (Fig.3a). It represents a three-part assembled body. The lower part contains a massive platform mounted on disc rubber vibration supports. The central part of the structure is a working chamber, the walls of which are made of transparent organic glass 3 mm thick, which allows both to monitor the drawing process and the result obtained, and to protect from external influences (e.g., air flows). A container with colloidal solution is installed in the working chamber, into which the substrate is immersed by a special mechanism. The immersion mechanism itself is located in the upper part of the unit, where the entire control system is also located. The mechanism is a 0.9° stepper motor connected to the control system via a special driver that divides each step into 256 microsteps, ensuring minimum linear movement per step. A non-stretchable belt is attached to the output shaft of the stepper motor, which limits the rotation of the substrate fixed in the substrate holder around its axis. The substrate holder in its turn can change substrate inclination

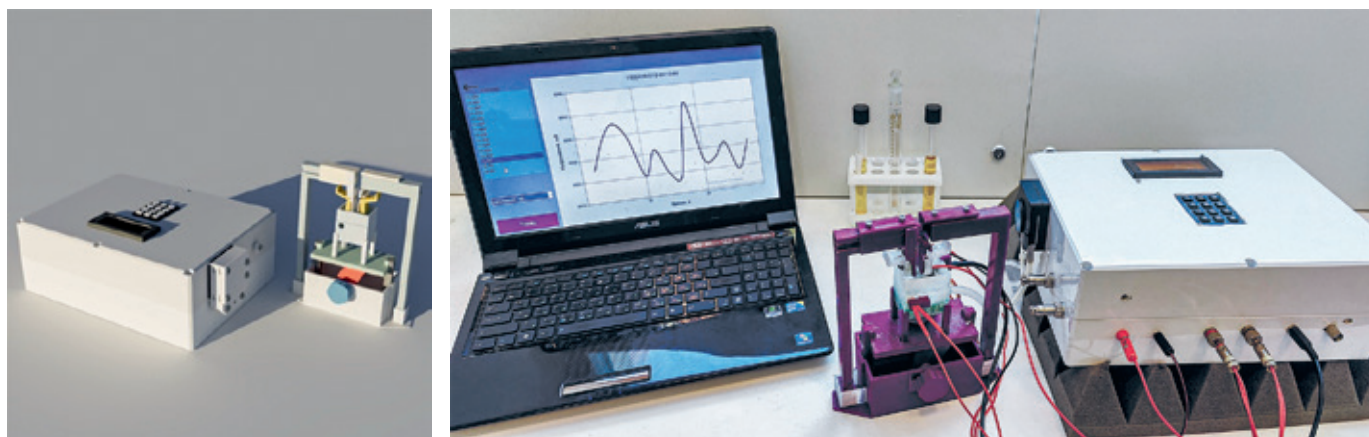


Рис.8. Макет (слева) и фотография (справа) универсальной установки
Fig.8. Layout (left) and realization (right) of multifunctional unit

плавное перемещение со скоростями в диапазоне от 0,01 мм/мин до 10 мм/мин.

Универсальная установка получения коллоидных структур (рис.8) была разработана для реализации методов электрофореза (рис.3b), вертикального осаждения (рис.3c) и метода Ленгмюра Блоджетт (рис.3d). Два последних способа могут быть реализованы в условиях поддержки их электрофорезом, что обеспечивает описанное выше комплексное воздействие на процесс самосборки с автоматической регулировкой прикладываемой разности потенциалов и возможностью подачи импульсного напряжения с величиной от 1 до 20 В. В установке обеспечено поддержание температуры раствора при проведении процесса в диапазоне от 12 до 55 °С. Скорость откачки раствора регулируется в диапазоне от 0,2 до 12,2 мл/мин. Реализован контроль водородного показателя раствора.

