

Экспериментальное исследование изменения морфологии и свойств тонкопленочных фотонно-кристаллических коллоидных матриц при термообработке

© И.О. Азарнин, Е.В. Панфилова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

Представлены результаты исследования процесса термической обработки коллоидных фотонно-кристаллических структур, осуществляемой в процессе реализации технологии получения периодических нано- и микроструктур по принципу «снизу вверх». Рассмотрено поведение при нагреве основных материалов — диоксида кремния и полистирола, используемых в процессах получения самоорганизующихся коллоидных матриц. Исследовано влияние температуры и длительности нагрева на морфологию и оптические свойства структур. Показано, что наиболее адаптивным материалом является полистирол, при его нагреве до температуры 80 °С повышается стойкость структуры к механическим воздействиям с сохранением фотонной запрещенной зоны. Результаты работы могут быть использованы в коллоидной литографии, технологии изготовления функциональных элементов на основе прямых и инверсных фотонно-кристаллических коллоидных матриц, а также композитных структур.

Ключевые слова: коллоидная пленка, фотонная запрещенная зона, фотонный кристалл, полистирол, кремнезем, термообработка

Введение. Развитие современной электронной техники определяют методы, которые помогают создавать устройства и структуры на основе нанотехнологических решений. Одним из физических процессов, позволяющих получать сложные микро- и наноразмерные структуры по принципу «снизу вверх», является самоорганизация частиц из коллоидного раствора [1, 2], в котором в дисперсной среде содержатся сферические частицы диаметром от 10 нм до 1 мкм [2]. Получаемые таким образом упорядоченные матрицы частиц имеют структуру фотонного кристалла, поэтому их планарные слои называются фотонно-кристаллическими пленками. В результате воздействия светового потока на структуру фотонного кристалла образуется определяемая геометрией матрицы фотонная запрещенная зона (ФЗЗ), аналогичная запрещенной зоне в полупроводниках [1], поэтому спектральные характеристики удобно использовать для контроля структуры получаемых пленок.

Первое упоминание о фотонных кристаллах относят к концу XIX века, однако активные исследования в области их практического применения начались после издания научных работ Эли Яблоновича [3] и Саджива Джона [4] в конце XX века. В настоящее время можно

выделить две основные группы материалов фотонно-кристаллических коллоидных пленок: органические — полистирол [3] и полиметилметакрилат [5], неорганические — кремнезем (SiO_2) [3, 4], глинозем (Al_2O_3) [6] и ряд других материалов [7, 8].

Органические пленки по большей части представлены полимерами. Их основными свойствами являются низкие температуры плавления и стеклования (до $200\text{ }^\circ\text{C}$), низкие химическая устойчивость и физическая прочность, высокие показатели пика запрещенной зоны, сложное химическое взаимодействие частиц с раствором и между собой.

В свою очередь, неорганические пленки характеризуются противоположными свойствами, к которым относятся высокая температура плавления (от $500\text{ }^\circ\text{C}$), высокая химическая устойчивость и физическая прочность, средние показатели высоты пика запрещенной зоны, отсутствие взаимодействия частиц как с подложкой, так и между собой.

Органические пленки более адаптивны, они поддаются большему вариативу способов постобработки по причине меньшей стойкости. Поэтому именно их удобно использовать в качестве структурообразующих матриц, которые впоследствии, если необходимо, могут быть удалены в процессе формирования нанопериодических функциональных структур. На практике чаще всего используется полистирол (полистирольный латекс).

Типовой технологический процесс получения функциональных пленочных структур на основе коллоидных матриц включает операции формирования матрицы, ее упрочнения, корректировки формы и размера пустот для получения заданных свойств, внедрения в матрицу функционального материала, удаления матрицы. В настоящее время активно разрабатываются разные методы воздействия (постобработки) на коллоидные матрицы: центрифугирования для удаления поверхностных дефектов [9], термообработки для упрочнения либо удаления частиц [10] и плазменного травления частиц для изменения плотности упаковки или удаления частиц [11]. Термообработка — наиболее технологичный метод среди перечисленных, авторы ряда публикаций используют ее в своих разработках при изготовлении специальных масок для коллоидной литографии и коллоидных композиций (например, для термовыключателей), а также для синтеза сверхчастиц (коллоидосомы) и анизотропных частиц [12–15]. Однако комплексные исследования термообработки коллоидных матриц еще не проводились, в публикациях [3, 10] упоминаются лишь отдельные значения параметров процесса.

Цель данной работы — теоретически обосновать и экспериментально уточнить зависимость морфологии формируемых структур от температуры и продолжительности термообработки.

Методы и материалы. Термообработка будет рассматриваться как средство удаления остатков дисперсной среды коллоидного раствора, повышения прочности структуры за счет образования дополнительных связей между частицами и расплавления органических материалов с целью корректировки структуры и/или удаления матрицы.

Следовательно, необходимо обсудить два способа температурного воздействия:

– выдержка материала коллоидных частиц при температуре как близкой к температуре стеклования (для органических пленок) [7, 11, 12, 16, 17], так и при высокой температуре (для неорганических пленок) [12, 17–19];

– упрочняющая термообработка при невысокой температуре, протекающая без существенного изменения структуры.

