

*І.Г. Каюн, О.П. Мисов***ОДЕРЖАННЯ ЧАСТИНОК СИЛІЦІЮ(IV) ОКСИДУ МЕТОДОМ ШТОБЕРА ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ФОТОННИХ КРИСТАЛІВ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

В статті розглянуті закономірності одержання однорідних за розміром субмікронних частинок силіцію(IV) оксиду при гідролізі тетраетоксисилану (ТЕОС) методом Штобера. Методами електронної мікроскопії та повного факторного експерименту досліджено вплив концентрацій гідроксиду амонію, води, тетраетоксисилану та температури реакційного середовища на розмір синтезованих частинок і середньоквадратичне відхилення їх діаметра. Показано що, найбільший вплив на зазначені параметри частинок спричиняють концентрація аміаку і ТЕОС, дещо меншій мірі – концентрація води і температура. Крім того, існує відчутний ефект взаємодії всіх аналізованих чинників. Встановлено, що підвищення концентрації тетраетоксисилану і аміаку та зменшення концентрації води і температури реакційного середовища призводить до збільшення розміру частинок і середньоквадратичного відхилення їх діаметра. Гідроліз тетраетоксисилану при температурі реакційного середовища 25°C і концентрації тетраетоксисилану 0,2 моль/л і різних концентраціях гідроксиду амонію і води забезпечує одержання частинок силіцію(IV) оксиду діаметром від 260 до 370 нм з коефіцієнтом варіації від 2,6% до 2,9%, що задовольняє вимогам до частинок для формування фотонних кристалів.

Ключові слова: повний факторний експеримент; тетраетоксисилан; гідроліз; фотонний кристал; силіцію(IV) оксид.

Вступ

Перспективність використання фотонних кристалів (ФК) в приладобудуванні призводить до активних досліджень проблеми їх одержання ось уже друге десятиліття. Виробництво ФК методом самозбірки субмікронних частинок отримало найбільше поширення. Окремим завданням в процесі формування фотонних кристалів зазначеним методом є одержання сферичних частинок певного розміру із коефіцієнтом варіації менше 5%. Саме від цього етапу технологічного процесу залежить якість фотонного кристалу. Синтез субмікронних частинок силіцію(IV) оксиду, що застосовуються для формування ФК, виконують методом Штобера гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) [1]. Зменшення середньоквадратичного відхилення (СКВ) діаметрів частинок досягається попередньою підготовкою реагентів: фракційною перегонкою ТЕОС [2], комбінованим обробленням ТЕОС 0,5%-м водним розчином аміаку і водою [3]. Багатоступеневим вирощуванням сфер силіцію(IV) оксиду можливе одержання частинок діаметром від 50 до 900 нм [4]. Використання, як центрів зростання, однорідних за розмірами наночастинок, одержаних при гідролізі ТЕОС у присутності амінокислот,

сприяє зменшенню варіації діаметрів синтезованих частинок [5]. Хоч вже є чималий обсяг досліджень, пошук способів синтезу частинок з вузьким розподілом по діаметру залишається актуальним.

Отже, метою дослідження є визначення оптимальних умов одержання частинок силіцію(IV) оксиду методом Штобера для синтезу фотонних кристалів методом самозбірки.

Експериментальна частина

Особливістю одержання монодисперсних частинок методом Штобера є висока реакційна здатність ТЕОС, що обумовлює необхідність посилення вимог до чистоти реагентів, їх концентрації, температури реакції. Необхідна чистота реагентів забезпечувалася використанням: дистильованої води, 96% етилового спирту марки «о.с.ч.», 25% водного розчину аміаку марки «о.с.ч.», тетраетоксисилану марки «о.с.ч.». Перед здійсненням реакції гідролізу, ТЕОС очищували перегонкою, використовуючи для синтезу фракцію, відібрану при температурі від 167 до 170°C.