Для управления установкой используется программа, разработанная для ПК на ОС Windows с дружелюбным интерфейсом (рис.9). Подключение к установке осуществляется с использованием Bluetooth. Пользовательский интерфейс на ПК позволяет производить:

- авторизацию пользователей с контролем уровня доступа;
- настройку внутренних параметров установки;
- контроль ошибок;
- просмотр графиков параметров по проведенным процессам с разделением по идентификаторам пользователей;
- контроль pH-раствора;
- плавную регулировку напряжения, скорости откачки и температуры;
- контроль параметров процесса на экране в режиме реального времени.

relative to the pulling axis by means of a special rotary mechanism. The whole mechanism is controlled by the Arduino Mega microcontroller, values of speed and direction of pulling, length of the substrate are entered from the keyboard and LCD display on the upper part of the case. The whole mechanism allows smooth movement at speeds ranging from 0.01 mm/min to 10 mm/min.

The universal setup for obtaining colloidal structures (Fig.8) was developed to support the electrophoresis (Fig.3b), vertical deposition (Fig.3c) and Langmuir Blodgett (Fig.3d) methods. The last two methods can be realised under conditions of their support by electrophoresis, which provides the above described complex effect on the self-assembly process with automatic regulation of the applied potential difference and the possibility of applying a pulse voltage with a value from 1 to 20 V. In the installation is provided maintenance of the solution temperature during the process in the range from 12 to 55 °C. The solution pumping rate is adjustable in the range from 0.2 to 12.2 ml/min.

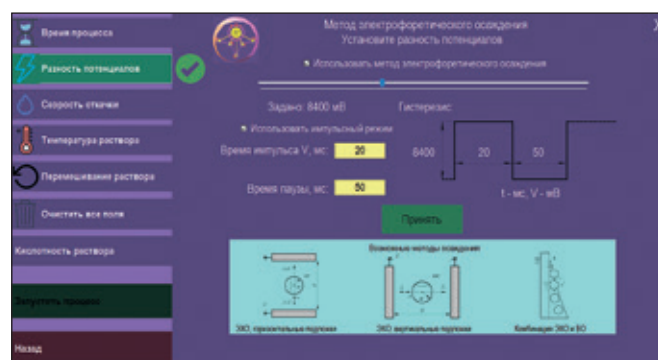


Рис.9. Окно программы управления универсальной установкой
Fig.9. Window of the universal installation control program



Термообработка структур из полистирола реализуется в вакуумном сушильном шкафу УТ-4630V (ULAB, Россия). Процесс подгонки размеров и плотности упаковки микросфер осуществляется в установке плазмохимического травления Sirius T2 Trion (RIE) (Trion Technology, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенная схема синтеза ЧДК позволяет получать микросферы диаметром от 161 до 271 нм со среднеквадратическим отклонением размеров частиц от 12 до 3% соответственно. Варьирование размером получаемых частиц осуществляется за счет изменения состава реакционной смеси и длительности процесса. На рис.10 показана зависимость размера формируемых ЧДК от количества аммиака в смеси.

Спектрофотометрическое исследование, АСМ и СЭМ-контроль демонстрируют фотонно-кристаллическую природу образцов. На рис.10 представлены СЭМ-изображения коллоидных пленок после их получения, термообработки и плазменного травления. Отчетливо видно образование "мостиков" при упрочнении пленки и трансформацию структуры в неплотно упакованный кристалл при ее плазменной обработке. На рис.13 представлены спектры отражения пленок, полученных методами центрифугирования и вертикального осаждения.

Контроль параметров раствора в совокупности с параметрами процесса позволяет сформировать упорядоченные коллоидные фотонно-кристаллические пленки с контролируемым количеством слоев (рис.12), в том числе монослой.

При визуальном контроле формируемых структур обнаруживается выраженная опалесценция, что подтверждает соответствие их структуры фотонно-кристаллической сверхрешетке.

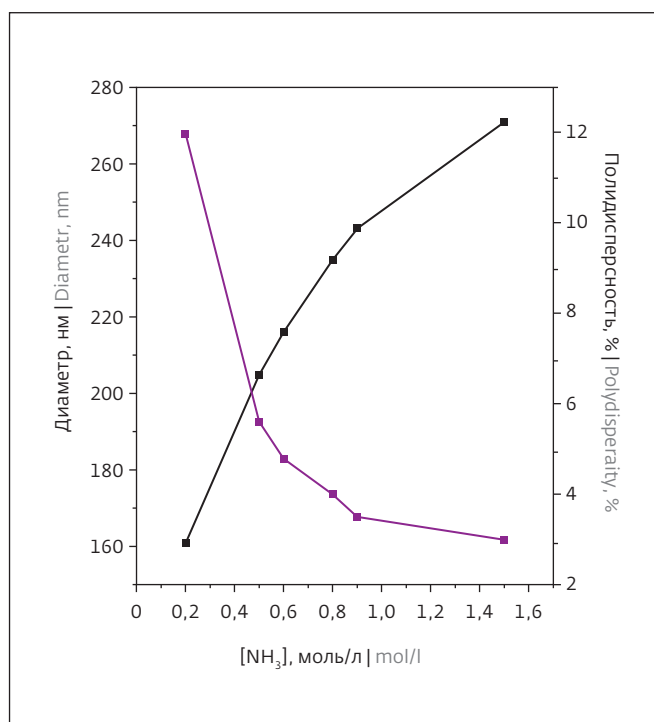


Рис.10. Зависимость диаметров полученных ЧДК и их полидисперсности (Polydispersity) от концентраций аммиака Fig.10. Dependence of diameters and polydispersity of obtained silicon dioxide particles

Control of the hydrogen index of the solution is developed.

To control the unit, a software developed for Windows PC with a user-friendly interface is used (Fig.9). Connection to the unit is made using Bluetooth technology. The user interface on the PC allows to perform:

- user authorisation with control of access levels;
- setting of internal parameters of the unit;
- error control;

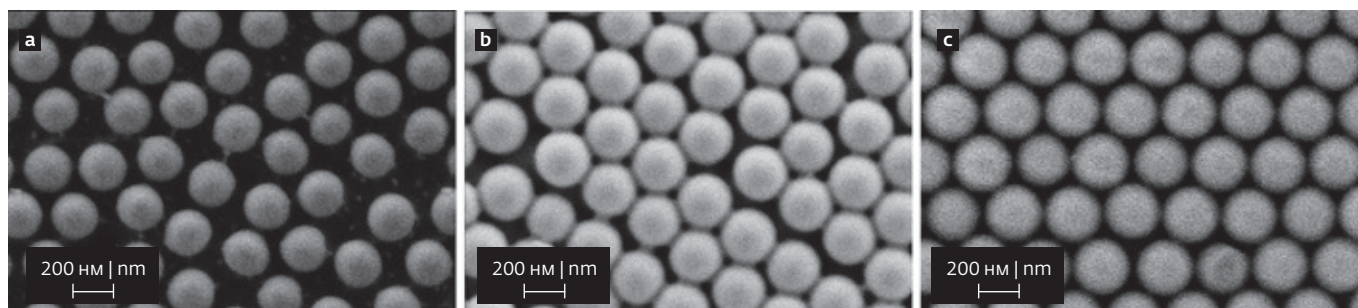


Рис.11. СЭМ-изображение фотонно-кристаллической пленки, сформированной методом вертикального вытягивания из 5% коллоидного раствора с диаметром частиц SiO₂ 300 нм после осаждения (a), после термообработки при 75 °C в течение 5 мин (b), после травления в смеси Ar и O₂ в течение 30 с при мощности источника 65 Вт (c)

Fig.11. SEM image of photonic crystal film formed by dip coating method using 5% colloidal solution with SiO₂ particle diameter of 300 nm after deposition (a), after heat treatment at 75 °C for 5 min (b), after etching in Ar and O₂ mixture for 30 s at 65 W source power (c)

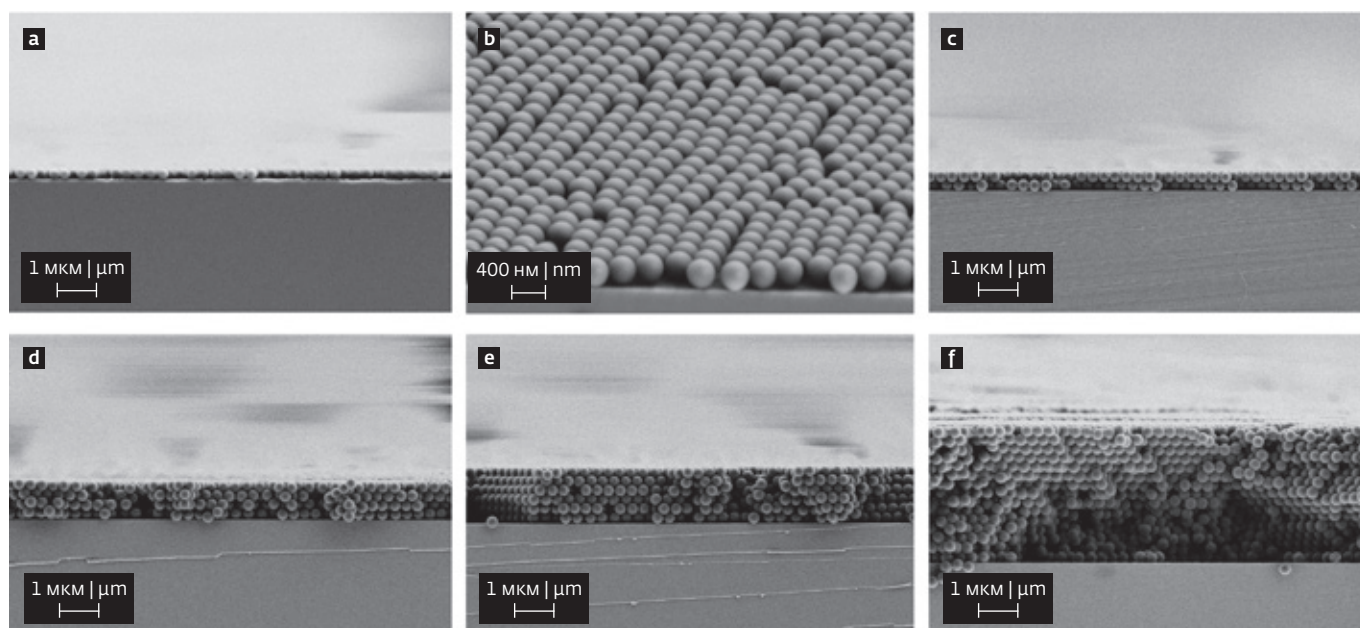


Рис.12. СЭМ-изображения фотонно-кристаллических пленок, отображающие зависимость количества слоев от скорости вытягивания, а – 0,5 мм/мин, б – 0,5 мм/мин, с – 0,4 мм/мин, д – 0,35 мм/мин, е – 0,3 мм/мин, ф – 0,1 мм/мин

Fig.12. SEM images of photonic crystal films showing the dependence of the number of layers on the pulling speed, а – 0.5 mm/min, б – 0.5 mm/min, с – 0.4 mm/min, д – 0.35 mm/min, е – 0.3 mm/min, ф – 0.1 mm/min

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур, во-первых, позволяет изготавливать качественные образцы с воспроизводимыми свойствами, во-вторых, обеспечивает возможность проведения исследования процесса формирования наноструктур на современном и методически грамотном уровне, в-третьих, является источником материалов для совершенствования методической и метрологической баз исследований, в-четвертых, используется в образовательном процессе для отработки и закрепления практических навыков и компетенций в области нанотехнологии и технологии наноматериалов.

Проработка теоретической, аппаратной и программной базы при разработке комплекса может послужить основой при проектировании реального производства с учетом основных аспектов и ключевых влияющих факторов. Каждая часть комплекса может быть промасштабирована с целью обеспечения требуемой производительности выпуска изделий на основе коллоидных фотонно-кристаллических пленок.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте

- viewing of parameter graphs for the performed processes with division by user identifiers;
- control of solution pH;
- smooth regulation of voltage, pumping speed and temperature;
- control of process parameters on the screen in real time mode.

Heat treatment of polystyrene structures is implemented in a UT-4630V vacuum drying cabinet (ULAB, Russia). The process of adjusting the size and packing density of microspheres is carried out in the Sirius T2 Trion plasma chemical etching unit (RIE) (Trion Technology, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

The proposed scheme of SDP synthesis allows to obtain microspheres with diameters from 161 to 271 nm with a standard deviation of particle sizes from 12 to 3%, respectively. Varying the size of the obtained particles is carried out by changing composition of the reaction mixture and duration of the process. Fig.10 shows the dependence of the size of formed SDPs on the amount of ammonia in the mixture.

