

*На правах рукописи*

**Немцев Иван Васильевич**



**Исследование микроструктуры и спектральных свойств  
опалоподобных материалов, синтезированных методом самосборки  
на основе субмикросфер полиметилметакрилата**

1.3.6. Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук*

Работа выполнена в Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН).

**Научный руководитель:** **Зырянов Виктор Яковлевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии ИФ СО РАН, г. Красноярск, Россия

**Официальные оппоненты:** **Логинов Юрий Юрьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва», г. Красноярск, Россия

**Ветлужский Александр Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории радиозондирования природных сред, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, Бурятия, Россия

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Конструкторско-технологический институт научного приборостроения Сибирского отделения Российской академии наук (КТИ НП СО РАН), г. Новосибирск, Россия

#### **Защита состоится**

«24» июня 2022 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.228.02 при ФИЦ КНЦ СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН по адресу 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38 и на официальном сайте ИФ СО РАН

<http://kirensky.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » мая 2022 года.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.228.02  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



Втюрин  
Александр  
Николаевич

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

В последнее время коллоиды на основе субмикросфер полимеров всё чаще находят своё применение в качестве темплатов для изготовления фотонных кристаллов (ФК) [1]. При достаточно большой объёмной доле и высокой монодисперсности сферические частицы могут упорядочиваться в гранецентрированную кубическую решётку за счёт самоорганизации [2]. Такие агрегаты называют опалоподобными структурами, или коллоидными кристаллами. Они могут селективно рассеивать свет, если длина волны сравнима с размером частиц и расстоянием между ними. Для необходимого оптического эффекта можно заполнить пустоты этого макро- или мезопористого материала соответствующим веществом. Синтетические опалы становятся классическими объектами для исследования трёхмерных ФК, фотонная запрещённая зона которых лежит в видимом диапазоне электромагнитного излучения. Идея использования искусственных опалоподобных структур в качестве примера трёхмерного фотонного кристалла была впервые предложена в работе [3], после публикации которой в первое же десятилетие было проведено множество исследований структуры и оптических свойств опалов и материалов опалового типа.

Обычно для изготовления кристаллического темплата используются полимерные сферические частицы субмикронного размера [4]. Периодические коллоидные кристаллы – опалы – уже нашли своё практическое применение в различных областях науки и техники: недорогие датчики влажности, работающие в реальном времени [5], фотонные чернила [6], структуры мониторинга высвобождения или поглощения лекарств [7], датчики глюкозы [8], устройства биометрического распознавания (от цветной дактилоскопии до контроля фотолюминесценции) [9]. Изготовление опалов часто связано с простыми физико-химическими методами, которые кажутся технологически привлекательными для приложений в перечисленных областях. Таким образом, можно сделать следующие выводы, определяющие актуальность диссертационных исследований: подходящие коллоидные частицы для применения в опалах в области настраиваемых цветов должны иметь размер нескольких сотен нанометров (чтобы соответствовать длине волны видимого света), быть высокомонодисперсными (для образования крупных высокоупорядоченных коллоидных кристаллов), быть стабильными и относительно просто синтезироваться. В данной работе мы описываем методику приготовления стабильных высокомонодисперсных сферических полимерных частиц, методы самоорганизации

этих частиц для получения высококачественных опалоподобных структур, исследование их оптических спектральных характеристик в зависимости от параметров микроструктуры.

**Целью диссертационной работы** является получение высокоупорядоченных опалоподобных материалов на основе сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) и исследование их спектральных свойств в зависимости от параметров микроструктуры.

Для достижения цели необходимо решить **следующие задачи:**

1. синтезировать стабильные монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата субмикронного размера;
2. получить высокоупорядоченные опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилата;
3. провести экспериментальные исследования и расчёт оптических спектральных свойств опалоподобных материалов в зависимости от параметров микроструктуры.

**Научная новизна диссертации состоит в следующем:**

1. Разработаны новые подходы к формированию высокостабильных субмикронных сферических частиц полиметилметакрилата с узкой полидисперсностью.
2. Получены трёхмерные высокоупорядоченные опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилата.
3. Проведены комплексные исследования их морфологических и физико-химических свойств.
4. Получены и исследованы спектры спектрально-селективного отражения от трёхмерных высокоупорядоченных коллоидных кристаллов.
5. На основе полученных спектров отражения выполнены расчёты среднего диаметра субмикросфер, плотности упаковки (фактора заполнения) и абсолютного отражения при нормальном падении.

**Практическая значимость работы**

Выявлены условия получения высокомонодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата субмикронного размера в водно-дисперсионной среде, а также условия получения высокостабильных сферических частиц в дисперсионных

средах с различной вязкостью. В качестве дисперсионных сред с различной вязкостью выбраны водные дисперсионные среды с замещением некоторого количества воды ацетоном или диметилсульфоксидом. Высокомонодисперсные и стабильные частицы способствуют формированию опалов с бездефектной структурой: в результате снижения степени усадки полимерных частиц уменьшается трещиноватость высокоупорядоченных образцов опала. Используя гибридный метод самоорганизации, можно получать трёхмерные опалоподобные материалы с высококачественной микроструктурой на основе субмикрочастиц полиметилметакрилата.

**Некоторые результаты диссертационной работы получены в рамках:**

— Междисциплинарного интеграционного проекта №5 СО РАН «Материалы и структурно-организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники», 2009-2011 гг.

— Проекта ФЦП "Кадры России" «Создание и исследование наноструктурированных сред для оптики, нанофотоники и спинтроники». Соглашение с Минобрнауки № 14.В37.21.0730 (научный руководитель – ак. Шабанов В.Ф.), 2012-2013 гг.

— Междисциплинарного интеграционного проекта № 43 СО РАН «Микро- и наноструктурированные среды для оптоэлектроники и СВЧ-техники» (научный руководитель – ак. Шабанов В.Ф.), 2012-2014 гг.

— Проекта № 24.29 Президиума РАН «Физико-химические основы создания и управления свойствами наноструктурированных материалов для оптоэлектроники, нанофотоники и спинтроники» (координатор - ак. Шабанов В.Ф.) программы № 24 фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов», 2013-2014 гг.