При визначенні умов одержання однорідних за розміром частинок методом Штобера для формування фотонних кристалів в даній

роботі використовували методику повного факторного експерименту. Дослідження здійснювали для наступних факторів, що впливають:

1. z_1 – концентрація гідроксиду амонію, моль/л;
2. z_2 – концентрація води, моль/л;
3. z_3 – концентрація ТЕОС, моль/л;
4. z_4 – температура реакції, °С.

Для здійснення реакції гідролізу ТЕОС до попередньо поміщеної в реактор і доведеної до потрібної температури суміші спирту, води і аміаку при постійному перемішуванні додавали ТЕОС. Засоби вимірювальної техніки для контролю технологічних параметрів процесу наведені в табл. 1.

Аналіз синтезованих частинок виконували із застосуванням скануючого електронного мікроскопа РЕМ 1061 і програми «TourView». Підготовка зразків для аналізу на скануючому електронному мікроскопі включала: очищення поверхні пластинки із нержавіючої сталі, нанесення суспензії на підготовлену пластинку, сушіння спочатку при кімнатній температурі, а потім 3 год у сушильній шафі при 125°С, після охолодження здійснювали нанесення тонкої

плівки золота на зразок за допомогою ВУП-5М.

Опираючись на літературні дані [1,4], обрані мало досліджені умови виконання синтезу, які повинні забезпечити одержання сферичних частинок діаметром приблизно 300 нм. Завдяки вузькому інтервалу варіювання факторів (табл. 1) апріорно припускаємо лінійний характер залежностей діаметра частинок і їх СКВ від вищевказаних факторів. Тому для побудови математичної моделі, яка описує вплив факторів на розмір часток і ступінь їх монодисперсності, використовували повний факторний експеримент 2^4 з центром при $C_{NH_4OH}=1$ моль/л, $C_{H_2O}=16$ моль/л, $C_{TEOC}=0,15$ моль/л, $T=25^\circ C$. План проведення експериментів наведено в табл. 2, відповідна матриця планування з фіктивними змінними в табл. 3. При розрахунку кількості реактивів для проведення реакції гідролізу ТЕОС враховували наявність води в водному розчині аміаку та етиловому спирті.

Результати і їх обговорення

У табл. 1 наведено вплив умов протікання реакції на параметри синтезованих частинок (середній діаметр і середньоквадратичне відхилення). У всьому досліджуваному діапазоні концен-

Таблиця 1

Засоби вимірювання, що використовуються для контролю технологічних параметрів процесу гідролізу ТЕОС

Вимірюваний параметр	Засоби вимірювання	Діапазон вимірювання	Похибка вимірювання
Об'єм H_2O	Піпетка класу 2	0–5 мл	$\pm 0,05$ мл
Об'єм C_2H_5OH	Циліндр	0–25 мл	$\pm 0,5$ мл
Об'єм ТЕОС	Піпетка класу 2	0–1 мл	$\pm 0,01$ мл
Об'єм NH_4OH	Піпетка класу 2	0–5 мл	$\pm 0,05$ мл
Температура суспензії	Ртутний термометр	0–100°С	$\pm 0,5^\circ C$

Таблиця 2

Значення факторів в натуральному масштабі і результати дослідів

№ досліду	C_{NH_4OH} , моль/л	C_{H_2O} , моль/л	C_{TEOC} , моль/л	T , °С	Середнє значення радіуса, нм	СКВ, нм
1	0,5	12	0,1	15	332	11,5
2	1,5	12	0,1	15	410	8,2
3	0,5	20	0,1	15	221	13,9
4	1,5	20	0,1	15	305	10,0
5	0,5	12	0,2	15	361	13,2
6	1,5	12	0,2	15	413	9,7
7	0,5	20	0,2	15	257	7,6
8	1,5	20	0,2	15	305	11,5
9	0,5	12	0,1	35	210	20,3
10	1,5	12	0,1	35	372	8,8
11	0,5	20	0,1	35	179	8,0
12	1,5	20	0,1	35	317	7,7
13	0,5	12	0,2	35	368	8,4
14	1,5	12	0,2	35	325	16,6
15	0,5	20	0,2	35	243	11,3
16	1,5	20	0,2	35	277	12,7
17	1	16	0,15	25	292	11,3
18	1	16	0,15	25	304	11,2
19	1	16	0,15	25	311	10,9