При термообработке органических [16] и неорганических материалов [19] поведение частиц будет различным, схематичные изображения изменений морфологии коллоидных пленок из них во время этого процесса представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

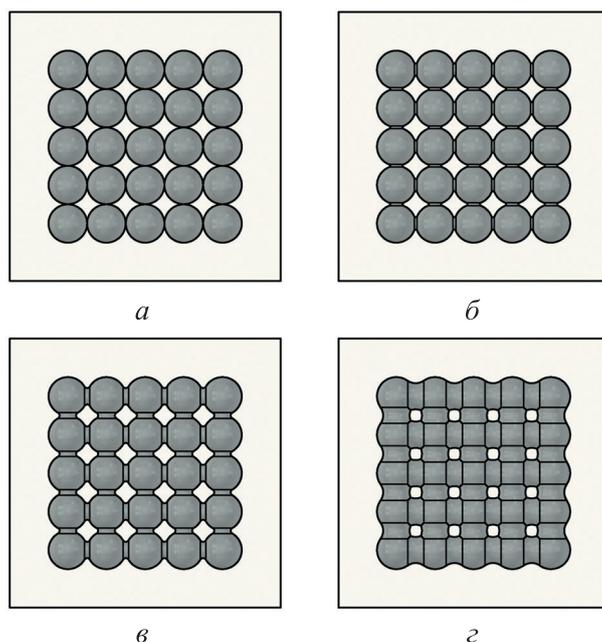


Рис. 1. Схематичное изображение изменения морфологии органической коллоидной пленки в процессе термообработки:

a — структура без обработки; *б* — структура, нагретая до температуры, меньшей температуры стеклования; *в* — структура, нагретая до температуры стеклования; *г* — структура, нагретая выше температуры стеклования

Для оценки влияния температуры на состояние органического материала можно использовать зависимость вязкости полимера η от температуры T [20]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где η_0 — предэкспоненциальный коэффициент; E_a — энергия активации сегментной подвижности; R — универсальная газовая постоянная.

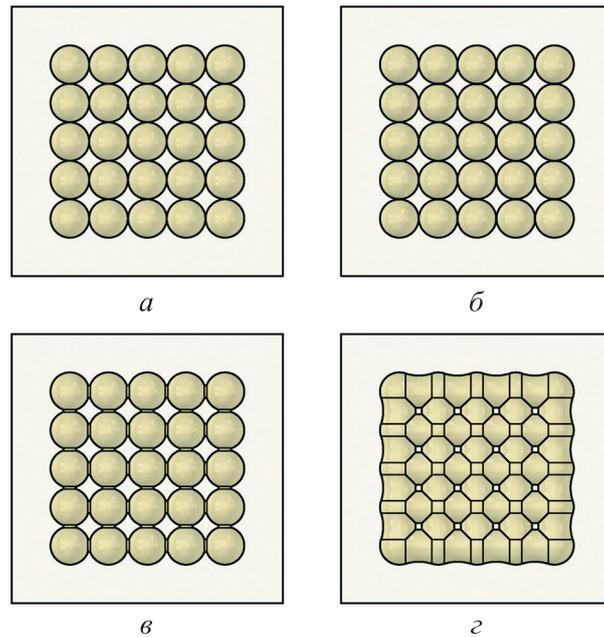


Рис. 2. Схематичное изображение изменения морфологии неорганической коллоидной пленки в процессе термообработки:
a — структура без обработки; *б* — структура, нагретая до температуры, меньшей температуры плавления; *в* — структура, нагретая до температуры начала плавления; *г* — структура, нагретая выше температуры плавления

Чем меньше вязкость материала частиц, тем быстрее осуществляется их деформация. Основным механизмом происходящего при этом разрушения структуры является коалесценция — слияние соприкасающихся частиц. Ее скорость можно описать с помощью модели слияния двух сфер под действием поверхностного натяжения γ . Характерное время слияния τ_c двух полистирольных частиц радиусом r определяется выражением

$$\tau_c \sim \frac{\eta(T)r}{\gamma}. \quad (2)$$

При повышении температуры и снижении вязкости характерное время коалесценции уменьшается, что ускоряет разрушение начальной структуры.

Называемая степенью коалесценции ϕ_c доля коалесцированных участков меняется со временем t по экспоненциальному закону:

$$\phi_c(T, t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c(T)}\right). \quad (3)$$

При этом уменьшается объем пустот между частицами, происходит уплотнение структуры — увеличивается эффективная плотность пленки $\rho_{\text{эфф}}$ и уменьшается ее толщина d :

$$\rho_{\text{эфф}}(T) = \rho_{\text{нач}}(1 + k\phi_c(T)), \quad (4)$$

$$d(T) = d_0(1 + k\phi_c(T)), \quad (5)$$

где $\rho_{\text{нач}}$ — плотность пленки до нагрева; d_0 — толщина пленки до нагрева; k — эмпирический коэффициент, отражающий степень уплотнения структуры.

Таким образом, образующие матрицу микросферы органических полимеров (см. рис. 1, а) при приближении к температуре стеклования начинают коалесцировать, образуя «мостики» (см. рис. 1, б) между частицами [13, 17, 18], которые, разрастаясь, уменьшают размер межсферических пустот (см. рис. 1, в). При достижении сферами температуры стеклования [12] происходит их размягчение за счет увеличения подвижности полимерных цепей. В таких условиях структура фотонного кристалла нарушается и становится аморфной (см. рис. 1, г).