**а также включены в**

— Главу 9. Получение плёночных и трёхмерных фотонных кристаллов на основе диоксидов кремния, циркония и титана. Калинин Д.В., Морозов Е.В., **Немцев И.В.**, Сердобинцева В.В., Шабанов А.В., Шабанова О.В. С.197-227. монографии «Метаматериалы и структурно организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники». Под ред. В.Ф. Шабанова, В.Я. Зырянова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 369 с.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Снижение вязкости дисперсионной среды способствует получению сферических частиц полиметилметакрилата бóльшего диаметра и повышенной плотности, при этом снижается степень усадки.
2. Высокоупорядоченные самоорганизованные опалоподобные ПММА-структуры формируются при использовании гибридного метода самосборки вблизи границы раздела коллоидный кристалл-воздух.
3. Для высокоупорядоченных опалоподобных ПММА-структур, полученных гибридным методом самосборки, в спектрах брэгговского отражения одновременно проявляются пики, соответствующие плоскостям симметрии (111), (200), (220), (222), (311), при этом наиболее интенсивный пик отражения от плоскости (111) достигает 74% при угле падения  $12^\circ$  и может достигнуть 81% при нормальном падении.
4. Расчёт с использованием спектральных данных и модифицированного выражения Брэгга-Снеллиуса позволяет определить диаметр сферических частиц и объёмный коэффициент заполнения, обеспечивая хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными из электронной микроскопии.

### **Степень достоверности и апробация научных результатов**

Достоверность полученных результатов обуславливается справедливостью использования моделей и методов, не противоречащих общим физическим представлениям.

Также необходимая степень достоверности обеспечивается большим количеством экспериментов с применением современного научно-исследовательского оборудования, воспроизводимостью результатов, подтверждаемых статистической обработкой, публикациями в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах, хорошей согласованностью экспериментальных результатов с результатами теоретических расчётов, а также корреляцией с научными работами других авторов.

Результаты работы, включённые в диссертацию, докладывались на научных семинарах лаборатории молекулярной спектроскопии и отдела оптики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН (Красноярск, 2017-2021 гг.), а также были представлены и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях:

1) XVII Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова «Волны-2020» (23-28 августа, 2020 г., Москва).

2) 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-3 (1-4 сентября, 2020 г., Новосибирск).

3) Первая Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2020» (14 – 19 сентября, 2020 г., Красноярск).

4) VI International Conference on Information Technology and Nanotechnology ITNT-2020 (May 26th to 29th, 2020, Samara).

### **Публикации по теме работы**

Основные результаты диссертации изложены в 14 публикациях в отечественных и зарубежных изданиях, включая 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Из них 6 статей проиндексированы в наукометрических системах Web of Science и Scopus. Опубликовано 4 тезиса в сборниках трудов всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Список основных работ приводится в конце автореферата.

### **Личный вклад автора**

Все представленные в работе результаты получены лично автором или при непосредственном его участии. Вклад автора заключается в:

1. самостоятельном выявлении актуальных проблем в области формирования высокоупорядоченных опалоподобных структур, а также поиске и систематизации необходимой информации для проводимых исследований;

2. постановке целей и задач настоящей диссертационной работы совместно с научным руководителем д. ф.-м. н., проф. В.Я. Зыряновым;

3. оптимизации технологии синтеза субмикросфер полиметилметакрилата совместно с м.н.с. СКБТ «Наука» ФИЦ КНЦ СО РАН О.В. Шабановой;

4. изготовлении экспериментальных образцов опалоподобных материалов на основе сферических частиц полиметилметакрилата;

5. самостоятельном проведении исследований морфологических особенностей полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии и их паспортизации;

6. получении спектров оптического отражения и ДСК-спектров совместно с сотрудниками ИФ им. Л.В. Кириенского А.А. Иваненко, Н.П. Шестаковым и А.В. Черпахиным;

7. самостоятельном выборе и обосновании используемых в работе теоретических моделей и методов анализа данных электронно-микроскопических и оптических исследований;

8. интерпретации полученных результатов, подготовке и публикации статей совместно с научным руководителем д. ф.-м. н., проф. В.Я. Зыряновым, представлении докладов на конференциях по результатам исследований.

### **Основное содержание работы**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и списка цитируемой литературы, содержащего 238 наименований. После каждой главы представлены промежуточные выводы. Диссертация изложена на 157 печатных страницах и содержит 77 рисунков, 4 таблицы.

**Во введении** дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Также изложены характеристика работы; положения, выносимые на защиту; личный вклад автора в данную работу; список работ, опубликованных автором по теме диссертации; степень достоверности и апробация научных результатов.

**В первой главе** приведён литературный обзор работ, посвящённых исследованию природных и синтетических опалов. Глава повествует о составе и микроструктуре природных опалов, об их оптических свойствах, а также о методах изготовления искусственных опалоподобных структур на основе кремнезёма и полимерных сферических частиц. Обоснован выбор полимера для изготовления искусственных опалоподобных структур – полиметилметакрилата. Также сообщается о технологии получения инверсных опалоподобных структур, их потенциальном и реальном применении.

**Вторая глава** посвящена методам и проблемам синтеза монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата, а также методике формирования и особенностям изготовления искусственных опалоподобных структур посредством самоорганизации субмикросфер ПММА. Детально описан развитый способ получе-



ния высокоупорядоченной опалоподобной структуры гибридным методом самосборки. Используемые материалы и их характеристики приведены в *разделе 2.1*. В *разделе 2.2* представлен контролируемый метод синтеза монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата, в том числе – *in situ* ИК-спектроскопия реакционной смеси. Применяемый в работе контролируемый метод синтеза позволяет получать высокомонодисперсные полимерные сферические частицы.

В *разделе 2.3* перечислены апробированные методы формирования опалоподобных структур на основе полиметилметакрилата: горизонтальное испарение, осаждение в мениске, гравитационное вертикальное осаждение и получение опалоподобных структур гибридным методом самосборки (рисунок 1).

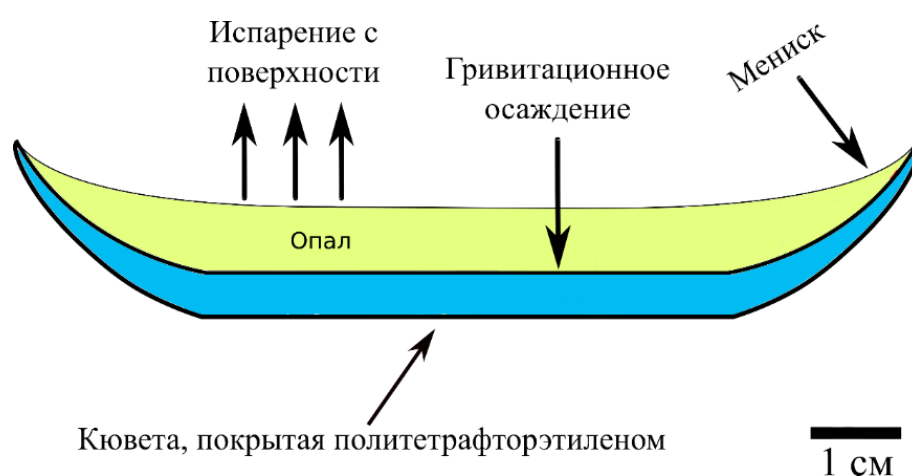


Рисунок 1 – Схематическое изображение сечения металлической кюветы (окрашено синим), покрытой политетрафторэтиленом и заполненной коллоидом полиметилметакрилата (окрашено жёлтым). Стрелочками отмечены кювета, а также зоны гравитационного осаждения, испарения с поверхности и мениска

Характерные текстуры фрагментов образцов, полученных методом самоорганизации сферических частиц полиметилметакрилата показаны на РЭМ-изображениях рисунка 2.