Матриця планування з фіктивними змінними

№ досліджу	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₁ x ₄	x ₂ x ₃	x ₂ x ₄	x ₃ x ₄	x ₁ x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₄	x ₁ x ₃ x ₄	x ₂ x ₃ x ₄	x ₁ x ₂ x ₃ x ₄
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

трацій реагентів і температури реакції утворюються сферичні частинки субмікронних розмірів з коефіцієнтом варіації діаметрів менше 5%. Експериментальні дані (табл. 1) описуються рівняннями регресії (1, 2):

$$d = 305,9 + 34,6x_1 - 42,9x_2 + 12,7x_3 - 19,4x_4 - 3,4x_1x_2 - 23,2x_1x_3 + 1,8x_1x_4 - 5,2x_2x_3 + 10,6x_2x_4 + 4,2x_3x_4 + 5,7x_1x_2x_3 - 3,2x_1x_2x_4 - 15,4x_1x_3x_4 - 5,7x_2x_3x_4 + 6,9x_1x_2x_3x_4; \quad (1)$$

$$j = 8,34 + 1,17x_1 - 0,89x_2 + 0,31x_3 - 0,74x_4 - 0,39x_1x_3 - 0,24x_1x_4 - 0,56x_3x_4 - 0,38x_1x_2x_4 - 0,63x_1x_3x_4 + 0,83x_2x_3x_4 + 0,68x_1x_2x_3x_4, \quad (2)$$

де d – середній діаметр синтезованих частинок; j – середньоквадратичне відхилення діаметра частинок; x_i – значення досліджуваного фактора в безрозмірній системі координат, що залежить від середнього значення z_i⁰ і інтервалу ва-

рювання «z_i даного фактора»: $x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i}$, при i=1,2,3,4.

Після виключення незначущих коефіцієнтів за критерієм Стьюдента, при рівні значимості

p=0,05 і числі ступенів свободи f=3, рівняння регресії має вигляд:

$$d = 305,9 + 34,6x_1 - 42,9x_2 + 12,7x_3 - 19,4x_4 - 23,2x_1x_3 + 10,6x_2x_4 - 15,4x_1x_3x_4; \quad (3)$$

$$j = 8,34 + 1,17x_1 - 0,89x_2 + 0,31x_3 - 0,74x_4 - 0,39x_1x_3 - 0,24x_1x_4 - 0,56x_3x_4 - 0,38x_1x_2x_4 - 0,63x_1x_3x_4 + 0,83x_2x_3x_4 + 0,68x_1x_2x_3x_4. \quad (4)$$

Адекватність отриманих рівнянь підтверджується критерієм Фішера. Для практичного використання отриманих залежностей зручнішими є рівняння (5, 6) в натуральному масштабі значень факторів, що впливають:

$$d = 617 - 23,5z_1 - 18,2z_2 - 363,2z_3 - 15,5z_4 + 617z_1z_3 + 0,3z_2z_4 + 9,3z_1z_4 + 61,8z_3z_4 - 61,8z_1z_3z_4; \quad (5)$$

$$j = 36 - 52,32z_1 - 1,69z_2 - 119,7z_3 - 1,18z_4 + 3,05z_1z_2 + 319,4z_1z_3 + 2,28z_1z_4 + 6,5z_2z_3 + 0,057z_2z_4 + 5,66z_3z_4 - 17z_1z_2z_3 - 0,12z_1z_2z_4 - 13,4z_1z_3z_4 - 0,26z_2z_3z_4 + 0,68z_1z_2z_3z_4. \quad (6)$$

У рівняннях (5) і (6) найбільший вплив на діаметр частинок і ступінь їх монодисперсності здійснюють концентрація аміаку і ТЕОС, а також дещо меншою мірою концентрація води і температура. Крім того, існує відчутний ефект взаємодії всіх аналізованих чинників. Перевірку отриманих залежностей, провели шляхом синтезу частинок силіцію(IV) оксиду при різних (в межах інтервалу варіювання факторів, що впливають) значеннях концентрацій реагентів та температури реакції (рис. 1).