В отличие от легкоплавких полимеров, в частности полистирола, неорганические оксиды достаточно сложно поддаются температурной обработке [12, 19]. Однако механизм изменения структуры исходной матрицы (см. рис. 2, а) похож: образуются «мостики» (см. рис. 2, б), которые растут со временем (см. рис. 2, в). На последнем этапе при достижении температуры плавления происходит полное расплавление пленки и образование монолитной некристаллической структуры (см. рис. 2, г).

Процесс термической обработки оказывает разноплановое влияние на структуру коллоидных пленок. С одной стороны, тепловое воздействие приводит к изменению морфологии структуры за счет расширения или деформации отдельных частиц и изменения межчастичных расстояний, с другой — температура влияет на оптические свойства материала через изменение показателя преломления вследствие термооптического эффекта. Эти два механизма — тепловое расширение и температурная зависимость преломления — взаимосвязаны, и они должны рассматриваться совместно для построения

адекватной физической модели. Поэтому для корректного описания поведения фотонных кристаллов при нагреве необходимо учитывать не только физические деформации структуры, но и тонкие изменения в электронной структуре материалов, которые влияют на их оптический отклик. Это особенно критично для полистирольных пленок, где температура стеклования близка к диапазону их рабочих температур, что может привести к существенным морфологическим изменениям. В случае кремнезема подобные эффекты выражены слабее, но их также требуется учитывать.

При нагреве материал расширяется, его плотность и оптический путь света в материале ΔL изменяются. Тепловое (термомеханическое) расширение для малых изменениях температуры ΔT описывается следующим выражением:

$$L(T) = L_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (6)$$

где $L(T)$ и L_0 — оптический путь света до и после термообработки; α — коэффициент теплового расширения, для полистирола $\alpha_{ps} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, для кремнезема $\alpha_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Прямое влияние температуры на электронные уровни изменяет характер взаимодействия материала со светом. Это явление называется термооптическим эффектом, и его можно описать выражением

$$n(T) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T, \quad (7)$$

где $\frac{dn}{dT}$ — термооптический коэффициент.

На практике для определения эффективного коэффициента преломления пользуются эквивалентной зависимостью, учитывающей оба механизма его изменения:

$$n_{\text{эфф}}(T) \approx n_0 + \left(\frac{dn}{dT} - n_0\alpha \right) \Delta T. \quad (8)$$

Кремнезем SiO_2 обладает положительным термооптическим коэффициентом ($\frac{dn}{dT} \approx 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре), что означает увеличение показателя преломления с повышением температуры:

$$n_{\text{эфф}}(T) \approx 1,46 + 1,20 \cdot 10^{-5} \Delta T. \quad (9)$$

Однако вклад теплового расширения в изменение показателя преломления составляет менее 2 %; основное влияние оказывает температурная зависимость экситонной запрещенной зоны материала [21].

Полистирол имеет отрицательный термооптический коэффициент $\left(\frac{dn}{dT} \approx -1,05 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}\right)$, и его структура более чувствительна к изменению температуры. Эффективный показатель преломления полистирола определяется выражением

$$n_{\text{эфф}}(T) \approx 1,58 - 2,16 \cdot 10^{-4} \Delta T. \quad (10)$$

На основе анализа тепловых эффектов в коллоидных структурах была сформулирована обобщенная модель, позволяющая предсказывать изменение спектральных характеристик фотонных кристаллов в зависимости от температуры. Она учитывает вклад термического расширения частиц, термооптических изменений в материале и деформационных процессов при переходе через температуру стеклования. Итоговое уравнение представляет собой скорректированное условие Брэгга — Вульфа, которое можно применять для расчета длины волны, соответствующей максимуму отражения в области ФЗЗ в термообработанных коллоидных пленках:

$$\lambda(T) \approx \lambda_0 \left[1 + \left(\alpha + \frac{1}{n_0} \left(\frac{dn}{dT} - n_0 \alpha \right) \right) \right].$$

Таким образом, можно предположить, что при нагреве в результате температурного расширения и соответствующего увеличения межплоскостного расстояния пик ФЗЗ будет сдвигаться вправо. Однако при приближении к температуре стеклования в результате температурных деформаций и соответствующего уменьшения межплоскостного расстояния будет наблюдаться обратная картина — сдвиг пика влево.

Экспериментальное исследование и обсуждение результатов.

В эксперименте использовались пленки более адаптивного материала — полистирола. Образцы коллоидных пленок полистирола из частиц диаметром 270 нм с группой COOH двойного электрического слоя были получены методом spin-coating [22] при ступенчатом режиме формирования и обработаны при температуре 65...110 °С и времени выдержки 5...15 мин.

Метод spin-coating реализовывался на центрифуге ELM1 CM-6M со специальной оснасткой, для очистки подложек использовалась ультразвуковая ванна «Водолей» на 1,3 л. Термообработка образцов проводилась как в типовом нагревательном шкафу, так и на установке нагрева, разработанной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана (рис. 3) со скоростью нагрева 2 град/мин,



Рис. 3. Вакуумная установка для термической обработки образцов

дискретностью установки температуры $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и точностью поддержания температуры полезного пространства в исследуемом диапазоне $\pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы загружались в охлажденную до нормальной температуры печь. Поскольку в каждом цикле термообработки в камеру помещался один образец квадратной формы со стороной размером не более 10 мм , можно считать температуру однородной по его поверхности. Спектры отражения были получены на спектрофотометре Izovac Epsilon Vis-NIR с допускаемой абсолютной погрешностью шкалы длин волн в пределах $\pm 2\text{ нм}$, микроскопические изображения — на сканирующем электронном

микроскопе (СЭМ) ZEISS Crossbeam 550.