Spectrophotometric study, AFM and SEM control demonstrate the photonic-crystalline nature of the samples. Fig.10 shows SEM images of colloidal films after their preparation, heat treatment and plasma etching. The formation of "bridges" during film



журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Панфилова Е.В.** Перспективные методы формирования планарных наноструктур // Наноинженерия. Машиностроение. 2014. № 8. С. 29–33.
2. **Chen G., Hong W.** Mechanochromism of structural colored materials / *Advanced Optical Materials*. 2020. Vol. 8. No. 19. P. 2000984.
3. **Ding T. et al.** Revealing invisible photonic inscriptions: images from strain // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7. No. 24. PP. 13497–13502.
4. **Inan H. et al.** Photonic crystals: emerging biosensors and their promise for point-of-care applications // *Chemical Society Reviews*. 2017. Vol. 46. No. 2. PP. 366–388.
5. **Hongbo X. et al.** H₂O- and ethanol concentration-responsive polymer/gel inverse opal photonic crystal // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 605. PP. 803–812.
6. **Kocak G., Tuncer C., Bütün V.** pH-Responsive polymers // *Polymer Chemistry*. 2017. Vol. 8. No. 1. PP. 144–176.
7. **He G., Manthiram A.** Nanostructured Li₂MnSiO₄/C cathodes with hierarchical macro/mesoporosity for lithium ion batteries / *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. No. 33. PP. 5277–5283.
8. **Hines L. et al.** Soft actuators for small scale robotics // *Advanced materials*. 2017. Vol. 29. No. 13. P. 1603483.
9. **Wang Y. et al.** Chameleon-inspired structural-color actuators // *Matter*. 2019. Vol. 1. No. 3. PP. 626–638.
10. **Joshi G.K. et al.** Ultrasensitive photoreversible molecular sensors of azobenzene-functionalized plasmonic nanoantennas // *Nano Letters*. 2014. Vol. 14. No. 2. PP. 532–540.
11. **Ming T. et al.** Resonance Coupling Based Plasmonic Switches // *Small*. 2010. Vol. 6. No. 22. PP. 2514–2519.
12. **Franklin D. et al.** Polarization-independent actively tunable colour generation on imprinted plasmonic surfaces / *Nature communications*. 2015. Vol. 6. No. 1. P. 7337.
13. **Shao L., Zhuo X., Wang J.** Advanced plasmonic materials for dynamic color display // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. No. 16. P. 1704338.

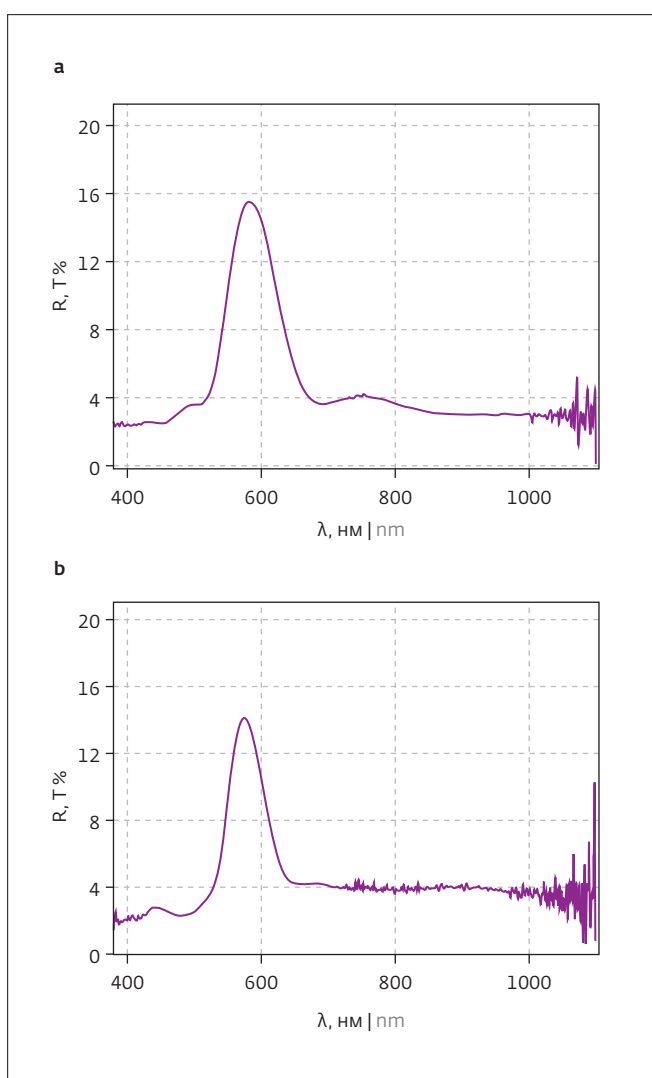


Рис.13. Результаты измерения спектральных характеристик отражения коллоидных пленок, полученных методом вертикального осаждения (а) и центрифугирования (б)
Fig.13. Results of the reflection spectrum of samples that were deposited by vertical deposition (a) and centrifugation (b)

hardening and transformation of the structure into a loosely packed crystal during its plasma treatment can be clearly seen. Fig.13 shows the reflection spectra of films obtained by centrifugation and vertical deposition methods.

Control of solution parameters in combination with process parameters allows to form ordered colloidal photonic-crystalline films with controlled number of layers (Fig.12), including monolayer.

Visual inspection of the formed structures reveals pronounced opalescence, which confirms that their structure corresponds to the photonic-crystal superlattice.



14. **Puzzo D.P. et al.** Electroactive inverse opal: a single material for all colors // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 121. No. 5. PP. 961–965.
15. **Walish J.J. et al.** Bioinspired electrochemically tunable block copolymer full color pixels // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21. No. 30. PP. 3078–3081.
16. **Nonappa.** Precision nanoengineering for functional self-assemblies across length scales // *Chemical Communications*. 2023. Vol. 59. No. 93. PP. 13800–13819.
17. **Панфилова Е.В., Хань Н.Т.Х., Дюбанов В.А.** Разработка процесса получения коллоидного монослоя полистирола для технологии микросферной литографии // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2020. No. 10 (106). P. 8.
18. **Narayanan S. et al.** Thin photonic crystal templates for enhancing the SERS signal: a case study using very low concentrations of dye molecules // *Physica Scripta*. 2024. Vol. 99. No. 3. P. 035512.
19. **Snapp P. et al.** Colloidal photonic crystal strain sensor integrated with deformable graphene phototransducer // *Advanced Functional Materials*. 2019. Vol. 29. No. 33. P. 1902216.
20. **Беседина К.Н.** Разработка методов управляемого формирования и исследование тонкоплёночных опаловых наноструктур: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2014.
21. **Ko Y.G., Shin D.H.** Effects of liquid bridge between colloidal spheres and evaporation temperature on fabrication of colloidal multilayers // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111. No. 7. PP. 1545–1551.

CONCLUSIONS

The laboratory complex for production of colloidal photonic-crystalline structures, firstly, makes it possible to produce high-quality samples with reproducible properties, secondly, it provides an opportunity to carry out research into the process of nanostructure formation at a modern and methodologically competent level, thirdly, it is a source of materials for improving the methodological and metrological bases of research, fourthly, it is used in the educational process to develop and consolidate practical skills and competences in the field of nanostructures, fourthly, it is used in the educational process to develop and consolidate practical skills and competences in the field of nanostructures.

The elaboration of theoretical, hardware and software base in the development of the complex can serve as a basis for the design of real production taking into account the main aspects and key influencing factors. Each part of the complex can be scaled up to ensure the required productivity of production of products based on colloidal photonic-crystalline films.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ЛАБОРАТОРИЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУР

кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана



Патент на полезную модель No 215362, Патент на изобретение No 2804882
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ No 2022684045



- ◆ Синтез сферических коллоидных частиц диоксида кремния
- ◆ Изготовление образцов коллоидных фотонно-кристаллических плёнок с заданными плотностью упаковки и толщиной
- ◆ Изготовление растворов и образцов плёнок фиброина шёлка
- ◆ Моделирование процессов управляемой самоорганизации
- ◆ Разработка экспериментальных стендов и оснастки
- ◆ Микроскопические и спектрофотометрические исследования

panfilova.e.v@bmsu.ru

@NanoSelf_bot