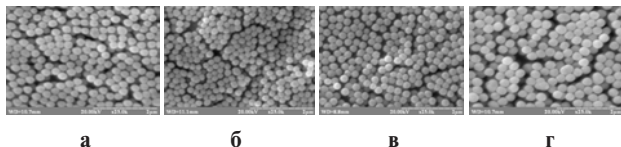


Рис. 1. Мікрофотографії частинок, отриманих методом Штобера при різних мольних концентраціях реагентів і температур: а – $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=0,09:1,0:20$, 35°C ; б – $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=0,14:0,5:20$, 35°C ; в – $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=0,14:0,5:20$, 15°C ; г – $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=0,14:1,0:20$, 15°C

Із рис. 1 видно вплив умов синтезу на форму частинок і ступінь їх монодисперсності. Середній діаметр і СКВ частинок отриманих при зазначених умовах становить: а – 246 нм при $j=6,7$ нм; б – 205 нм при $j=6,3$ нм; в – 234 нм при $j=8,3$ нм; г – 275 нм при $j=8,8$ нм, що близько до розрахункових значень по залежностям (5) та (6).

Розрахунки за рівнянням (5) показують, що варіюванням концентрацій реагентів та температури реакції (в межах поставленого повного факторного експерименту), можливо одержати частинки силіцію(IV) оксиду діаметром приблизно від 170 до 410 нм. Фотонні кристали, що мають стоп зону у видимому діапазоні спектра (400–700 нм), за умовою Вульфа-Брега [6] в кристалографічному напрямку $\langle 111 \rangle$, повинні складатися з монодисперсних частинок силіцію(IV) оксиду діаметром від 210 до 380 нм. Отже, обраний діапазон варіювання концентрації реагентів і температури реакції забезпечують одержання частинок потрібних характеристик для формування фотонних кристалів. За виведеними закономірностями (5) та (6) можливо визначити такі умови виконання синтезу при яких буде одержано певний середній розмір частинок (в діапазоні від 170 до 410 нм) із мінімальним значенням їх СКВ діаметра.

Із рівняння (5) складно зробити узагальнюючий висновок про вплив кожного із досліджуваних факторів. Графічні залежності впливу концентрації ТЕОС і температури на розмір та СКВ діаметра синтезованих частинок силіцію(IV) оксиду наведені на рис. 2, а та 2, б. Графіки побудовані при фіксованих концентраціях

води та аміаку рівних відповідно 16 моль/л та 1 моль/л (центру плану).

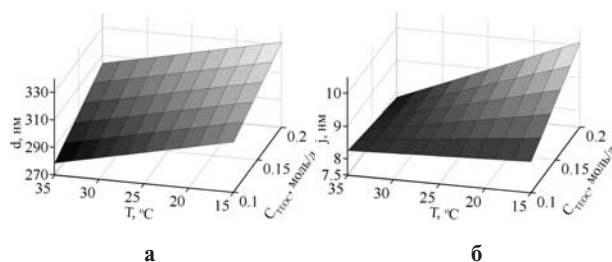


Рис. 2. Параметри частинок синтезованих при концентраціях $\text{NH}_4\text{OH}=16$ моль/л, $\text{H}_2\text{O}=1$ моль/л і варіюванні температури реакції та концентрації ТЕОС: а – середній діаметр; б – середньоквадратичне відхилення

Із рис. 2 видно, що підвищення концентрації ТЕОС та зменшення температури реакційного середовища при гідролізі ТЕОС призводить до збільшення розміру частинок. Зміна СКВ діаметрів частинок від концентрації ТЕОС та температури складає приблизно 2 нм (рис. 2, б), що при розмірі частинок орієнтовно 300 нм (рис. 2, а) не чинить суттєвого впливу на ступінь їх монодисперсності. Тому, з метою одержання найбільшої кількості продукту доцільно проводити реакцію при максимальній концентрації ТЕОС, що в нашому випадку відповідає 0,2 моль/л. Коефіцієнт чутливості k за температурою реакції гідролізу ТЕОС можливо визначити із часткової похідної за температурою реакції z_4 (7) від функції (6) та відповідного графіка на рис. 3.