Изначально в качестве подложек использовался кремний, но было обнаружено, что при повышенной температуре на нем образуется оксидный слой [4], который взаимодействует с частицами полистирола. Причем из-за оксидного слоя на поверхности подложек появляются цвета побежалости, затрудняющие визуальный контроль образцов, поэтому в последующих экспериментах предпочтение было отдано ситаллу в качестве подложки.

В ходе экспериментов анализировались спектральные характеристики ФЗЗ до и после термообработки. Наиболее интересные и удачные образцы (рис. 4) после термообработки исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

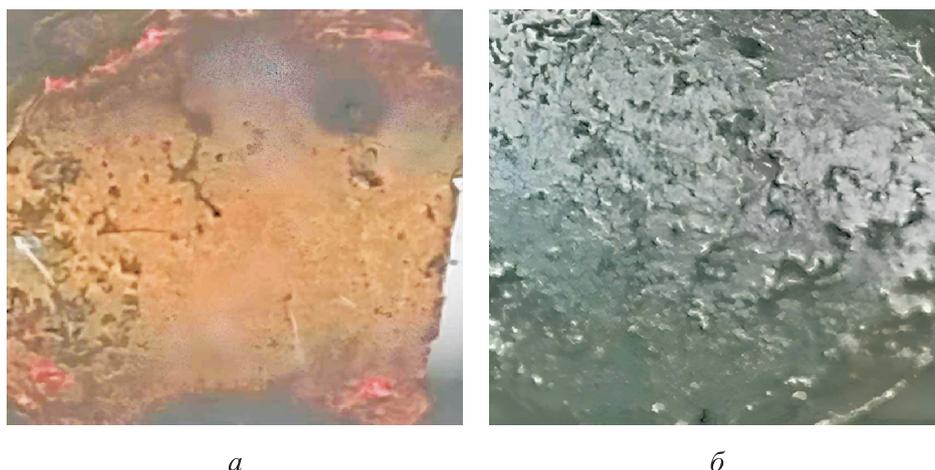


Рис. 4. Образцы обработанных коллоидных пленок полистирола при температуре ниже (а) и выше (б) температуры стеклования

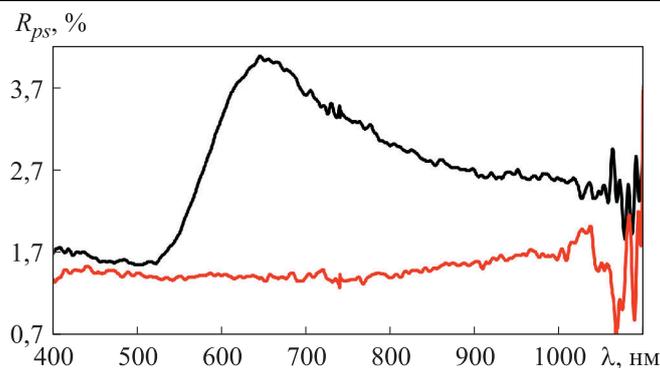


Рис. 5. Оптические свойства образца коллоидной пленки полистирола на ситалле до (—) и после (—) обработки при температуре 90 °С в течение 5 мин:

R_{ps} — коэффициент отражения; λ — длина волны

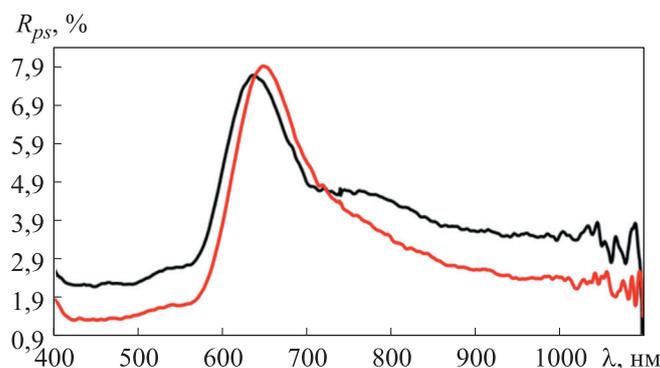


Рис. 6. Оптические свойства образца коллоидной пленки полистирола на ситалле до (—) и после (—) обработки при температуре 80 °С в течение 5 мин

Прежде всего был определен температурный диапазон, в котором оптические свойства коллоидной пленки сохраняются, а прочность повышается. Несмотря на то что в литературных источниках сообщалось о температуре стеклования полистирола 100 °С [9], эффект стеклования был обнаружен уже при 90 °С (рис. 5). Скорее всего, это связано с тем, что в исследуемых образцах полистирол имеет структуру фотонного кристалла.

Было выявлено, что максимальная температура, при которой сохраняется ФЗЗ, лежит в диапазоне 80...85 °С (рис. 6).

Период времени, по истечении которого структура теряет свою кристалличность, зависит от изначальных свойств образца и используемых при его формировании сред (наличия дефектов, упорядоченности структуры и состояния раствора). При рабочей температуре (80 °С) с увеличением времени до 10 мин и выше кристалличность хотя и не нарушается полностью, но все же термические деформации

частиц оказывают значительное влияние на спектральные характеристики пленки — ФЗЗ сдвигается влево в сторону более коротких длин волн (синий сдвиг) (рис. 7).