*Раздел 2.4* приводит результаты оптической спектроскопии используемых компонентов, коллоидов полиметилметакрилата и опалоподобных структур на их основе (рисунок 3).

Обнаружена низкая степень остаточных реагентов (непрореагировавших веществ) в результирующих коллоидах полиметилметакрилата. Определена стереорегулярность (тактичность) результирующего полимера. ИК-спектры образцов

показали, что синтезированный и обсуждаемый в данной работе полиметилметакрилат является синдиотактическим. На рисунке 4а приведено фото оптической приставки для получения брэгговских спектров отражения с переменным углом падения света. Углом падения в данном случае мы называем угол между падающим

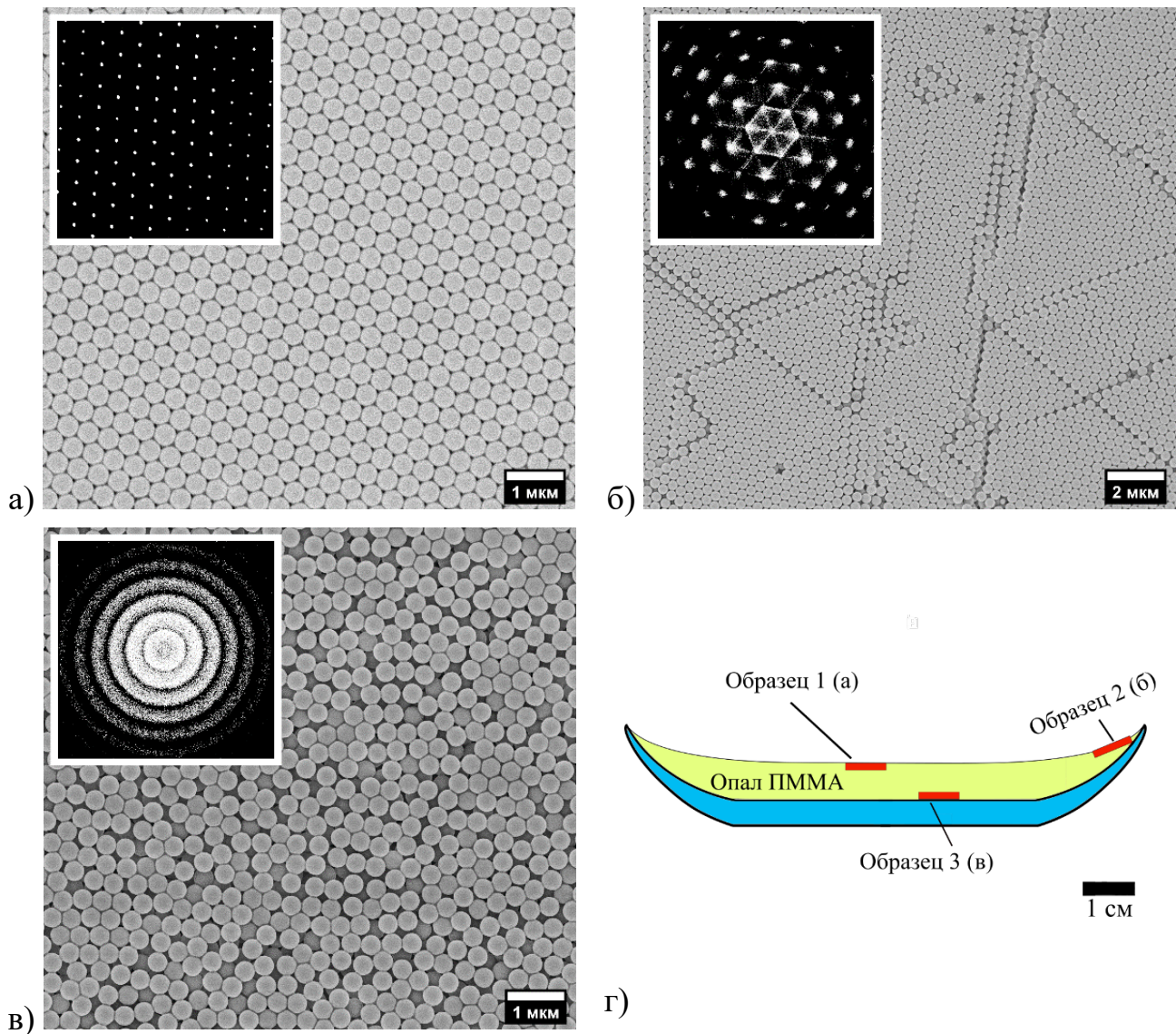


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии поверхности (111) опала из полиметилметакрилата, полученного гибридным методом самосборки. (а) образец 1, центр кюветы, граница раздела опал-воздух; (б) образец 2, менископодобная область, граница раздела опал-воздух; (в) образец 3, центр кюветы, граница раздела опал-кювета. На вставках представлены Фурье-преобразования, демонстрирующие монокристаллическую (а), квазикристаллическую (б) и поликристаллическую (в) структуры. (г) схематическое изображение сечения кюветы, на котором указаны места отбора проб

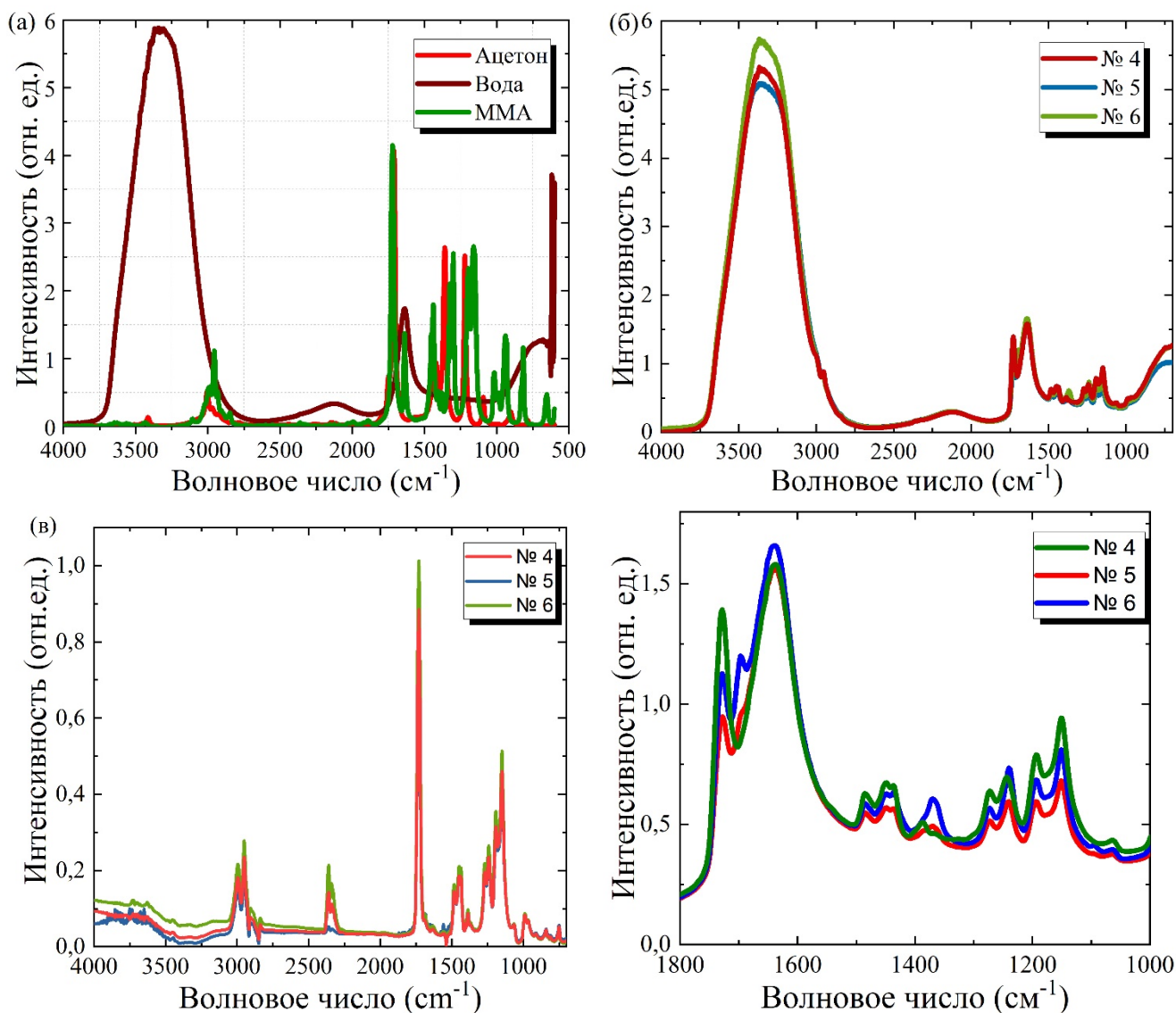


Рисунок 3 – ИК-спектры: (а) дистиллированного ацетона, дистиллированной воды, чистого ММА; (б) водной и водно-ацетоновой дисперсий образцов 4, 5, 6 (в) высушенных субмикрочастиц А и В (образцов 4, 5, 6); (г) обрезанная и увеличенная область (в) в диапазоне  $1800-1000\text{ см}^{-1}$

лучом и нормалью к плоскости (111) опала (рисунок 4б). Изложены методики пробоподготовки и эксперимента для получения спектров оптического отражения.

В разделе 2.5 описаны способы пробоподготовки и особенности исследования монодисперсных полимерных частиц и микроструктуры опалов на их основе методами сканирующей электронной микроскопии. Предложены методики пробоподготовки и визуализации сферических частиц полиметилметакрилата в сканирующем электронном микроскопе, а также пробоподготовки и исследования трёхмерных. Обнаружена высокая степень усадки субмикросфер полиметилметакрилата

под действием электронного пучка. Усадкой мы будем называть величину  $\Delta$ , приведённую в выражении (1), где  $D_0$  – это диаметр частиц до усадки,  $D_1$  – диаметр частиц после усадки.

$$\Delta = \frac{D_0 - D_1}{D_0} * 100\%, \quad (1)$$

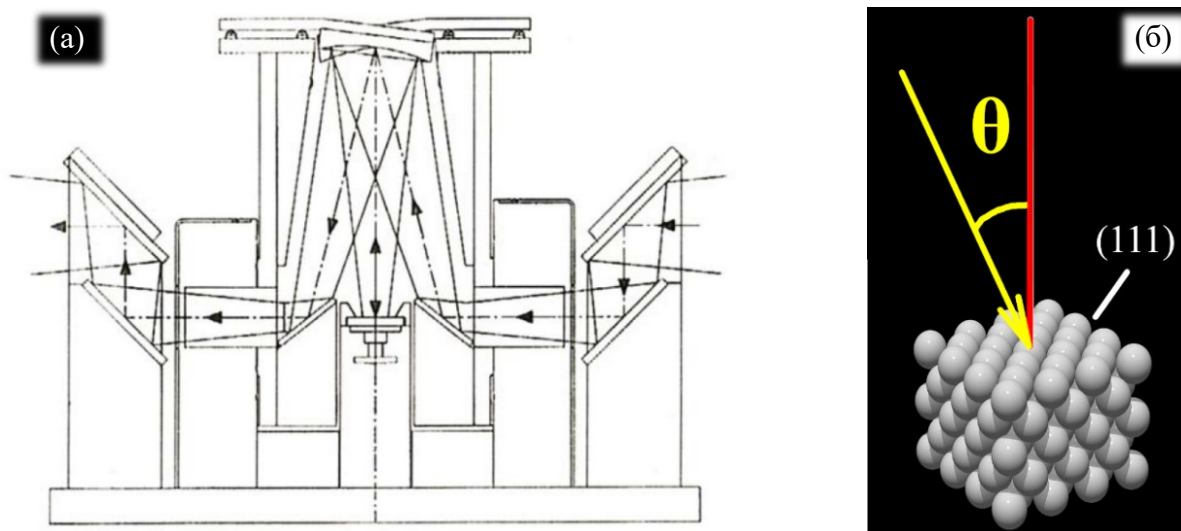


Рисунок 4 – (а) Схема приставки A513/Q к спектрометру «Bruker» Vertex 80V для получения спектров отражения с переменным углом; (б) Углом падения мы называем угол между падающим лучом и нормалью к плоскости (111) опала

В связи с высокой степенью усадки сферических частиц полиметилметакрилата предложена и оптимизирована методика оценки степени усадки с использованием электронной микроскопии (рисунок 5). Изложены основы получения, обработки и анализа электронных микрофотографий. Используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температуры стеклования различных образцов полиметилметакрилата. Результаты приведены в *разделе 2.6*.

**В третьей главе** изложена методика получения сферических высокомонодисперсных субмикрочастиц полиметилметакрилата с повышенной стабильностью, используя модифицированный метод синтеза (*раздел 3.1*). Описана методика исследования вязкости дисперсионной среды.

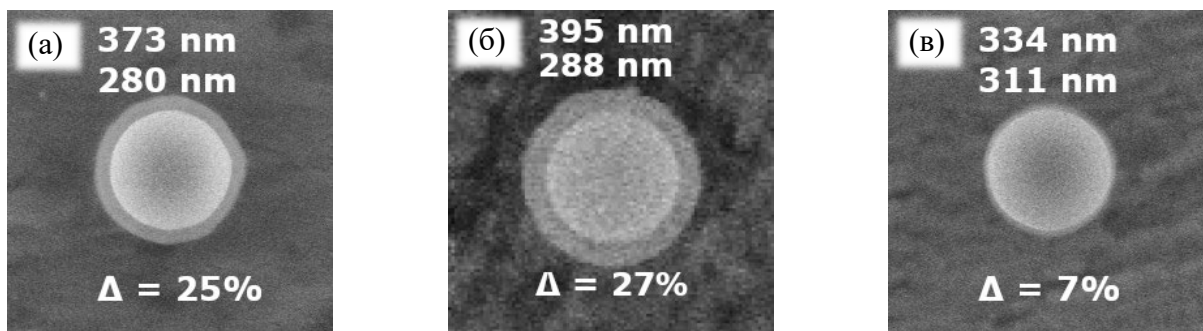


Рисунок 5 – РЭМ-изображения, демонстрирующие усадку сферических частиц полиметилметакрилата. На каждом снимке – два наложенных друг на друга РЭМ-изображения, полученных до и после усадки. (а) – частица, полученная в водной дисперсионной среде; (б) – частица, полученная в дисперсионной среде вода-диметилсульфоксид; (в) – частица, полученная в водно-ацетоновой дисперсионной среде. Вверху указаны диаметры до и после усадки, внизу – степень усадки, рассчитанная по формуле (1)

Проведён сравнительный анализ стабильности сферических частиц полиметилметакрилата. Показано, что, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать методику полимеризации и получать субмикрочастицы с требуемыми свойствами (раздел 3.2). В связи с этим часть работы направлена на изучение морфологической устойчивости сферических частиц полиметилметакрилата, синтезированных в различных дисперсионных средах с целью получения более стабильных частиц с меньшей усадкой. В качестве дисперсионных сред с различной вязкостью выбраны дисперсионные среды на основе замещения некоторого количества воды ацетоном или диметилсульфоксидом. Все данные отработанной технологии синтеза приведены в таблице 1.

В четвертой главе представлено исследование оптических свойств трёхмерных опалоподобных структур в зависимости от степени их упорядочения. В разделе 4.1 приведены спектры брэгговского отражения опалоподобных структур, полученных гибридным методом самосборки (рисунок 6а). Для каждого из образцов 1 и 2 опала было снято по 37 спектров отражения с переменным углом падения света. На рисунке 6б приведён пример всех 37-ми спектров отражения для высокоупорядоченного образца 1.

На основании полученных экспериментальных спектров отражения построена зависимость длины волны отражённого света от угла падения. Используя аппроксимацию этой экспериментальной зависимости (рисунок 7а) и модифицированное

Таблица 1 – Параметрическая таблица образцов субмикросфер А, В и D

	Объём ММА, мл	Объём воды, мл	Объём аце- тона, мл	Объём ДМСО, мл	Масса ини- циатора, г	Температура синтеза, °С	Средний диаметр ча- стиц до усадки, нм	Степень усадки, %	Средняя пер- воначальная вязкость дис- персионной среды, мкПа·с
1	50	670	0	0	0,1	75	237	24	978
2	50	640	30	0	0,1	75	254	14	933
3	50	600	70	0	0,1	72,7	286	12	876
4	100	620	0	0	0,2	75	308	13	953
5	100	590	30	0	0,2	75	330	9	908
6	100	550	70	0	0,2	72,7	358	7	853
7	100	590	0	30	0,2	75	355	17	988
8	100	550	0	70	0,2	75	351	22	1039
9	150	570	0	0	0,3	75	369	25	926
10	150	540	30	0	0,3	75	409	16	884
11	150	500	70	0	0,3	72,7	447	14	830

выражение Брэгга- Снеллиуса (2), выполнены расчёты длины волны максимума отражения при нормальном падении света, диаметра сферических частиц полиметил-метакрилата, формирующих опал, а также плотности объёмной упаковки полученного коллоидного кристалла.

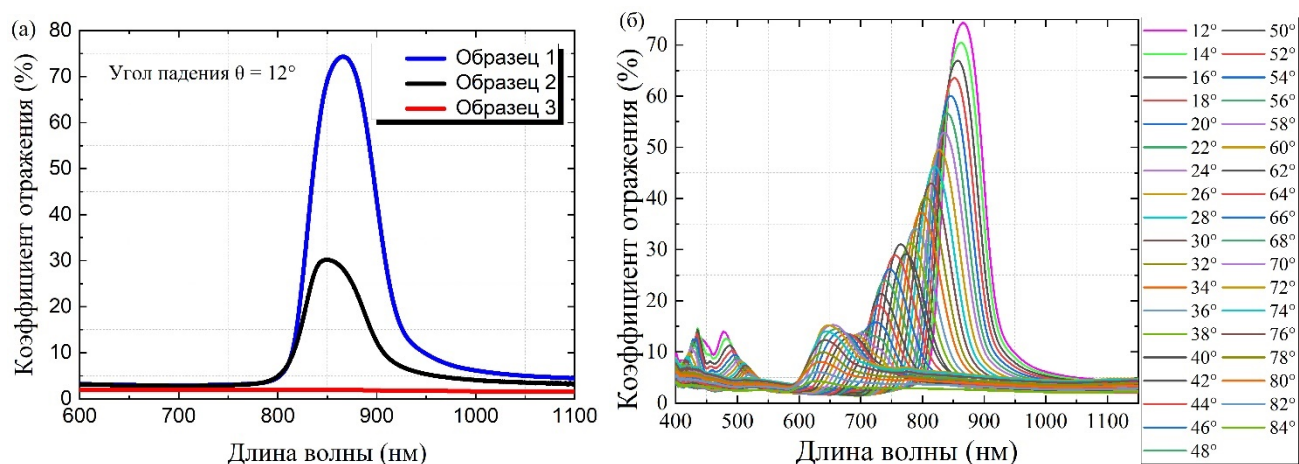


Рисунок 6 – (а) Коэффициент отражения (плоскость симметрии (111)) образцов 1, 2 и 3 (РЭМ-изображения которых приведены на рисунке 2) при угле падения  $\theta = 12^\circ$  к нормали. (б) Зависимость коэффициента отражения образца 1 от длины волны падающего под переменным углом света. Вставка справа показывает величину угла падения по отношению к нормали

$$\lambda_{max} = 2d_{111}\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta} \quad (2)$$

где  $\lambda_{max}$  - длина волны максимума отражения, а  $d_{111}$  – расстояние между плоскостями (111), зависящее от диаметра сферы для ГЦК решётки, согласно выражению (3):

$$d_{111} = D\sqrt{2/3} \quad (3)$$

В свою очередь, эффективный показатель преломления  $n_{eff}$  может быть рассчитан с учётом показателя преломления  $n_i$  и объёмной доли (плотности упаковки)  $f_i$  для структурных единиц (составляющих) опала из следующего соотношения:

$$n_{eff}^2 = fn_{ПММА}^2 + (1 - f)n_{ВОЗ}^2 \quad (4)$$

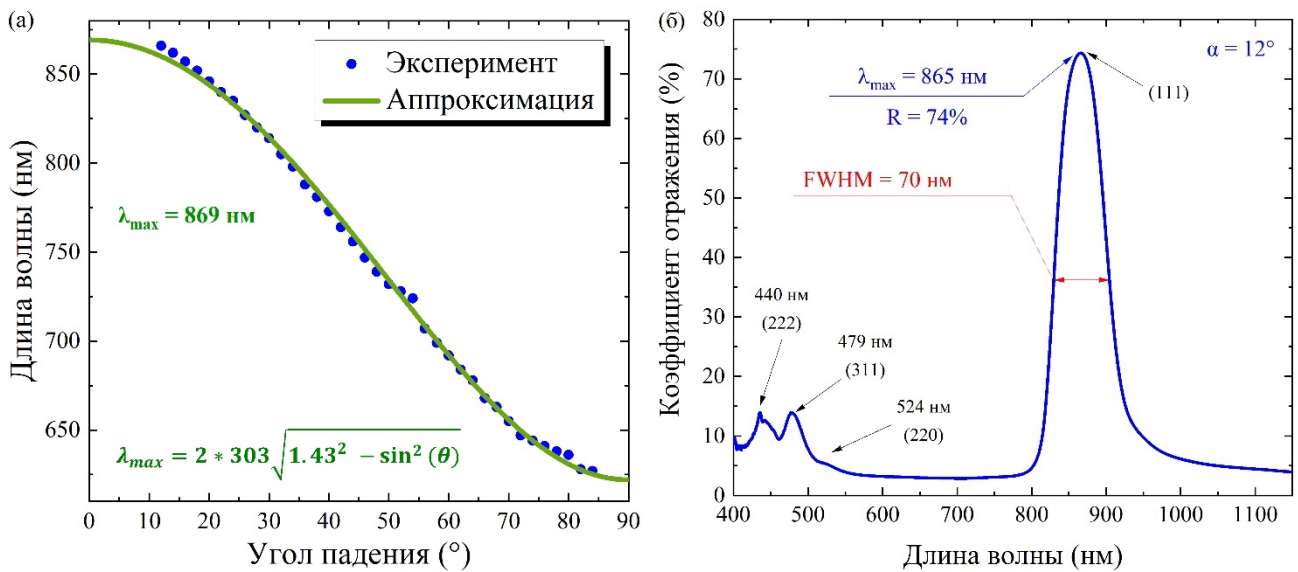


Рисунок 7 – (а) Зависимость длины волны максимума отражения от угла падения по отношению к нормали для образца 1. Синие точки – экспериментальные результаты, зелёная кривая – аппроксимация, выполненная по представленному на рисунке уравнению. (б) Спектр оптического отражения высокоупорядоченного опала при угле падения  $12^\circ$  к нормали (образец 1). На спектре показаны максимальная отражательная способность  $R$ , длина волны максимума отражения и полная ширина пика на полувысоте. Под длиной волны центра ФЗЗ в круглых скобках располагаются наименования кристаллографических плоскостей, на которых происходит отражение в коллоидном кристалле при данном угле падения

Более детально изучен и проанализирован спектр отражения от высокоупорядоченного образца 1, приведённой на рисунке 2а. Этот спектр получен при угле падения  $\theta = 12^\circ$  к нормали и представлен отдельно на рисунке 7б.

На основании оптических спектров отражения (рисунок 6б) построена экспериментальная зависимость коэффициента отражения от угла падения для пика от плоскости (111) для высокоупорядоченного образца 1 и экстраполирована до угла падения  $\theta = 0^\circ$  (рисунок 8) с использованием соотношения  $R = R_0 + A \cdot \sin(\text{Pi} \cdot (\theta - \text{xc}) / w)$ , где  $R_0$ ,  $A$ ,  $\text{xc}$ ,  $w$  – подгоночные параметры. Таким образом получено расчётное значение максимума отражения при нормальном падении света на плоскость (111) опала. Эта величина составила 81%.

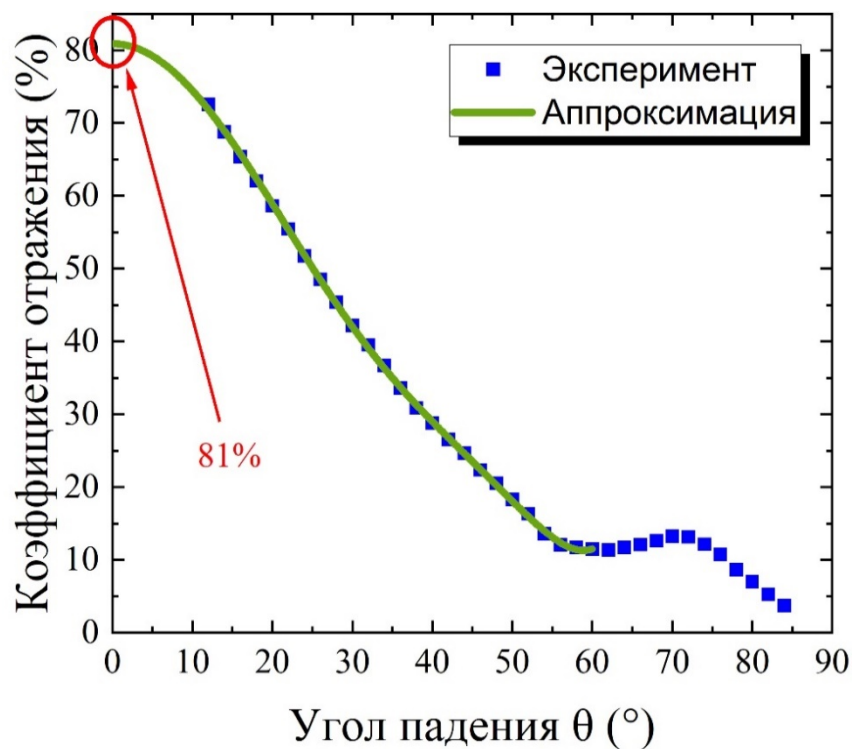


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента отражения от угла падения для образца 1. Синие точки – экспериментальные результаты, зелёная кривая – аппроксимация

В разделе 4.2 продемонстрированы оптические спектры множественной брэгговской дифракции, демонстрирующие кристаллическую структуру полученных опалов (рисунок 9) для угла падения  $56^\circ$ . Как видно, в случае высокоупорядоченного опала в спектре отражения одновременно проявляются рефлекссы, соответствующие плоскостям симметрии (111), (200), (220), (222), (311).



Следует отдельно рассмотреть спектр отражения при угле падения близком к  $55^\circ$  по отношению к нормали. При этом угле наблюдается эффект множественной брэгговской дифракции (*multiple Bragg diffraction*), когда одновременно проявляются пики от нескольких плоскостей симметрии. Внутренний угол между плоскостями (111) и (200) равен  $55^\circ$ . Как следует из рисунка 6б, при отклонении падающего луча от нормали пик, соответствующий плоскости (111), уменьшается по интенсивности и сдвигается влево, в сторону коротких длин волн. При этом падающий луч все больше приближается к нормали к плоскости (200), а пик отражения от этой плоскости сдвигается вправо, в сторону более длинных волн, и его интенсивность

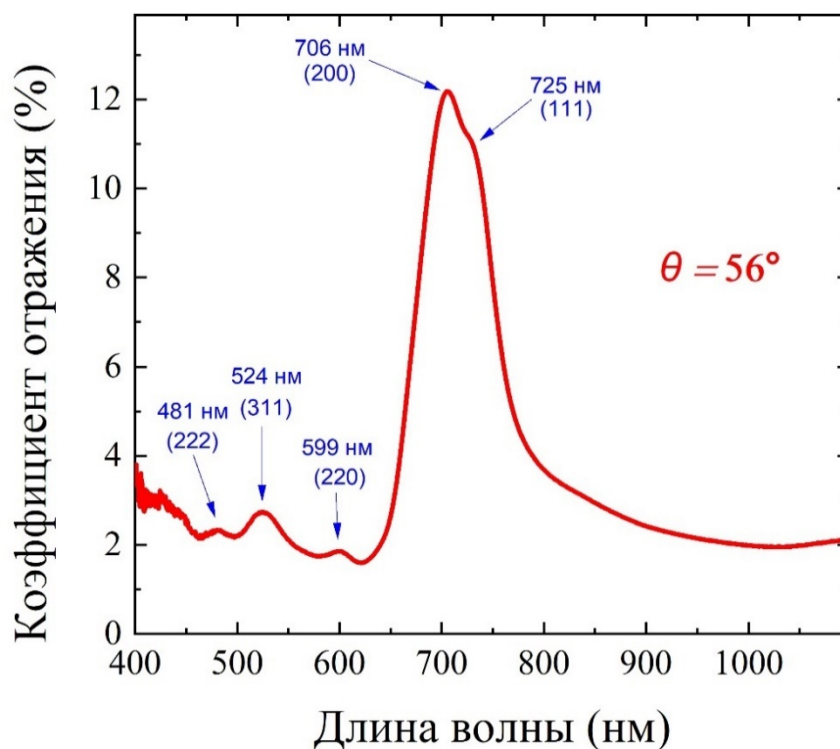


Рисунок 9 – Спектр оптического отражения высокоупорядоченного опала при угле падения  $56^\circ$ . Образец 1. Указаны спектральные положения пиков в спектре отражения. Под ними, в круглых скобках, – названия соответствующих кристаллографических плоскостей

увеличивается. Как видно из рисунка 9 при угле падения  $56^\circ$  наблюдается наложение двух этих пиков, что может затруднить их идентификацию и анализ по отдельности интенсивность увеличивается. Как видно из рисунка 9 при угле падения  $56^\circ$  наблюдается наложение двух этих пиков, что может затруднить их идентификацию и анализ по отдельности.

Ключевые параметры, экспериментально определённые с помощью сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии, а также теоретически рассчитанные данные, были занесены в таблицу 2 для более удобного сравнения.

Таблица 2 – Сводная параметрическая таблица экспериментальных и теоретических данных образцов 1, 2 и 3

Параметр / Номер образца	1	2	3
Место отбора образца	Верх	Мениск	Низ
Средний диаметр, оценённый с помощью РЭМ, нм	375	372	377
Средний диаметр, определённый из спектров, нм	372	375	378
Плотность упаковки кристаллической решётки, %	88	81	–
Плотность упаковки, определённая с помощью РЭМ, %	87	83	–
Нормированное отражение при 12°, %	74	30	4
Экстраполированное нормированное отражение при 0°, %	81	41	–
Ширина пика на полувысоте (FWHM) при 12°, нм	70	76	203

### Основные результаты

В ходе выполнения диссертационной работы развиты новые технологические подходы к получению сферических частиц полиметилметакрилата, используя контролируемый метод синтеза. В результате выполнения данного этапа работ получены высокостабильные сферические частицы полиметилметакрилата с индексом полидисперсности менее 3%.

В работе предложено использовать гибридный метод самосборки опалоподобных структур, изучение которых с помощью сканирующей электронной микроскопии выявило высокую степень упорядочения сферических частиц полиметилметакрилата в периодические структуры искусственного опала.

Использование дифференциальной сканирующей калориметрии позволило определить температуру стеклования получаемого материала, которая задаёт температурный диапазон возможного применения опалового темплата в качестве жертвенной полимерной структуры. ИК-спектроскопия используемых компонентов и полученного коллоида полиметилметакрилата обнаружила низкую степень остаточных реагентов (непрореагировавших веществ) и позволила определить стереорегулярность (тактичность) результирующего полимера.

В работе также обсуждаются результаты получения и исследования сферических частиц полиметилметакрилата с повышенной стабильностью. С использованием разработанной методики оценки вязкости дисперсионной среды в режиме динамического наблюдения экспериментально показано, что:

1. используя более сложную дисперсионную среду, удаётся модифицировать классическую методику полимеризации и получать монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата с повышенной стабильностью (степень усадки снижается с 27% до 7%);
2. различные свойства сферических частиц обусловлены в первую очередь двумя факторами: вязкостью дисперсионной среды (вязкость дисперсионной среды может изменяться путём замещения некоторого количества воды, например, на ацетон или диметилсульфоксид) и взаимной растворимостью компонентов эмульсии.
3. уменьшение вязкости дисперсионной среды приводит к образованию более крупных и плотных сферических частиц.

Результаты исследования угловых зависимостей спектров оптического отражения трёхмерных коллоидных кристаллов – опалов, полученных гибридным методом самосборки из сферических частиц полиметилметакрилата, выявили следующие особенности:

1. самый разупорядоченный образец показал наименьшую отражательную способность, в то время как высокоупорядоченный кристалл – максимальную;
2. длина волны максимума отражения смещается в сторону длинных волн (красное смещение) при уменьшении угла падения;
3. в высокоупорядоченном образце опалоподобной структуры на основе сферических частиц полиметилметакрилата одновременно наблюдается множественная брэгговская дифракция. Форма полученных спектров и положения пиков свидетельствует о высококачественном трёхмерном опале, состоящем из нескольких десятков высокоупорядоченных слоёв.

Модифицированное выражение Брэгга-Снеллиуса даёт возможность теоретически рассчитать следующие физические параметры из экспериментальных спектров отражения:

1. длину волны максимумов отражения при прямом падении света на поверхность (111) опала;

2. максимальный коэффициент отражения при нормальном падении света на поверхность (111) опала;
3. диаметр частиц;
4. плотность объёмной упаковки ГЦК-структуры коллоидных кристаллов.

Следует особо подчеркнуть, что диаметр частиц и плотность объёмной упаковки, рассчитанные на основе экспериментальных спектров оптического отражения, хорошо согласуются с данными, полученными экспериментально в результате исследования с помощью электронной микроскопии.

### **Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:**

[1] Шабанова, О.В. Исследование условий получения наноразмерных монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата / О.В. Шабанова, А.В. Шабанов, **И.В. Немцев** // Сибирский журнал науки и технологий. – 2011. – №4, Вып.37. – С.201-205.

[2] **Немцев, И.В.** Исследование сферических частиц полиметилметакрилата и искусственных опалов на их основе методом растровой электронной микроскопии / И.В. Немцев, О.В. Шабанова, А.В. Шабанов // Сибирский журнал науки и технологий. – 2012. – №1, Вып.41. – С.126-129.

[3] Shabanova, O.V. Features of self-assembly of opal-like structures based on poly(methyl methacrylate) submicron dispersions / O.V. Shabanova, M.A. Korshunov, **I.V. Nemtsev**, A.V. Shabanov // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – Vol.11, Is.9–10. – P.633-639.

[4] **Nemtsev, I.V.** Angle-resolved reflection spectroscopy of high-quality PMMA opal crystal / I.V. Nemtsev, I.A. Tambasov, A.A. Ivanenko, V.Y. Zyryanov // Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications. – 2018. – Vol.28, – P.37-44.

[5] **Nemtsev, I.V.** Morphology stability of polymethylmethacrylate nanospheres formed in water – acetone dispersion medium / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, N.P. Shestakov, A.V. Cherepakhin, V.Y. Zyryanov // Applied Physics A. – 2019. – Vol.125, – P.738-750.

[6] **Nemtsev, I.V.** Opal-like structures based on polymethylmethacrylate submicrosphere / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, I.A. Tambasov, A.A. Ivanenko, V.Y. Zyryanov // Memoirs of the Faculty of Physics. – 2020. – Vol.5, – P.2050101.

[7] Shabanova, O. V. Development of SEM method for analysis of organ-containing objects using inverse opals / O. V. Shabanova, **I. V. Nemtsev**, A. V. Shabanov // Siberian Journal of Science and Technology. – 2020. – Vol.21, Is.4. – P.565-573.

[8] **Nemtsev, I. V.** Photonic crystal structures based on submicron particles of polymethyl methacrylate / I. V. Nemtsev, O. V. Shabanova, N.P. Shestakov, A.A. Ivanenko, A. V. Cherepakhin, V. Ya Zyryanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol.1745, Is.1. – P.12024.

[9] **Nemtsev, I. V.** Manufacturing of Opals from Polymethylmethacrylate Particles in Dispersion Media with Different Viscosities / I. V. Nemtsev, O. V. Shabanova // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2021. – Vol.14, Is.2. – P.178-185.

[10] **Nemtsev, I. V.** Methods to determine crystal lattice parameters of opal-like structures / I. V. Nemtsev, O. V. Shabanova, I.A. Tambasov, A.A. Ivanenko, A. V. Cherepakhin, N.P. Shestakov, V.Y. Zyryanov // Journal of Structural Chemistry. – 2021. – Vol.62, Is.4. – P.641-650.

[11] **Немцев, И.В.** Опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилата // XVII Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова «Волны-2020»: тезисы докл. Всерос. конф. (23-28 августа, 2020 г., Москва) – Москва, 2020 – С.35-38.

[12] **Немцев, И.В.** Методы определения параметров кристаллической решётки опалоподобных структур // 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-3: тезисы докл. Всерос. конф. (Новосибирск, 1-4 сентября 2020 г., Новосибирск) – Новосибирск, 2020. – С.113-114.

[13] **Немцев, И.В.** Синтез опалов из частиц полиметилметакрилата в дисперсионных средах с различной вязкостью // Первая Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2020»: тезисы докл. Всерос. конф. с междунар. участием (14–19 сентября 2020 г., Красноярск) – Красноярск, 2020.– С.173–174.

[14] **Nemtsev, I.V.** Photonic crystal structures based on submicron particles of polymethyl methacrylate // VI International Conference on Information Technology and Nanotechnology ITNT-2020: тезисы докл. Междунар. конф. (May 26th to 29th, 2020, Samara) – Samara, 2020.– P.608–614.

### Список цитированной литературы:

- [1] Biswas, R. Photonic band gaps in colloidal systems / R. Biswas, M. Sigalas, G. Subramania, K. Ho // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1998. – Vol.57, Is.7. – P.3701–3705.
- [2] Goodwin, J.W. Properties of concentrated colloidal dispersions / J.W. Goodwin, R.H. Ottewill // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol.87, Is.3. – P.357–369.
- [3] Astratov, V.N. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects / V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Y.A. Vlasov // *Il Nuovo Cimento D*. – 1995. – Vol.17, Is.11–12. – P.1349–1354.
- [4] Ali, U. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) / U. Ali, K.J.A. Karim, N.A. Buang // *Polymer Reviews*. – 2015. – Vol.55, Is.4. – P.678–705.
- [5] Gallego-Gómez, F. Bare Silica Opals for Real-Time Humidity Sensing / F. Gallego-Gómez, M. Morales, A. Blanco, C. López // *Advanced Materials Technologies*. – 2019. – Vol.4, Is.2. – P.1800493.
- [6] Arsenault, A.C. Development of photonic crystal composites for display applications / A.C. Arsenault, D.P. Puzzo, A. Ghossoub, I. Manners, G.A. Ozin // *Journal of the Society for Information Display*. – 2007. – Vol.15, Is.12. – P.1095–1098.
- [7] Li, Y.Y. Polymer Replicas of Photonic Porous Silicon for Sensing and Drug Delivery Applications / Y.Y. Li, F. Cunin, J.R. Link, T. Gao, R.E. Betts, S.H. Reiver, V. Chin, S.N. Bhatia, M.J. Sailor // *Science*. – 2003. – Vol.299, Is.5615. – P.2045–2047.
- [8] Nakayama, D. Simple and precise preparation of a porous gel for a colorimetric glucose sensor by a templating technique / D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, K. Kataoka // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2003. – Vol.42, Is.35. – P.4197–4200.
- [9] Arsenault, A.C. From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals / A.C. Arsenault, T.J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R.Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G.A. Ozin // *Nature Materials*. – 2006. – Vol.5, Is.3. – P.179–184.

---

Отпечатано в типографии Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук –  
обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Тираж 70 экз. Заказ № 2. Объем 1,4 усл. печ. л. Формат 60×84/16.  
660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 38