$$k = \frac{\partial j}{\partial z_4} = -1,18 + 2,28z_1 + 0,057z_2 + 5,66z_3 - 0,12z_1z_2 - 13,4z_1z_3 - 0,26z_2z_3 + 0,68z_1z_2z_3. \quad (7)$$

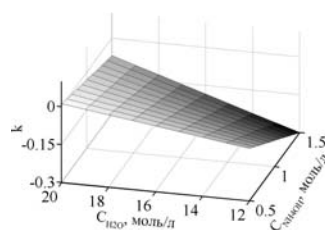


Рис. 3. Залежність коефіцієнта чутливості за температурою реакції від різних концентрацій води і гідроксиду амонію при незмінній концентрації ТЕОС=0,2 моль/л

Як видно із рис. 3, вклад температури у зміну СКВ діаметра синтезованих частинок незначний. Таким чином, гідроліз ТЕОС за методом Штобера доцільно здійснювати при температурі 25°C , що відповідає центру плану повного факторного експерименту.

Концентрацію аміаку і води, для одержан-

ня необхідного діаметра частинок при фіксованій концентрації ТЕОС=0,2 моль/л і температурі 25°C, можливо визначити за графічною залежністю рис. 4,а, побудованій відповідно до виведеного рівняння (5). Відповідне очікуване значення середньоквадратичного відхилення діаметра частинок розраховане за рівнянням (6) наведено на рис. 4,б.

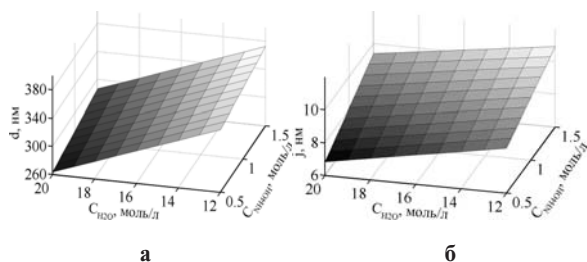


Рис. 4. Параметри частинок синтезованих при температурі 25°C концентрації ТЕОС=0,2 моль/л і варіюванні концентрації NH₄OH і H₂O: а – середній діаметр; б – середньоквадратичне відхилення

Як видно з рис. 4 варіювання концентрації води і аміаку, при фіксованій концентрації ТЕОС і температурі, забезпечують можливість одержання частинок діаметром від 260 до 370 нм. Збільшення концентрації аміаку і зменшення води в реакційному середовищі призводить до збільшення діаметра частинок і їх СКВ. При цьому тенденція зміни СКВ подібна зміни діаметра частинок, що в результаті дає незначну зміну коефіцієнта варіації від 2,6% до 2,9%. Мінімальне значення діаметра частинок, відповідно до рис. 4,а, становить 260 нм, якщо необхідні частинки меншого діаметра доцільно здійснювати синтез при температурі вище 25°C.

Висновки

Застосуванням повного факторного експерименту і методу скануючої електронної мікроскопії встановлено залежність впливу концентрації реагентів і температури на розмір і СКВ синтезованих частинок при гідролізі ТЕОС за методом Штобера. Найбільший вплив на зазначені параметри частинок спричиняють концентрація аміаку і ТЕОС, дещо меншою мірою – концентрація води і температура. Крім того, існує відчутний ефект взаємодії всіх аналізованих чинників. Підвищення концентрації ТЕОС і аміаку та зменшення концентрації води і температури реакційного середовища призводить до збільшення розміру частинок та СКВ їх діаметра. Гідроліз ТЕОС при температурі реакційного середовища 25°C і концентрації ТЕОС 0,2 моль/л та різних концентраціях гідроксиду амонію і води забезпечує одержання частинок діаметром від 260 до 370 нм з коефіцієнтом варіації від 2,6% до 2,9%, що задовольняє вимогам до частинок для формування фотонних кристалів. Для одержан-

ня частинок з меншим діаметром слід витримувати реакційне середовище з температурою реакційної суміші вище 25°C.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Stober W., Finc A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci. – 1968. – Vol.26. – № 1. – P.62-69.
2. Влияние предварительной обработки тетраэтоксисилана на синтез коллоидных частиц аморфного диоксида кремния / Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А., Коркин И.В., Курдюков Д.А., Голубев В.Г. // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. – № 4. – С.535-539.
3. Потанов В.В., Камашев Д.В. Синтез благородного опала в гидротермальном растворе // Физика и химия стекла. – 2006. – Т.32. – № 1. – С.124-136.
4. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size mass Fraction // J. Non-Cryst. Solids. – 1988. – Vol.104. – № 1. – P.95-106.
5. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – № 6. – С.1072-1076.
6. Photonic bandgap structure: From spectroscopy towards visualization / A.V. Baryshev, Kaplyanskiy A.A., Kosobukin V.A. et al. // Physical Review B. – 2004. – Vol.70. – P.113104-1–113104-4.

Надійшла до редакції 15.09.2016

THE MANUFACTURE OF SILICA PARTICLES BY STOBER METHOD FOR THE FORMATION OF PHOTONIC CRYSTALS

I.G. Kayun, O.P. Mysov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The article is focused upon the manufacture of submicron particles of silicon (IV) oxide, which are homogeneous in their size, by means of the hydrolysis of tetraethoxysilane via Stober method. The methods of electron microscopy and complete factorial experiment were used to investigate the effects of the concentrations of ammonium hydroxide, water and tetraethoxysilane as well as the temperature of reaction environment on the size of the synthesized particles; the root-mean-square deviation of their diameter being estimated too. It was shown that the concentration of ammonium and tetraethoxysilane have the greatest impact on the above-mentioned parameters of the particles; the effect of temperature and water concentration manifests somewhat lesser. In addition, there is a perceptible effect of the interaction of all the considered factors. It has been stated that an increase in the concentrations of tetraethoxysilane and ammonium and a decrease in the water content concentration and temperature leads to the enlargement of the size of the particles and the growth of root-mean-square deviation of their diameter. The hydrolysis of tetraethoxysilane at the reaction environment temperature of 25°C at the concentration of tetraethoxysilane of 0.2 mol L⁻¹ and at various concentrations of ammonium hydroxide and water provides obtaining the particles of silicon (IV) oxide with the diameter from 260 to 370 nm and the variation coefficient from 2.6% to 2.9%. This satisfies the requirements for the particles used for the formation of photonic

crystals.

Keywords: complete factorial experiment; tetraethoxysilane; hydrolysis; photonic crystal; silicon (IV) oxide.

REFERENCES

1. Stober W., Finc A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26, no. 1, pp. 62-69.
2. Trofimova E.Yu., Aleksenskii A.E., Grudinkin S.A., Korkin I.V., Kurdyukov D.A., Golubev V.G. Vliyanie predvaritel'noi obrabotki tetraetoksisilana na sintez kolloidnykh chastits amorfnoho dioksida kremniya [The effect of preliminary treatment of tetraethoxysilane on the synthesis of the particles of amorphous silica]. *Kolloidnyi Zhurnal*, 2011, vol. 73, no. 4, pp. 535-539. (in Russian).
3. Potapov V.V., Kamashev D.V. Sintez blagorodnogo opala v gidrotermal'nom rastvore [The synthesis of noble opal in a hydrothermal solution]. *Fizika i Khimiya Stekla*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 124-136. (in Russian).
4. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 104, no. 1, pp. 95-106.
5. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A. Kolloidnye chastitsy dioksida kremniya dl'ya formirovaniya opalopodobnykh struktur [Colloidal particles of silica for the formation of opal-like structures]. *Fizika Tverdogo Tela*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 1072-1076. (in Russian).
6. Baryshev A.V., Kaplyanskii A.A., Kosobukin V.A. Photonic bandgap structure: from spectroscopy towards visualization. *Physical Review B*, 2004, vol. 70, pp. 113104-1-113104-4.