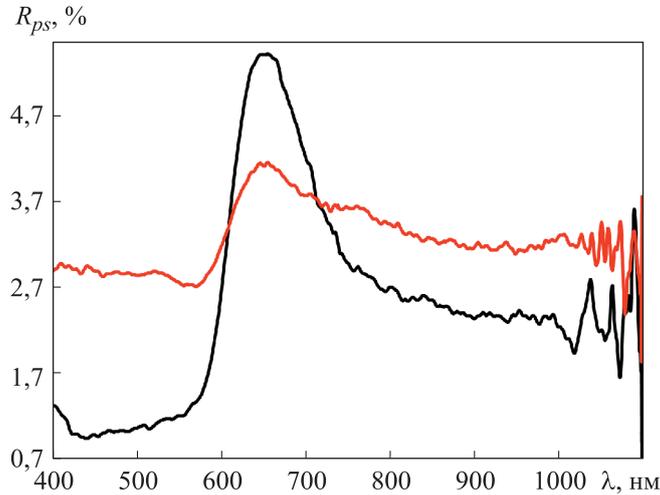


Рис. 7. Оптические свойства образца коллоидной пленки полистирола на ситалле до (—) и после (—) обработки при температуре 80 °С в течение 10 мин

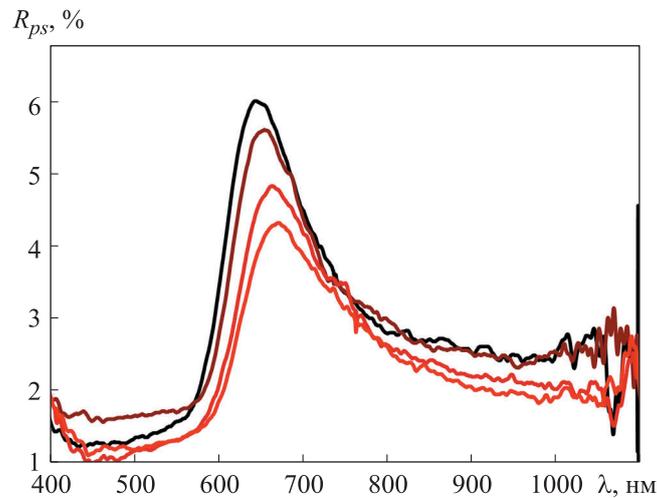
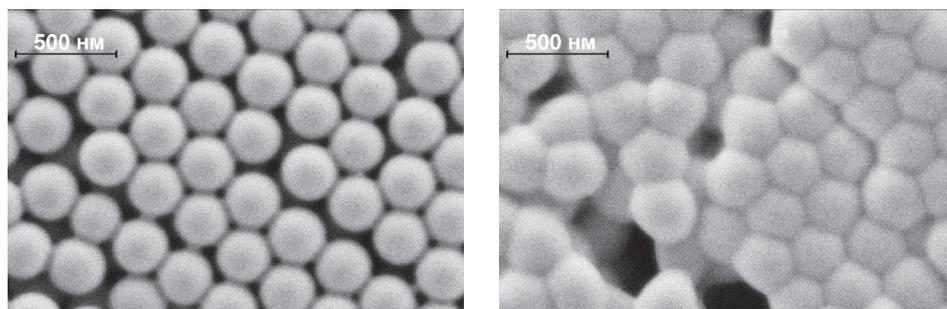


Рис. 8. Сдвиг пика ФЗЗ в зависимости от температуры термообработки (на примере пленки полистирола из частиц диаметром 300 нм при последовательной обработке):

— — без обработки; — — обработка при 75 °С; — — обработка при 80 °С;
— — обработка при 85 °С

До достижения этой температуры ФЗЗ сдвигается при нагреве вправо (рис. 8). Данный эффект имеет место из-за смещения плоскостей коллоидной пленки и увеличения межплоскостного расстояния.

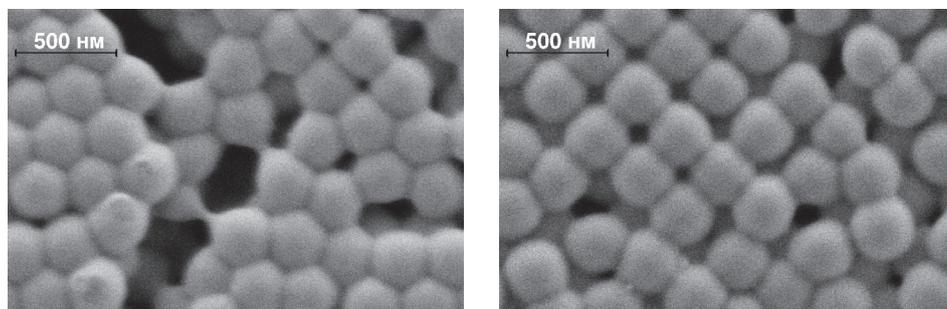
Исследования образцов с помощью СЭМ подтверждают факт изменения структуры при нагреве, а также влияния времени термообработки на структуру коллоидной пленки полистирола (рис. 9, 10).



a

б

Рис. 9. Полученные с помощью СЭМ изображения структур, обработанных при 80 °С в течение 5 мин (*a*) и 10 мин (*б*)

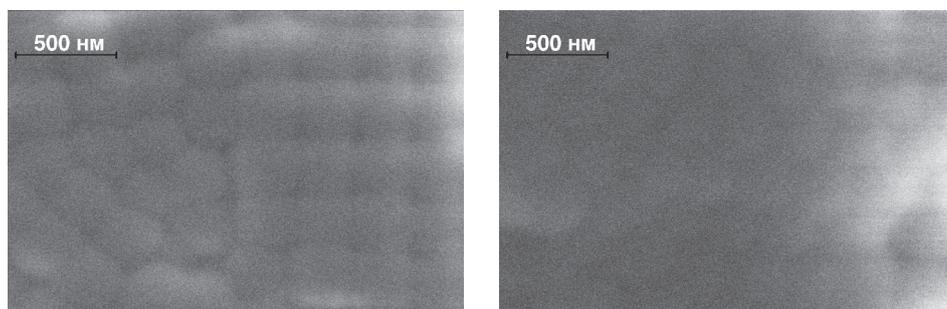


a

б

Рис. 10. Выполненные с использованием СЭМ изображения структур, обработанных при 90 °С в течение 5 мин (*a*) и 10 мин (*б*)

Выполненные с использованием СЭМ изображения перегретых, т. е. выдержанных при более высоких температурах, образцов (рис. 11) подтверждают образование монолитной структуры при температуре выше 100 °С.



a

б

Рис. 11. Полученные с применением СЭМ изображения структур, обработанных при 100 °С (*a*) и 110 °С (*б*) в течение 10 мин

Анализ приведенных изображений структур (см. рис. 9–11) показал, что результаты экспериментальных исследований подтверждают целесообразность использования модели процесса, представленной на рис. 1. Предельная температура нагрева (предположительно температура стеклования) коллоидных пленок полистирола находится в диапазоне 80...90 °С. При нагреве выше значений этого диапазона происходит разрушение кристаллической структуры пленки, вследствие чего исчезает ФЗЗ и образуется стекловидная структура.

Заключение. В результате экспериментальных исследований была отработана технология термообработки коллоидных пленок полистирола и определен характер влияния времени и температуры термообработки на морфологию структур и их спектральные характеристики. Полученные результаты могут быть использованы при получении образцов композитных и инверсных фотонно-кристаллических структур, гетероструктур и коллоидных шаблонов для изделий сенсорики и оптоэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lourtioz J.M., Benisty H., Berger V., Gerard J.M., Maystre D., Tchelakov A., Pagnoux D. *Photonic crystals. Towards Nanoscale Photonic Devices*. Springer Berlin Heidelberg, 2006, 430 p.
- [2] Lotito V., Zambelli T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. *Advances in colloid and interface science*, 2017, vol. 246, pp. 217–274.
- [3] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical review letters*, 1987, vol. 58 (20), p. 2059.
- [4] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical review letters*, 1987, vol. 58(23), p. 2486.
- [5] Romanov S.G., Maka T., Torres C.S., Müller M., Zentel R., Cassagne D., Manzanarez-Martinez J., Jouanin C. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Physical Review E*, 2001, vol. 63 (5), p. 056603.
- [6] Пятнов М.В., Соколов М.М., Киселев И.А., Бикбаев Р.Г., Панкин П.С., Волкова И.Р. Гуняков В.А., Волочаев М.Н., Рыжков И.И., Ветров С.Я., Тимофеев И.В., Шабанов В.Ф. Определение показателей преломления слоев фотонного кристалла из анодного оксида алюминия. *Журнал технической физики*, 2024, № 94 (2), с. 278–283.
- [7] Аракчеева Е.М., Танклевская Е.М., Нестеров С.И., Максимов М.В., Гуревич С.А., Seekamp J., Torres Sotomayor С.М. Получение фотонных кристаллов в структурах на основе полупроводников и полимеров с использованием метода нанопринта. *Журнал технической физики*, 2005, № 75 (8), с. 80–84.
- [8] Долганов П.В., Ксенз Г.С., Долганов В.К. Жидкокристаллические фотонные кристаллы: оптические свойства и их зависимость от поляризации света и температуры. *Физика твердого тела*, 2013, № 55 (5), с. 1017–1020.
- [9] Ibragimov A.R., Medvedeva O.M., Panfilova E.V., Shramko D.Y. Technology of producing photonic crystal colloidal films by centrifugation. In: *2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE)*, IEEE, 2024, pp. 1–5.

- [10] Ibragimov A.R., Maltsev V.S., Min'ko K.R., Hoa C.V., Panfilova E.V. Plasma-chemical etching of colloidal photonic crystal polystyrene films. *2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE)*, IEEE, 2024, pp. 1–5.
- [11] Азарнин И.О. Технология термообработки коллоидных пленок полистирола. *Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции*. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, ООО «КванторФорм», 2024. URL: studvesna.ru?go=articles&id=4155 (дата обращения: 17.05.2025).
- [12] Lotito V., Zambelli T. Heat: A powerful tool for colloidal particle shaping. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, p. 103240.
- [13] Hsieh C.H., Lin F.T., Lin K. Y.A., Hsieh S.Y., Chen Y.T., Tsai H.P., Yang H. Assembly of nanometer-sized hollow sphere colloidal crystals for applications as tunable photonic materials. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, vol. 5 (10), pp. 15855–15864.
- [14] Hoeven J.E.V.D., Shneidman A.V., Nicolas N.J., Aizenberg J. Evaporation-induced self-assembly of metal oxide inverse opals: from synthesis to applications. *Accounts of Chemical Research*, 2022, vol. 55 (13), pp. 1809–1820.
- [15] Lee Y.C., Wu H.K., Peng Y.Z., Chen W.C. The synthesis and assembly mechanism of micro/nano-sized polystyrene spheres and their application in subwavelength structures. *Micromachines*, 2024, vol. 15 (7), p. 841.
- [16] Bellehumeur C.T., Bisaria M.K., Vlachopoulos J. An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polymer Engineering & Science*, 1999, vol. 36 (17), pp. 2198–2207.
- [17] Mikhnev L.V., Bondarenko E. A., Chapura O.M., Skomorokhov A.A., Kravtsov A.A. Influence of annealing temperature on optical properties of the photonic-crystal structures obtained by self-organization of colloidal microspheres of polystyrene and silica. *Optical Materials*, 2018, vol. 75, pp. 453–458.
- [18] Tahami S.V., Pourmahdian S., Hadavand B.S., Azizi Z.S., Tehranchi M.M. Thermal tuning the reversible optical band gap of self-assembled polystyrene photonic crystals. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2016, vol. 22, pp. 40–45.
- [19] Zhang L., D'Acunzi M., Kappl M., Imhof A., van Blaaderen A., Butt H.J., Graf R., Vollmer D. Tuning the mechanical properties of silica microcapsules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12 (47), pp. 15392–15398.
- [20] Herzog G., Kashem M.M.A., Benecke G., Buffét A., Gehrke R., Perlich J., Schwartzkopf M., Körstgens V., Meier R., Niedermeier M.A., Rawolle M., Ruderer M.A., Müller-Buschbaum P., Wurth W., Roth S.V. Influence of nanoparticle surface functionalization on the thermal stability of colloidal polystyrene films. *Langmuir*, 2012, vol. 28 (21), pp. 8230–8237.
- [21] Cooper S., Kamotski I. On photonic band gaps in two-dimensional photonic crystal fibres. Analysis in the vicinity of the low-dielectric light line. 2025. *arXiv preprint arXiv:2501.10536*. URL: <https://arxiv.org/pdf/2501.10536> (дата обращения: 17.05.2025).
- [22] Панфилова Е.В., Гришаев Н.А. Отработка и исследование процесса получения фотонно-кристаллических пленок методом центрифугирования. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2021, вып. 4 (112), с. 7. DOI: 10.18698/2308-6033-2021-4-2073

Статья поступила в редакцию 17.02.2025

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Азарнин И.О., Панфилова Е.В. Экспериментальное исследование изменения морфологии и свойств тонкопленочных фотонно-кристаллических коллоидных матриц при термообработке. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2025, вып. 7. EDN FPQJZF

Азарнин Илья Олегович — студент 2-го курса магистратуры кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: коллоидные гетероструктуры, термообработка коллоидных пленок. e-mail: azarnin.ilya@mail.ru

Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки. Имеет более 50 научных работ. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru

Experimental study of the heat treatment process of thin-film photonic crystal colloidal matrices

© I.O. Azarnin, E.V. Panfilova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

The paper describes the importance of heat treatment of films in the development of devices based on photonic crystal colloidal matrices. Two main groups of materials are considered – organic and inorganic, their properties and behavior during heat treatment. The behavior of colloidal particles during heating is studied and the change in the optical properties of films is discussed. The effect of various heat treatment modes on the microstructure of materials and their resistance to external factors is also studied. Experimental studies using polystyrene films as an example confirm the effect of heat treatment on the optical properties of materials. The conclusions of the article can be useful for monitoring the physical properties of colloidal films, in a large number of applications related to colloidal lithography, as well as in the development of new, more advanced devices based on photonic crystal colloidal matrices.

Keywords: *colloidal film, photonic band gap, photonic crystal, polystyrene, silica, heat treatment*

REFERENCES

- [1] Lourtioz J.M., Benisty H., Berger V., Gerard J. M., Maystre D., Tchelnokov A., Pagnoux, D. *Photonic crystals. Towards Nanoscale Photonic Devices*. Springer Berlin Heidelberg, 2006, 430 p.
- [2] Lotito V., Zambelli T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. *Advances in colloid and interface science*, 2017, vol. 246, pp. 217–274.
- [3] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical review letters*, 1987. vol. 58 (20), p. 2059.
- [4] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical review letters*, 1987, vol. 58 (23), p. 2486.
- [5] Romanov S. G., Maka T., Torres C. S., Müller M., Zentel R., Cassagne D., Manzanarez-Martinez J., Jouanin C. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Physical Review E*, 2001, vol. 63 (5), p. 056603.
- [6] Pyatnov M.V., Sokolov M.M., Kiselev I.A., Bikbaev R.G., Pankin P.S., Volkova I.R. Gunyakov V.A., Volochaev M.N., Ryzhkov I.I., Vetrov S.Ya., Timofeev I.V., Shabanov V.F. Opredelenie pokazateley prelomleniya sloev fotonnogo kristalla iz anodnogo oksida alyuminiya [Determination of the refractive indices of layers of a photonic crystal from anodic oxide aluminum]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Journal of Technical Physics*, 2024, vol. 94 (2), pp. 278–283.
- [7] Arakcheeva E.M., Tanklevskaya E.M., Nesterov S.I., Maksimov M.V., Gurevich S.A., Seekamp J., Torres Sotomayor C.M. Poluchenie fotonnykh kristallov v strukturakh na osnove poluprovodnikov i polimerov s ispolzovaniem metoda nanoimprinta [Preparation of photonic crystals in structures based on semiconductors and polymers using the nanoimprint method]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Journal of Technical Physics*, 2005, vol. 75 (8), pp. 80–84.

- [8] Dolganov P.V., Ksenz G.S., Dolganov V.K. Zhidkokristallicheskie fotonnye kristally: opticheskie svoystva i ikh Zavisimost ot polarizatsii sveta i temperatura [Liquid crystal photonic crystals: optical properties and their dependence on light polarization and temperature]. *Fizika tverdogo tela — Solid State Physics*, 2013, vol. 55 (5), pp. 1017–1020.
- [9] Ibragimov A.R., Medvedeva O.M., Panfilova E.V., Shramko D.Y. Technology of producing photonic crystal colloidal films by centrifugation. *2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE)*, IEEE, 2024, pp. 1–5.
- [10] Ibragimov A.R., Maltsev V.S., Min'ko K.R., Hoa C.V., Panfilova E.V. Plasma-chemical etching of colloidal photonic crystal polystyrene films. *2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE)*, IEEE, 2024, pp. 1–5.
- [11] Azarnin I.O. Tekhnologiya termootobrotki kolloidnykh plenok polistirola [Technology of heat treatment of colloidal polystyrene films]. *All-Russian scientific and technical conference "Student Scientific Spring: Mechanical Engineering Technologies"*: Conference materials. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 2024. QuantorForm LLC
Available at: studvesna.ru?go=articles&id=4155 (accessed May 17, 2025).
- [12] Lotito V., Zambelli T. Heat: A powerful tool for colloidal particle shaping. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, p. 103240.
- [13] Hsieh C.H., Lin F.T., Lin K.Y.A., Hsieh S.Y., Chen Y.T., Tsai H.P., Yang H. Assembly of nanometer-sized hollow sphere colloidal crystals for applications as tunable photonic materials. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, vol. 5 (10), pp. 15855–15864.
- [14] Hoeven J.E.V.D., Shneidman A.V., Nicolas N.J., Aizenberg J. Evaporation-induced self-assembly of metal oxide inverse opals: from synthesis to applications. *Accounts of Chemical Research*, 2022, vol. 55 (13), pp. 1809–1820.
- [15] Lee Y. C., Wu H. K., Peng Y. Z., Chen W. C. The synthesis and assembly mechanism of micro/nano-sized polystyrene spheres and their application in subwavelength structures. *Micromachines*, 2024, vol. 15 (7), p. 841.
- [16] Bellehumeur C.T., Bisaria M.K., Vlachopoulos J. An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polymer Engineering & Science*, 1999, vol. 36 (17), pp. 2198–2207.
- [17] Mikhnev L.V., Bondarenko E.A., Chapura O.M., Skomorokhov A.A., Kravtsov A.A. Influence of annealing temperature on optical properties of the photonic-crystal structures obtained by self-organization of colloidal microspheres of polystyrene and silica. *Optical Materials*, 2018, vol. 75, pp. 453–458.
- [18] Tahami S.V., Pourmahdian S., Hadavand B.S., Azizi Z.S., Tehranchi M.M. Thermal tuning the reversible optical band gap of self-assembled polystyrene photonic crystals. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2016, vol. 22, pp. 40–45.
- [19] Zhang L., D'Acunzi M., Kappl M., Imhof A., van Blaaderen A., Butt H.J., Graf R., Vollmer D. Tuning the mechanical properties of silica microcapsules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12 (47), pp. 15392–15398.
- [20] Herzog G., Kashem M.M.A., Benecke G., Buffet A., Gehrke R., Perlich J., Schwartzkopf M., Körstgens V., Meier R., Niedermeier M. A., Rawolle M., Ruderer M.A., Müller-Buschbaum P., Wurth W., Roth S.V. Influence of nanoparticle surface functionalization on the thermal stability of colloidal polystyrene films. *Langmuir*, 2012, vol. 28 (21), pp. 8230–8237.
- [21] Cooper S., Kamotski I. On photonic band gaps in two-dimensional photonic crystal fibres. Analysis in the vicinity of the low-dielectric light line. 2025. *arXiv*

preprint *arXiv:2501.10536*. Available at: <https://arxiv.org/pdf/2501.10536> (accessed May 17, 2025).

- [22] Panfilova E.V., Grishaev N.A. Otrabotka i issledovanie protsessa polucheniya fotonno-kristallicheskikh plenok metodom tsentrifugirovaniya [Development and study of the process of obtaining photonic crystal films by the centrifugation method]. *Inzhenerny zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2021, iss. 4 (112), p. 7.
<https://doi.org/10.18698/2308-6033-2021-4-2073>

Azarnin I.O., 2nd year student of the master's program, Department of Electronic Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: colloidal heterostructures, heat treatment of colloidal films. e-mail: azarnin.ilya@mail.ru

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Department of Electronic Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanotechnology, colloidal nanostructures, thin films. She has more than 50 scientific papers. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru.