

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской  
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Немцев Иван Васильевич

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

Специальность 1.3.6. Оптика

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

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
Зырянов Виктор Яковлевич

Красноярск – 2022

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы. Опалы .....	16
1.1 Природные опалы .....	16
1.1.1 Состав и структура природных опалов.....	16
1.1.2 Оптические свойства природных опалов .....	23
1.2 Искусственные опалоподобные структуры .....	26
1.2.1 Микроструктура и спектральные свойства синтетических опалов .....	26
1.2.3 Методы изготовления опалоподобных структур на основе кремнезёма	37
1.2.4 Опалоподобные структуры на основе органических материалов.....	42
1.2.5 Инверсные опалы .....	44
Выводы к главе 1 .....	52
Глава 2 Методы изготовления и исследования опалоподобных структур на основе субмикросфер полиметилметакрилата.....	54
2.1 Используемые материалы и их характеристики.....	54
2.2 Контролируемый метод синтеза монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата.....	54
2.3 Методы формирования опалоподобных структур на основе полиметилметакрилата.....	63
2.3.1 Горизонтальное испарение.....	64
2.3.2 Осаждение в мениске .....	66
2.3.3 Гравитационное вертикальное осаждение.....	68
2.3.4 Получение опалоподобных структур гибридным методом самосборки.	72
2.4 Оптическая спектроскопия используемых компонентов, коллоидов полиметилметакрилата и опалоподобных структур на их основе .....	77
2.4.1 <i>in situ</i> инфракрасная спектроскопия коллоида полиметилметакрилата..	77
2.4.2 Инфракрасная Фурье-спектроскопия исходных химических реактивов и полученных на их основе коллоидов полиметилметакрилата .....	81
2.4.3 Получение спектров брэгговского отражения на опалоподобных структурах .....	83
2.5 Сканирующая электронная микроскопия для изучения монодисперсных частиц полиметилметакрилата и микроструктуры опалов на их основе.....	86

2.5.1 Методика пробоподготовки органических материалов для сканирующей электронной микроскопии.....	86
2.5.2 Получение, обработка и анализ электронных микрофотографий.....	93
2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	100
Выводы к главе 2 .....	104
Глава 3 Субмикросферы для опалоподобных структур с повышенной стабильностью .....	105
3.1 Модификация метода синтезирования сферических монодисперсных субмикрочастиц полиметилметакрилата.....	105
3.2 Сравнительный анализ стабильности сферических частиц полиметилметакрилата.....	107
Выводы к главе 3 .....	116
Глава 4 Спектральные свойства трёхмерных опалоподобных структур в зависимости от степени их упорядочения .....	117
4.1 Спектры брэгговского отражения опалоподобных структур, полученных гибридным методом самосборки .....	117
4.2 Оптические спектры множественной брэгговской дифракции .....	124
Выводы к главе 4 .....	127
Список сокращений и условных обозначений.....	129
Благодарности.....	130
Список используемой литературы .....	132

## Введение

*«Там, внизу, много места».*

*Р.Ф. Фейнман*

### Характеристика работы

Диссертационная работа посвящена развитию методов изготовления и изучению спектральных свойств опалоподобных структур, сформированных из сферических частиц полиметилметакрилата, в зависимости от степени их упорядочения.

### Актуальность темы

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 [4, 5, 14, 6–13].

Обычно для изготовления кристаллического темплата используются полимерные сферические частицы субмикронного размера [15–18]. Периодические коллоидные кристаллы – опалы – уже нашли своё практическое применение в различных областях науки и техники: недорогие датчики влажности, работающие в реальном времени [19], фотонные чернила [20], структуры мониторинга высвобождения или поглощения лекарств [21], датчики глюкозы [22], устройства биометрического распознавания (от цветной дактилоскопии до контроля фотолюминесценции) [23]. 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.

### **Цель диссертационной работы**

Получение высокоупорядоченных опалоподобных материалов на основе сферических частиц полиметилметакрилата 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 спектральных оптических 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 брэгговского 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:**

1. выявлены условия получения высокомонодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата субмикронного размера в водно-дисперсионной среде;
2. выявлены условия получения высокостабильных сферических частиц в дисперсионных средах с различной вязкостью;

3. гибридным методом самоорганизации получены трёхмерные опалоподобные материалы с высококачественной микроструктурой на основе субмикрочастиц ПММА.

#### **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.

#### **Личный вклад автора**

Все представленные в работе результаты получены лично автором или при непосредственном его участии. Вносимый 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. Киренского А.А. Иваненко, Н.П. Шестаковым и А.В. Черепахиным;
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.

### **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.

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

- 1) Шабанова О.В., Шабанов А.В., **Немцев И.В.** Исследование условий получения наноразмерных монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата // Сибирский журнал науки и технологий – 2011. – №4, вып.37. – С.201-205.
- 2) **Немцев И.В.**, Шабанов А.В., Шабанова О.В. Исследование сферических частиц полиметилметакрилата и искусственных опалов на их основе методом растровой электронной микроскопии // Сибирский журнал науки и технологий – 2012. – №1, вып.41. – С.126-129.
- 3) Shabanova O.V., Korshunov M.A., **Nemtsev I.V.**, Shabanov A.V. Features of self-assembly of opal-like structures based on poly(methyl methacrylate) submicron dispersions // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – Т.11, №9–10. – P.633–639.
- 4) **Nemtsev I.V.**, Tambasov I.A., Ivanenko A.A., Zyryanov V.Ya. Angle-resolved reflection spectroscopy of high-quality PMMA opal crystal // Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications. – 2018. – Vol. 28. – P.37-44
- 5) **Nemtsev I.V.**, Shabanova O.V., Shestakov N.P., Cherepakhin A.V., Zyryanov V.Ya. Morphology stability of polymethylmethacrylate nanospheres formed in water-acetone dispersion medium Applied Physics A. – 2019. – Vol.125, Is.10. – P.738-750.
- 6) **Nemtsev I.V.**, Shabanova O.V., Tambasov I.A., Ivanenko A.A., Zyryanov V.Y. Opal-like structures based on polymethylmethacrylate submicrosphere // Memoirs of the Faculty of Physics. – 2020. – № 5. P.2050101.
- 7) Shabanova O.V., **Nemtsev I.V.**, Shabanov A.V. Development of SEM method for analysis of organ-containing objects using inverse opals // Siberian Journal of Science and Technology. – 2020. Vol. 21 (4). – P.565-573.
- 8) **Nemtsev I.V.**, Shabanova O.V., Shestakov N.P., Ivanenko A.A., Cherepakhin A.V. and Zyryanov V.Ya. Photonic crystal structures based on submicron

particles of polymethyl methacrylate // Journal of Physics Conference Series. – 2021. Vol. 1745. – P. 012024.

9) **Nemtsev I.V.** and Shabanova O.V. Manufacturing of opals from polymethylmethacrylate particles in dispersion media with different viscosities. Manufacturing of opals from polymethylmethacrylate particles in dispersion media with different viscosities // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2021. Vol. 14(2). – P. 178–185.

10) **Nemtsev I. V.,** Shabanov O. V., Tambasov I. A., Ivanenko A. A., Cherepakhin A. V., Shestakov N. P., and Zyryanov V. Ya. Methods to determine crystal lattice parameters of opal-like structures // Journal of Structural Chemistry. – 2021. Vol. 62, No 4. – P. 641-650.

#### **Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций:**

1) **Немцев И.В.,** Шабанова О.В., Тамбасов И.А., Иваненко А.А., Зырянов В.Я. Опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилата // XVII Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова «Волны-2020» (23-28 августа, 2020 г., Москва): под общ. ред. А.Н. Калиша; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет – Москва, 2020. – С.35-38.

2) **Немцев И.В.,** Тамбасов И.А., Иваненко А.А., Шабанова О.В., Зырянов В.Я. Методы определения параметров кристаллической решётки опалоподобных структур // 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-3 (1-4 сентября, 2020 г., Новосибирск): под ред.: Я.В. Зубавичуса, С.В. Цыбули –ИК СО РАН – Новосибирск, 2020. – С.113-114.

3) **Немцев И.В.**, Шабанова О.В. Синтез опалов из частиц полиметилметакрилата в дисперсионных средах с различной вязкостью // Первая Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2020» (14 – 19 сентября, 2020 г., Красноярск): ИФ СО РАН – Красноярск, 2020. – С.173-174.

4) **Nemtsev I.V.**, Shabanova O.V., Shestakov N.P., Ivanenko A.A., Cherepakhin A.V., Zyryanov V.Ya. Photonic crystal structures based on submicron particles of polymethyl methacrylate // VI International Conference on Information Technology and Nanotechnology ITNT-2020 (May 26th to 29th, 2020, Samara): in 4 vol / edited by S.V. Karpeev; Samara National Research University – Samara, 2020. – Vol. 1. – P. 608-614.

### **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, включенные 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. VI International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT-2020), Samara, 2020;
2. XVII Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова («Волны-2020»), Москва, 2020;
3. 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-3, Новосибирск, 2020;
4. Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2020», Красноярск, 2020.

**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.

### **Структура и объем 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.

### **Публикации автора по главам**

- Глава 1 [172]
- Глава 2 [186, 190, 191, 192, 212, 213, 216]
- Глава 3 [222, 223, 233]
- Глава 4 [235, 238]

### **Краткое содержание диссертации**

**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, в том числе – получение высокоупорядоченной фотонно-кристаллической структуры новым гибридным методом самосборки. Представлены основы методики и пробоподготовки для изучения монодисперсных полимерных частиц и микроструктуры опалов на их основе методами сканирующей электронной микроскопии, *in situ* ИК-спектроскопии реакционной смеси, ИК Фурье-спектроскопии коллоида полиметилметакрилата и используемых материалов, методика и результаты дифференциальной сканирующей калориметрии результирующего полимера – полиметилметакрилата, а также методика и результаты оптической спектроскопии трёхмерных опалов. Приведена схема оптической приставки для получения спектров отражения с переменным углом, изложены методики пробоподготовки и эксперимента для получения спектров оптического отражения.

**В третьей главе** изложена методика получения сферических высокомонодисперсных субмикрочастиц полиметилметакрилата с повышенной стабильностью, используя модифицированный метод синтеза. Описана методика исследования вязкости дисперсионной среды. Показано, что, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать методику полимеризации и получать субмикрочастицы с требуемыми свойствами. 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.

**В четвертой главе** представлено исследование оптических свойств трёхмерных опалоподобных структур в зависимости от степени их упорядочения. Приведены спектры брэгговского отражения опалоподобных структур, полученных гибридным методом самосборки. На основании полученных экспериментальных спектров отражения построена зависимость длины волны отражённого света от угла падения. Используя аппроксимацию этой экспериментальной зависимости и модифицированное выражение Брэгга-Снеллиуса, выполнены расчёты длины волны максимума отражения при нормальном падении света, диаметра сферических частиц полиметилметакрилата, формирующих опал, а также плотности объёмной упаковки полученного коллоидного кристалла. 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.

Продемонстрированы оптические спектры множественной брэгговской дифракции, демонстрирующие кристаллическую структуру полученных опалов 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). Наиболее интенсивный пик отражения от плоскости (111) достигает 74% при угле падения  $12^\circ$  и может достигнуть 81% при нормальном падении.

После каждой главы представлены выводы, отражающие основные, самые значимые, моменты.

## Глава 1 Обзор литературы. Опалы

### 1.1 Природные опалы

#### 1.1.1 Состав и структура природных опалов

Фотонные кристаллы (ФК), в виде трёхмерно упорядоченных периодических структур, присутствуют в окружающем мире как в форме геологических образований, так и объектов живой природы: от опаловых драгоценных камней и жуков, до птичьих перьев и крыльев бабочек, а их общая характеристика – радужный цвет [24–26]. Этот зависящий от направления цвет (цвет, который меняется в зависимости от угла наблюдения) возникает не только из-за какого-либо поглощения или пигментации, но также вызван и взаимодействием света с периодической или случайной архитектурой естественного строения этих материалов, как показано на рисунке 1.1. ФК зачастую проще всего анализировать по аналогии с кристаллической решёткой полупроводниковых материалов. В полупроводнике электрон, проходящий через упорядоченную атомную решётку, испытывает периодический потенциал. Это взаимодействие создаёт полосу энергий, по которой электронам запрещено распространяться в любом направлении. Так же, как полупроводник влияет на поток электронов, ФК влияет на поток фотонов. Вследствие чередования различных диэлектрических сред и высокого контраста их показателей преломления свет рассеивается и/или дифрагирует от различных поверхностей, создавая полосу запрещённых частот, в которой интерференция рассеянных волн деструктивна во всех направлениях. Свет не может распространяться в этой области частот, и чем больше контраст показателя преломления, тем шире становится эта фотонная запрещённая зона (ФЗЗ). Полная ФЗЗ – это характеристика, наблюдаемая только в ФК, где распространение света запрещено во всех направлениях. Неполная ФЗЗ, или псевдощель, иногда называемая «стоп-зоной», – это такая зона, которая запрещает

свету распространяться только в некоторых направлениях. Контраст показателя преломления и топология решётки влияют на реализацию полной ФЗЗ, но затронутый диапазон длин волн определяется расстоянием между структурными элементами, или параметром кристаллической решётки. Наличие ФЗЗ и потенциальной возможности настраивать её положение в соответствии с конкретными частотами – это, пожалуй, самое привлекательное качество ФК.

### Natural photonic crystals

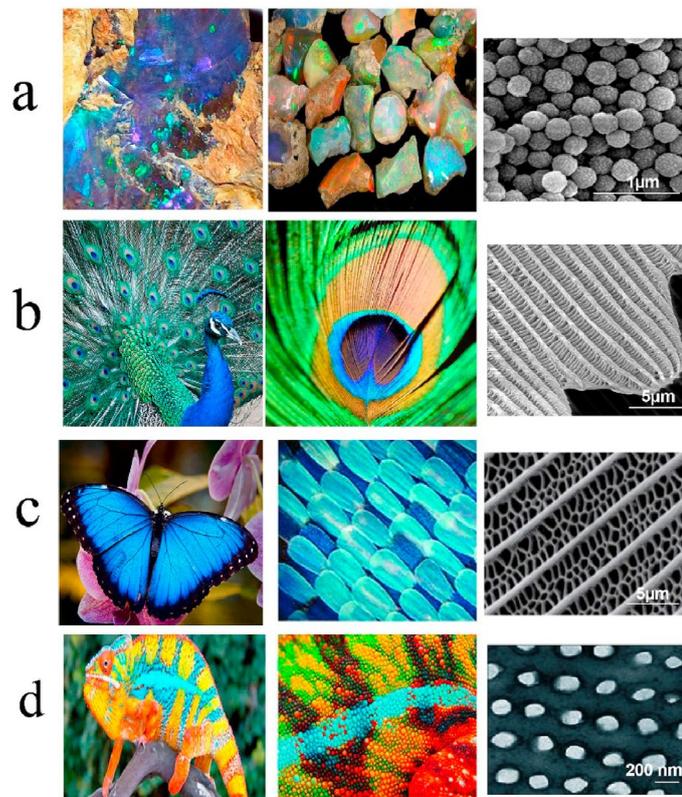


Рисунок 1.1 – Природные ФК: (а) шахтный камень, (б) павлиньи перья (с), крыло бабочки (d), кожа хамелеона [25]

Анализ научных публикаций показывает все более возрастающий интерес к созданию технологий, основанных на способности монодисперсных сферических частиц (СЧ) к самосборке с формированием новых материалов с иерархической структурой, в частности, искусственных опалоподобных структур [27–29]. Соответственно, технологии получения монодисперсных сферических частиц, а

также заполнения межсферических пустот различными материалами – прекурсорами – будут одним из важнейших направлений в нанотехнологии [30]. Перспективным достижением в этой области является получение таких ФК, как искусственные опалы, или периодических коллоидных<sup>1</sup> систем (ПКС) [29] на основе полимерных монодисперсных сферических частиц, синтезированных путём полимеризации стиролов, акрилатов, метакрилатов и др.

Искусственными опалами (от санскр. उपलः [upalaḥ] «камень» через др.-греч. ὀπάλλιος и лат. opalus) называют трёхмерно упорядоченные массивы ФК, состоящие из монодисперсных диэлектрических сфер диаметром от 100 до 600 нм (рисунок 1.2) [31, 32]. В литературе зачастую можно встретить такие названия, как «синтетические опалы», «коллоидные кристаллы», «периодические коллоидные системы» и пр.

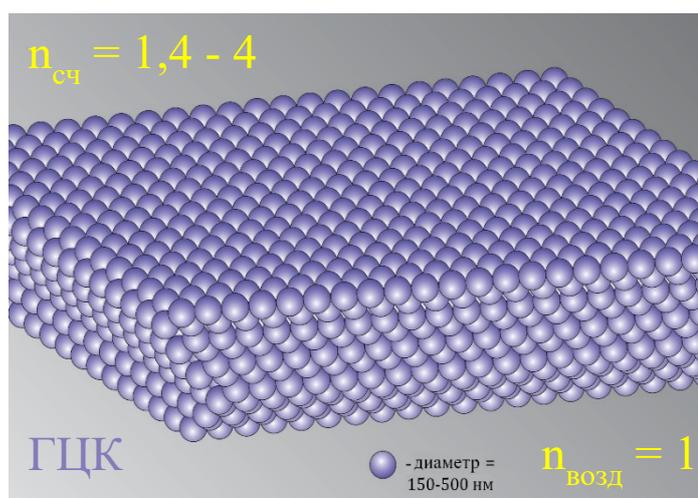


Рисунок 1.2 – Модель опала с гранецентрированной кубической упаковкой

Показатель преломления  $n_{сч}$  монодисперсных сферических частиц, проявляющих способность к самосборке, зависит от материала, из которого они изготовлены. Так, показатель преломления можно варьировать от 1,4 у кремнезёма

<sup>1</sup> **Коллоидные системы, коллоиды** (др.-греч. κόλλη — клей + εἶδος — вид; «клеевидные») — дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами — взвесьями, в которых дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 1000 нм, распределены в дисперсионной среде, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию. В свободнодисперсных коллоидных системах (дымы, золи) частицы не выпадают в осадок.

и до 4 у алмаза или чистого кремния. Между СЧ может быть как воздух с показателем преломления  $n_{возд} = 1$ , так и любой прекурсор с необходимым показателем преломления.

Опалы известны с давних времён. Это необычный тип драгоценных камней: они не очень прочные, не впечатляют своей правильной геометрической формой, но поражают наблюдателей своей окраской, которая меняется при повороте камня. Это загадочное свойство называется «опалесценцией»: опал + латинское *escentia* («слабое действие», свечение). Давно было признано, что это свойство встречается и во многих других естественных и искусственных средах. В настоящее время общеизвестно, что это окрашивание является результатом периодической микро-и/или наноструктуры (рисунок 1.1). Биологи называют такие опалесцирующие системы «структурными цветами», которые довольно часто появляются в биологическом мире. Физики называют их «фотонными кристаллами».

Природные опалы, действительно, наиболее красочны из всех драгоценных камней, несмотря на то, что они состоят прежде всего из кварца – бесцветного твёрдого аморфного вещества с химической формулой  $\text{SiO}_2$  (опалы имеют тот же самый химический состав, что и стекло, и кварц) [33]. Их название происходит от латинского слова *opalus* – «меняющий цвет». Они демонстрируют (рисунок 1.3) игру цвета, проявляющуюся в сверкании (это и есть опалесценция). «Искрящиеся», сверкающие опалы меняют цвет в зависимости от угла наблюдения [34].

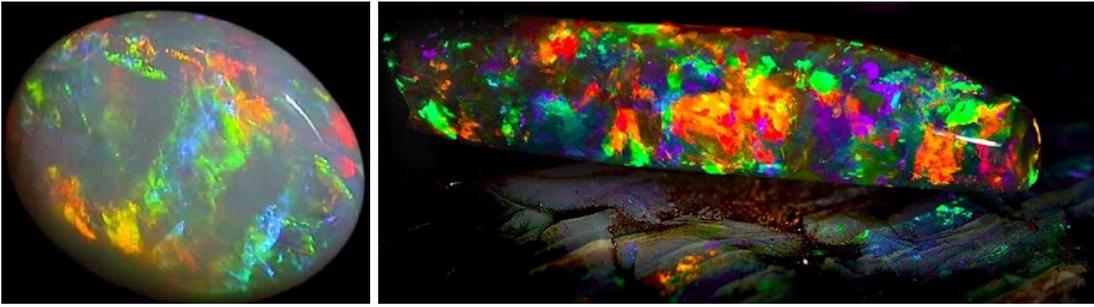


Рисунок 1.3 – Фотографии природных австралийских  $\text{SiO}_2$ -опалов, демонстрирующих игру цвета в зависимости от угла наблюдения. Чистейшие радужные опалы. Самые лучшие и самые дорогие опалы в мире добываются в Купер-Педи – опаловой столице мира

Интерференционный эффект в опалах подобен радуге цветов, наблюдаемой на пузыре мыла, только проявляется более красочно. Происхождение переливания цвета зависит от параметров микроструктуры близко упакованных сфер кварца. Так как размер этих частиц лежит в диапазоне нескольких сотен нанометров (рисунок 1.4), то и длина волны дифрагированного света соответствует длинам волн видимого диапазона, охватывая область приблизительно от 380 до 780 нм [33].

Естественные опалы будут отображать более широкий и случайный набор цветов и узоров. В них также могут быть включения из вмещающей породы, и это даёт убедительные доказательства того, что перед нами природный опал.

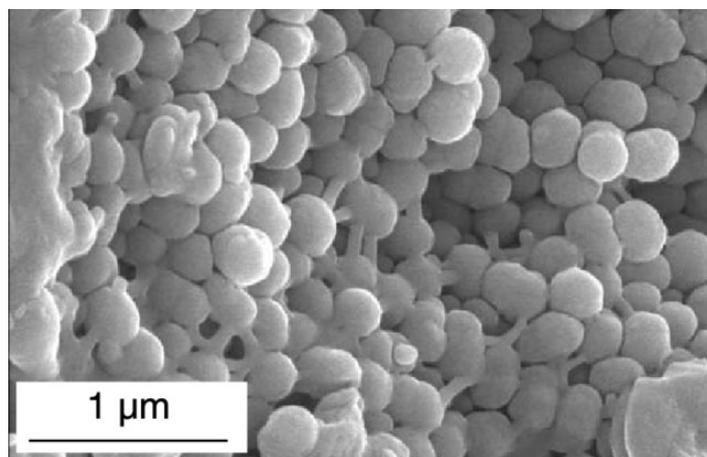


Рисунок 1.4 – Электронная микрография микроструктуры природного опала, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии на

свежем сколе. Кремнезёмные сферы диаметром около 250 нм беспорядочно упакованы, как и в большинстве белых непрозрачных опалов. Можно видеть цилиндрические кремнезёмные мостики, которые соединяют некоторые висцеральные сферы

Природные ФК-структуры ответственны за *иризацию* – красочную индикацию – в некоторых опаловых камнях, крыльях бабочек и павлиньих перьях, а также в некоторых растениях [35–39]. Следует особо подчеркнуть: чем выше степень упорядочения ФК-структуры, тем ярче выражена иризация. Так, различают «обычные опалы» и «драгоценные опалы» (рисунок 1.5) [40].

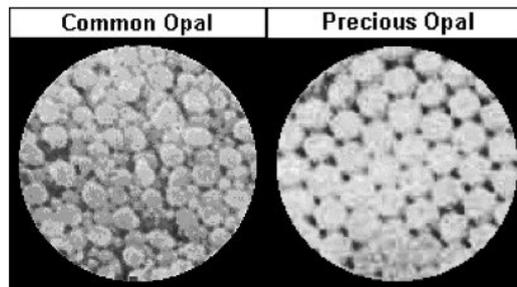


Рисунок 1.5 – Изображение в электронном микроскопе обычного опала против драгоценного опала. На правом рисунке можно увидеть расположение сфер в упорядоченных секциях

Австралия стала важным источником драгоценных опалов в конце 1800-х годов. Многочисленные открытия в начале 1900-х годов обеспечили стране твёрдое лидерство в мировой добыче опала, которое не оспаривалось в течение более ста лет. Известные районы добычи полезных ископаемых в Австралии включают: Купер-Педи, Минтаби, Андамока, Лайтнинг-Ридж, Йова, Короит, Джунда, Квилпи и другие.

Добыча опала в Мексике также началась в конце 1800-х годов. Мексика наиболее известна своим огненным опалом ярко-жёлтого, оранжевого и красного цветов (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Изображение мексиканских опалов

Серия открытий опала в 1990-х годах сделала Эфиопию важным производителем драгоценных и огненных опалов. Существует мнение, что растущее производство в Эфиопии бросит вызов Австралии в борьбе за мировое лидерство.

Другие страны, которые производят драгоценные и необычные виды (рисунок 1.7) «обычного опала», включают: Венгрию, Индонезию, Бразилию, Перу, Гондурас, Гватемалу, Никарагуа, Словакию и Чешскую Республику. Опаловые месторождения были обнаружены в нескольких местах в Соединённых Штатах, включая Неваду, Орегон, Айдахо, Луизиану, Калифорнию, Аризону и Техас [41].

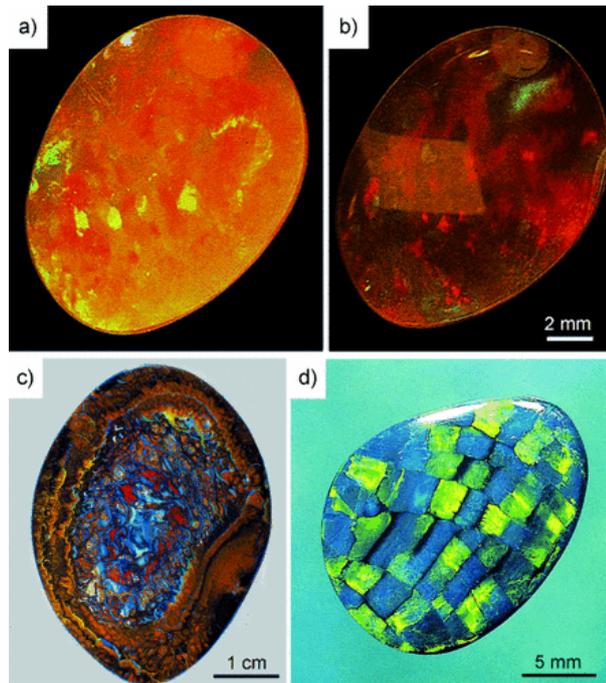


Рисунок 1.7. – Природные опалы. (а) Гидрофановый опал молочно-оранжевого цвета – одного из типичных цветов опалов; (b) тот же камень, что и (а), но в гидратированном состоянии, он показывает другую типичную окраску опалов; (с) матричный опал, содержащий оксид железа; (d) Арлекин [42]

### 1.1.2 Оптические свойства природных опалов

Видимые длины волн (те, которые могут быть обнаружены нашими глазами) охватывают только маленькую часть электромагнитного спектра, который также включает рентгеновские, ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, микро- и радиоволны и пр. (рисунок 1.8).

Дифракция света от опалов может вызывать опалесценцию – блеск любого цвета радуги. Этот цвет зависит от диаметра сфер и интервала между ними, а также материала, заполняющего межсферические пустоты. Опалы, сделанные из меньших сфер, имеют тенденцию показывать фиолетовую и синюю часть спектра (которая имеет более короткие длины волн), в то время как регулярные структуры больших сфер, имеют тенденцию показывать красную (которая имеет большие длины волн). Чем больше регулярность и монодисперсность сфер относительно

размера и упаковки, тем более интенсивный и определённый цвет имеет весь кристалл.

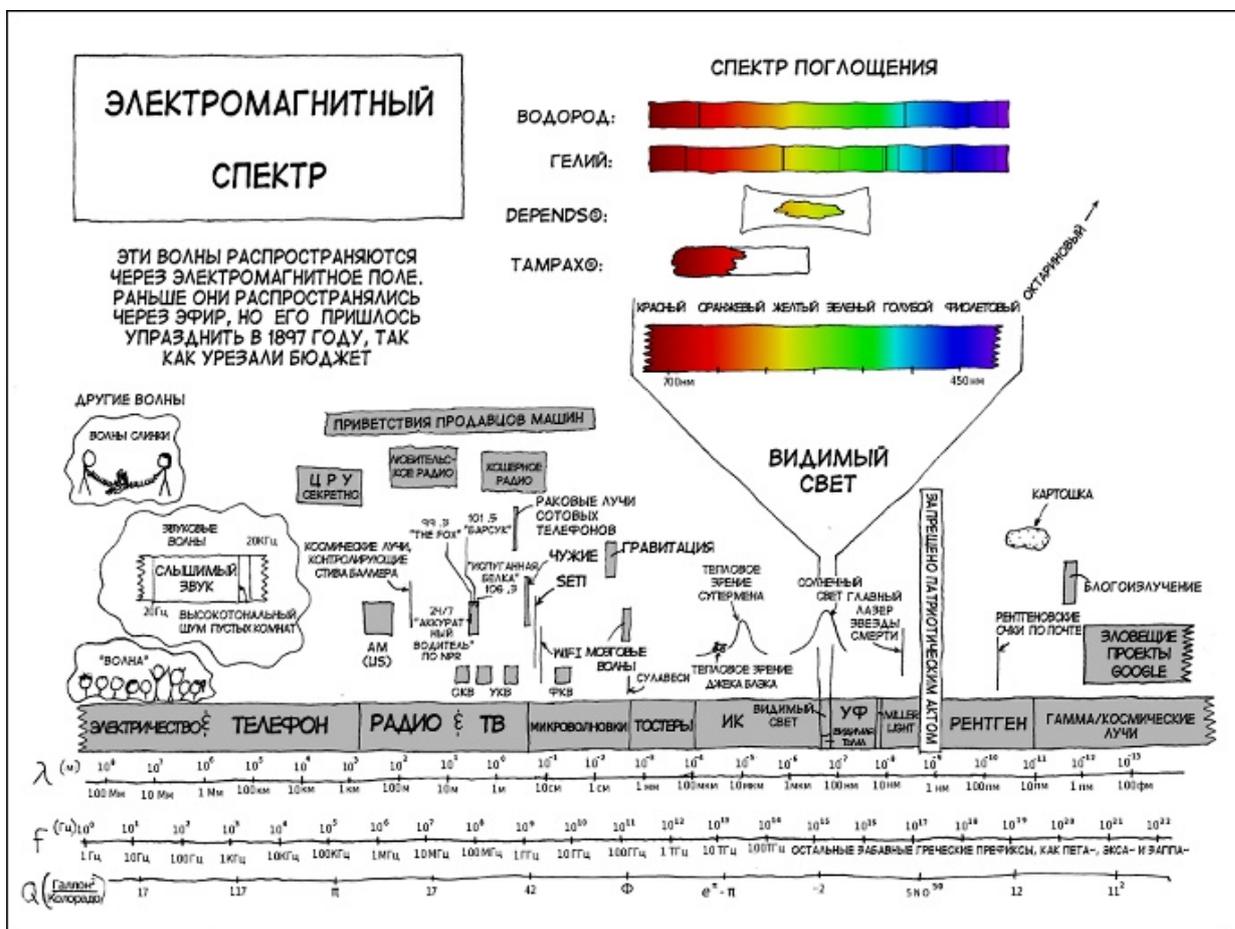


Рисунок 1.8 –Электромагнитный спектр

В последние годы производство ФК вызывает большой интерес [43, 44], поскольку такие искусственные периодические структуры могут вызывать некоторые специфические физические явления, такие как подавление спонтанного излучения и локализация электромагнитных волн [44–46]. Кроме того, они могут применяться в широких научных и технических областях, таких как фильтры, оптические переключатели, резонаторы, волноводы, разработка низко пороговых лазеров и высокоэффективных светоизлучающих диодов [43–45].

Создание трёхмерного ФК с полной запрещённой зоной в видимой и инфракрасной областях спектра обеспечивает наиболее вдохновляющий потенциал для практического применения. Не так давно продемонстрировано изготовление

трёхмерных ФК микрометрового размера [47, 48] с использованием схемы послойного роста [49], в которой используются современные методы микролитографии. Однако на сегодняшний день это всё ещё остаётся сложной задачей, требующей больших усилий, дорогостоящего оборудования и значительных временных затрат. Альтернативный рутинный процесс, который быстро развивается, – это самостоятельное упорядочение коллоидов, родственных им искусственных опалов и технологии получения инверсных опалов [11, 13, 15, 50–52].

На рисунке 1.9 представлено сравнение спектров отражения природного опала с искусственным, межсферичные пустоты которого заполнены различными прекурсорами.

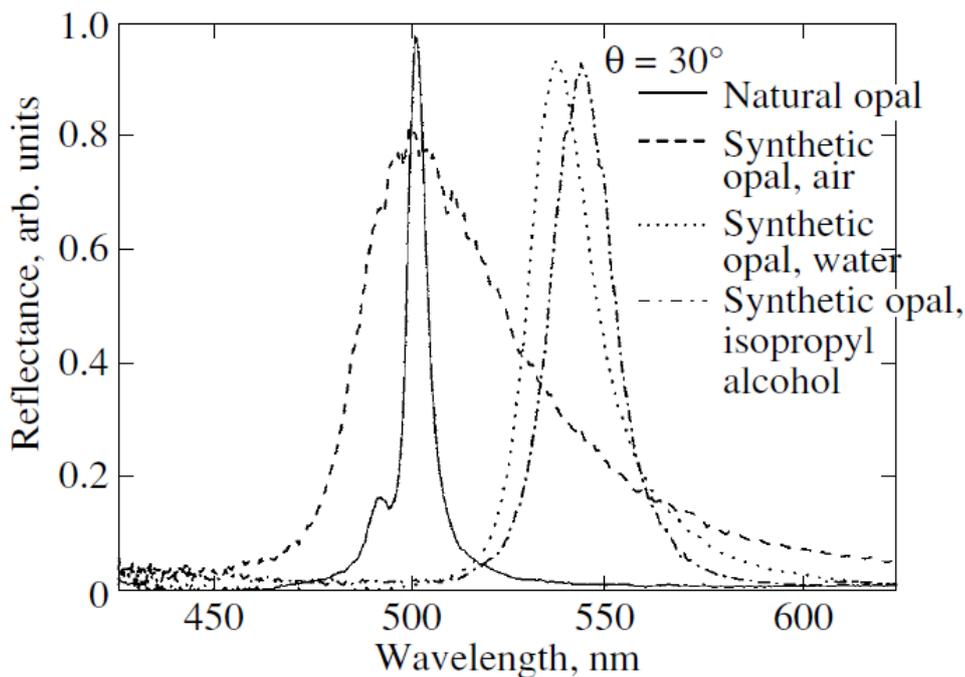


Рисунок 1.9 – Спектры отражения света от природного опала без наполнителя (сплошная линия), синтетического опала без наполнителя (пунктирная линия) и синтетического опала, пропитанного дистиллированной водой (пунктирная линия) и изопропиловым спиртом (штрих-пунктирная линия). Угол падения  $\theta = 30^\circ$

## 1.2 Искусственные опалоподобные структуры

### 1.2.1 Микроструктура и спектральные свойства синтетических опалов

Опалы всех разновидностей не только встречаются в природе, но и были синтезированы экспериментально и коммерчески (рисунок 1.10). В начале 1940-х годов появились первые растровые электронные микроскопы, формирующие изображение объекта при последовательном перемещении электронного зонда малого сечения по объекту. Массовое применение этих приборов в научных исследованиях началось в 1960-х годах, когда они достигли значительного технического совершенства. Это позволило Сандерсу [40, 53] в 1964 году совершить открытие упорядоченной структуры субмикросфер драгоценного опала, что привело к его синтезу Пьером Жильсоном в 1971 году [54] (компания Жильсон, Ets. Ceramiques Pierre Gilson, Франция).

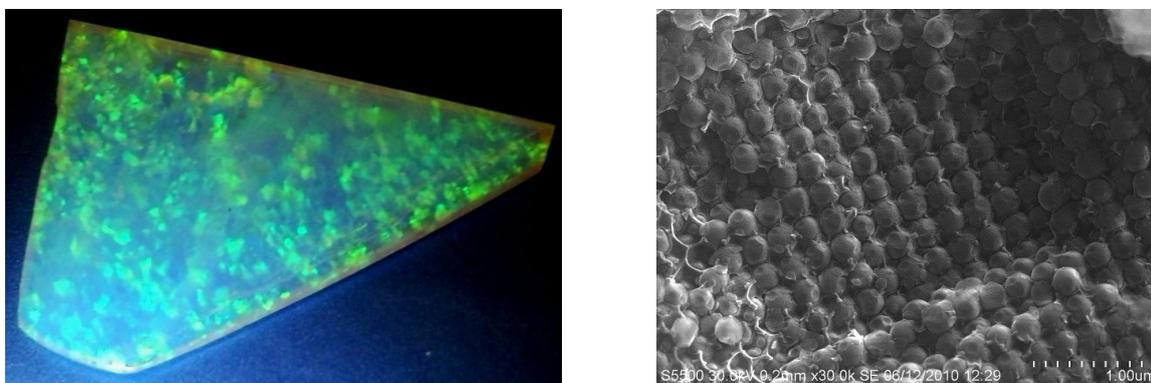


Рисунок 1.10 – Слева – фотография искусственного опала  $\text{SiO}_2$ , изготовленного в Новосибирском Институте минералогии д.г.-м.н., проф. Д.В. Калининым. Справа – электронная микрофотография<sup>2</sup> приведённого слева искусственного опала

<sup>2</sup> Большинство электронных снимков, приведённых в данной работе, получены автором настоящей работы на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения FE-SEM «Hitachi» S-5500 в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН (ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН).

«Синтетический опал», «созданный в лаборатории опал», «выращенный в лаборатории опал» и «искусственный опал» – вот некоторые из названий, используемых для опала, который был сделан людьми. Эти опалы изготавливаются из материалов, которые имеют тот же самый химический состав, что и природный опал. Они также обладают теми же физическими свойствами и внешним видом, что и натуральный опал. Эти искусственные опалы могут иметь впечатляющую игру цвета и красоту, которая соперничает с некоторыми из лучших природных опалов, и они, обычно, продаются по гораздо более низкой цене.

В лаборатории Пьера Жильсона занимались исследованиями условий синтеза опала. Первый опал Жильсона был изготовлен в конце 1960-х годов, но тот искусственный опал был очень низкого качества. Первое коммерческое производство «синтетического» опала состоялось только в 1975 году. С появлением драгоценных камней, созданных Жильсоном, синтетический опал стал реальностью, и он начал появляться в ювелирных изделиях, о его свойствах и особенностях сообщалось в геммологических журналах.

Синтетические опалы, в свою очередь, могут выглядеть безупречно. Среди ФК опалы (и искусственные, и природные) выделяются как особый класс. Опалы представляют собой трёхмерные ФК, вызывающие большой интерес [55]. В первую очередь интерес обусловлен тем фактом, что опалы могут быть получены с использованием относительно простых и недорогих методов производства. Во-вторых, такие шаблоны опалов могут обладать значительной площадью поверхности трёхмерных высокоупорядоченных массивов. Наиболее информативным и часто применяемым методом исследования морфологических особенностей, структуры, а также состава опалов и подобных структур является метод электронной микроскопии (рисунок 1.11).

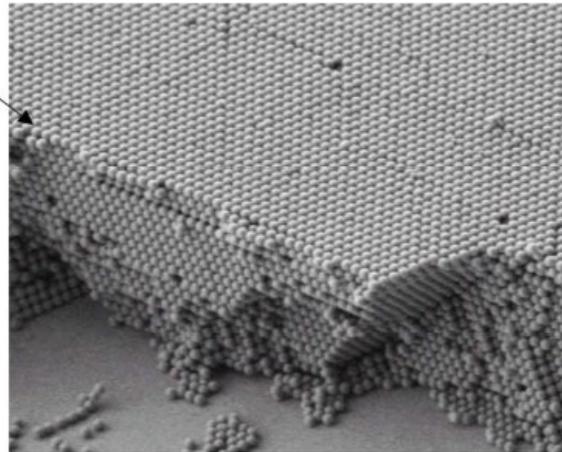


Рисунок 1.11 – Микрофотография поперечного среза фотонного кристалла на основе опала из кремнезёма. Диаметр СЧ 0,5 мкм. Изображение поперечного среза коллоидного кристалла демонстрирует дальний порядок в объёме [56]

Следует обратить внимание, что порядок плотной упаковки распространяется по всему объёму коллоидного кристалла и что разрушения происходят вдоль чётко определённых плоскостей решётки. Все эти моменты отражают (подчёркивают) высокую степень кристаллического порядка, достигаемую в коллоидных кристаллах.

Вышеописанные опалы могут иметь различную внутреннюю структуру: и природные, и искусственные опалы могут образовывать гексагональную плотноупакованную (ГПУ) или, чаще, кубическую гранецентрированную (ГЦК) решётки (рисунок 1.12).

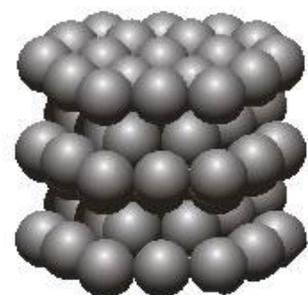
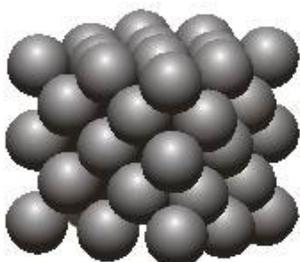


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение синтетического опала, сформированного в виде гранецентрированной кубической решётки (слева) и в виде гексагональной плотноупакованной решётки (справа)

Всё зависит от того, как ляжет так называемый «третий слой»: либо он повторит первый слой и будет чередование слоёв АВАВ (это ГПУ), либо третий слой ляжет над лунками первого слоя и будет чередование слоёв АВСАВС (это ГЦК). Следует отметить две особенности. Первая: обе упаковки имеют одинаковый фактор заполнения, т.к. в ГПУ и в ГЦК укладках каждая сфера имеет двенадцать соседей. Т.о., плотность упаковки равна 74%. В связи с чем Обе укладки называют плотнейшими шаровыми упаковками (ПШУ). Вторая особенность: только в ГЦК упаковке можно получить кристалл с ровными гранями (не считая поверхности (111)) (рисунок 1.13).

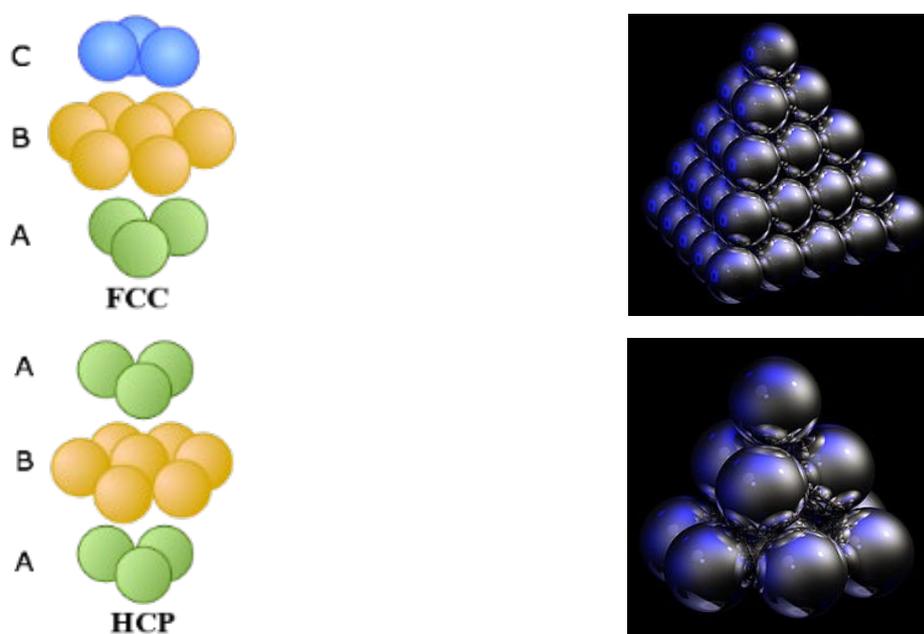


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной решёток (левый столбик) и соответствующие им трёхмерные модели из неодимовых шариков диаметром 5 мм (правый столбик)

Один из основных методов оценки качества поверхности опала заключается в получении и изучении спектров оптического отражения, второй – в визуализации поверхности с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). При нормально падающем свете отражение для идеального опала может достигать

100% на определённых длинах волн. Действительно, исследовательские работы подтвердили высокий коэффициент отражения опала [57–60]. Однако не было обнаружено исследований, в которых коэффициент отражения кристалла опала достигает 100% на относительно большой площади. Анализ научных работ на эту тему показал, что наибольшая отражательная способность относительно большой площади кристалла опала, измеренная при нормально падающем свете к плоскостям кристалла  $hkl = 111$ , составляет  $\sim 80\%$  [61]. В зависимости от угла наблюдения к поверхности (111), а также от размера структурных элементов (параметров кристаллической решётки) опал будет проявлять различные «структурные цвета». На рисунке 1.14 проиллюстрирована зависимость структурного цвета от диаметра СЧ в опале. При увеличении размера частиц наблюдается красное смещение цветового спектра.

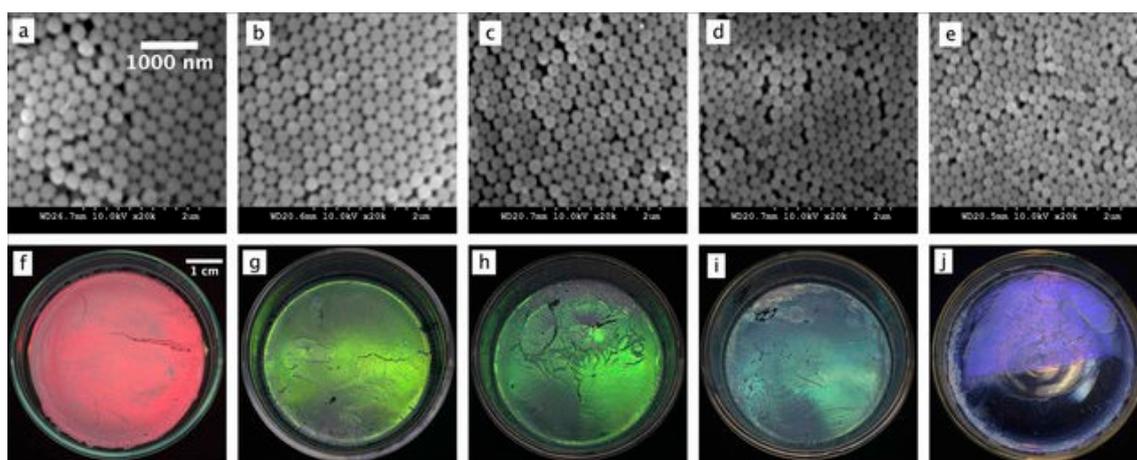


Рисунок 1.14 – РЭМ-изображения поверхности (111) (а)-(е) и соответствующие им структурные цвета (f)-(j) искусственных опаловых фотонно-кристаллических плёнок, полученных методом самосборки.

Диаметры: 350, 282, 270, 249 и 207 нм, соответственно [34]

Подобно мультислойным средам [62], для описания зависящего от длины волны «структурного цвета», наблюдаемого в коллоидных кристаллах – опалах, можно использовать два уравнения: закон Снеллиуса (уравнение 1.1) для преломления света между средами с неодинаковым показателем преломления

(рисунок 1.15а) и условие Вульфа-Брэгга (уравнение 1.2) для оптической дифракции (рисунок 1.15б):

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (1.1)$$

$$2d \sin \theta = \pm m\lambda, \quad (1.2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления воздуха и фотонного кристалла, соответственно;  $\theta_1$  – угол между падающим на поверхность лучом и нормалью к поверхности;  $\theta_2$  – угол между прошедшим через поверхность лучом и нормалью к поверхности;  $d$  – межплоскостное расстояние;  $\theta$  – угол скольжения (брегговский угол);  $m$  – порядок дифракции;  $\lambda$  – длина волны света, падающего на кристалл под углом  $\theta$  по отношению к нормали. Ниже на рисунках 1.14а и 1.14б изображены графически закон Снеллиуса и условие Вульфа-Брэгга, соответственно.

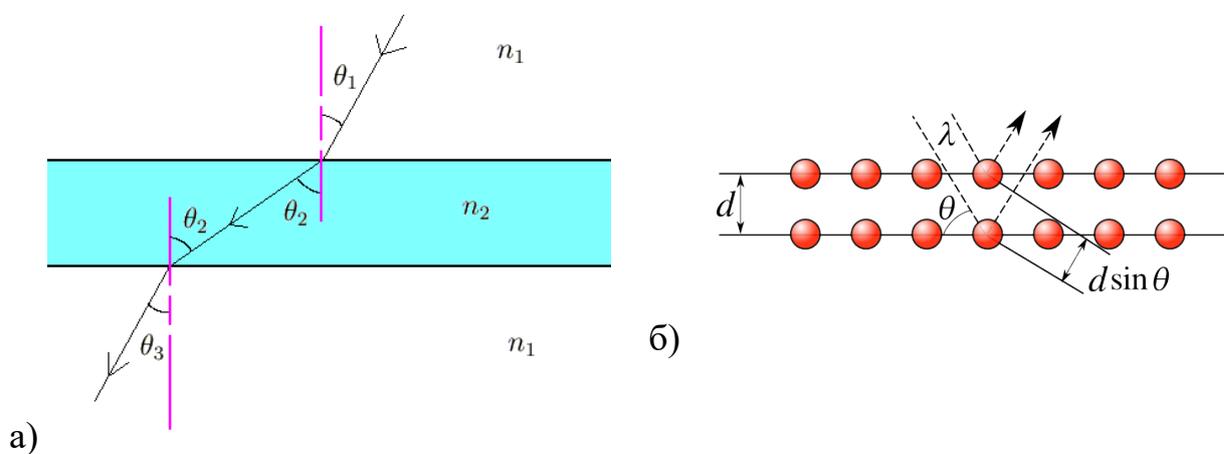


Рисунок 1.15 – Иллюстрация закона Снеллиуса (а);  
иллюстрация условия Вульфа-Брэгга (б)

Согласно модифицированному выражению Брэгга-Снеллиуса (уравнение 1.3), на воспринимаемую длину волны отражения оказывает влияние средний, эффективный, показатель преломления  $n_{eff}$ . Длина волны также зависит от периодичности  $d_{111}$  в кристаллическом направлении (111) и угла падающего света  $\theta$ :

$$\lambda_{max} = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1.3)$$

где  $\lambda_{max}$  длина волны максимума отражения, а  $d_{111}$  –расстояние между плоскостями (111), зависящее от диаметра  $D$  сферы для ГЦК решётки, согласно уравнению 1.4:

$$d_{111} = D \sqrt{2/3} \quad (1.4)$$

В свою очередь, эффективный показатель преломления может быть рассчитан с учётом показателя преломления  $n_i$  и объёмной доли (плотности упаковки)  $f_i$  для структурных составляющих опала (уравнение 1.5) [63]:

$$n_{eff}^2 = f n_{\text{ПММА}}^2 + (1 - f) n_{\text{воз}}^2 \quad (1.5)$$

Следует отметить, что опаловая плёнка моделируется как многослойная из нескольких сред с различными показателями преломления (в данном случае двух сред – материала СЧ и воздуха, но модель может варьироваться в зависимости от сложности структуры, пористости, однородности фаз, материала прекурсора и т.д., рисунок 1.16). На верхнем левом рисунке происходит суперпозиция волн, которые удовлетворяют выражению Брэгга-Снеллиуса. На выходе мы наблюдаем ярко выраженную дифракцию от поверхности опала – опалесценцию. На верхнем правом рисунке волны не удовлетворяют уравнению 1.3, в результате чего происходит рассеяние света.

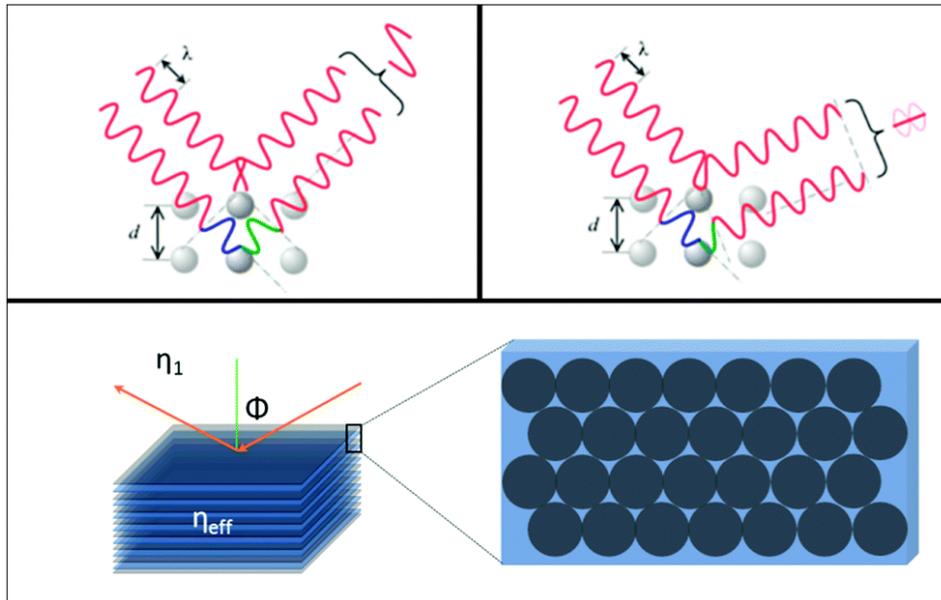


Рисунок 1.16 – Схематическое описание взаимодействия света с периодическим материалом с эффективным показателем преломления, а также изображение света, рассеянного на плоскостях, образованных сферами

Методы проверки «внутреннего качества» опала всё те же: спектроскопия и электронная микроскопия. И, если с РЭМ всё более или менее понятно (достаточно сделать и визуализировать поверхность и поперечный срез образца, рисунки 1.17, 1.11), то со спектроскопией немного сложнее.

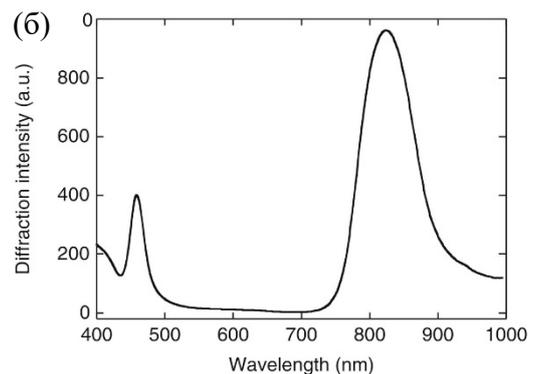
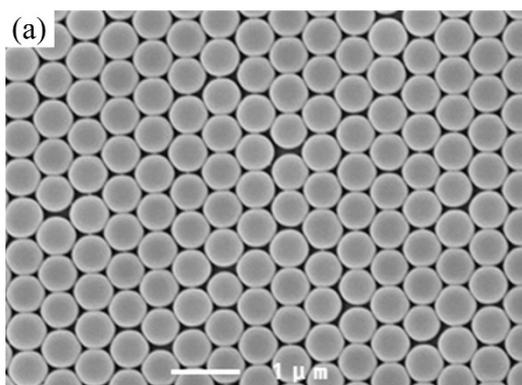


Рисунок 1.17 – (а) Электронная микрофотография поверхности (111) фотонного кристалла на основе высокоупорядоченного опала из кремнезёма, полученного методом самосборки. Диаметр СЧ 330 нм. (б) Спектр отражения от образца, представленного на левом рисунке [3]

Ниже, на рисунке 1.18, представлены спектры отражения с угловым разрешением, характеризующие внутреннюю структуру опала. Появление пиков на спектре отражения от нескольких плоскостей симметрии носит название множественной брэгговской дифракции (*multiple Bragg diffraction*) [64]. Соответствующие углы измерения показаны на каждом из рисунков 1.18a-d. Спектры отражения очень хорошо перекрываются друг с другом как в измерениях  $+\theta$ , так и в измерениях  $-\theta$ . Следует обратить внимание на очень хорошую корреляцию с точки зрения отражения пиков, длины волны стоп-зоны и ширины пиков, что указывает на хорошее структурное упорядочение, сохраняемое в глубине ФК, а также указывает на идентичную ориентацию ГЦК-доменов.

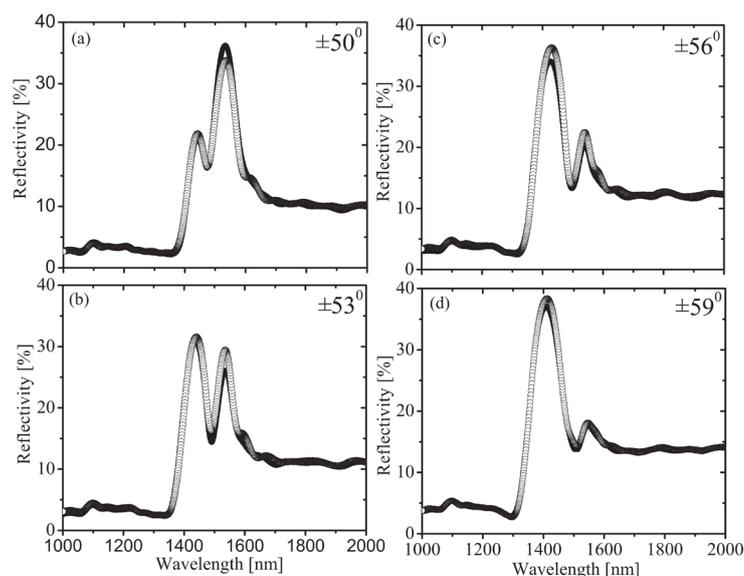


Рисунок 1.18 – Спектры отражения с угловым разрешением опала. Наложение двух дифракционных максимумов – результат многократной (множественной) брэгговской дифракции [65]

Представленное на рисунке 1.18 явление наблюдается в том случае, когда условию Вульфа-Брэгга одновременно удовлетворяют несколько плоскостей. Так, например, при определённом угле падения (а именно  $55^\circ$ ) условию Вульфа-Брэгга одновременно удовлетворяют плоскости: (111) и (200). В результате чего

наблюдается наложение друг на друга двух пиков: 1450 и 1550 нм.

На рисунке 1.19а представлена модель ГЦК-кристалла с некоторыми обозначенными кристаллографическими плоскостями. Внутренний угол между плоскостями (111) и (200) составляет  $55^\circ$  [64].

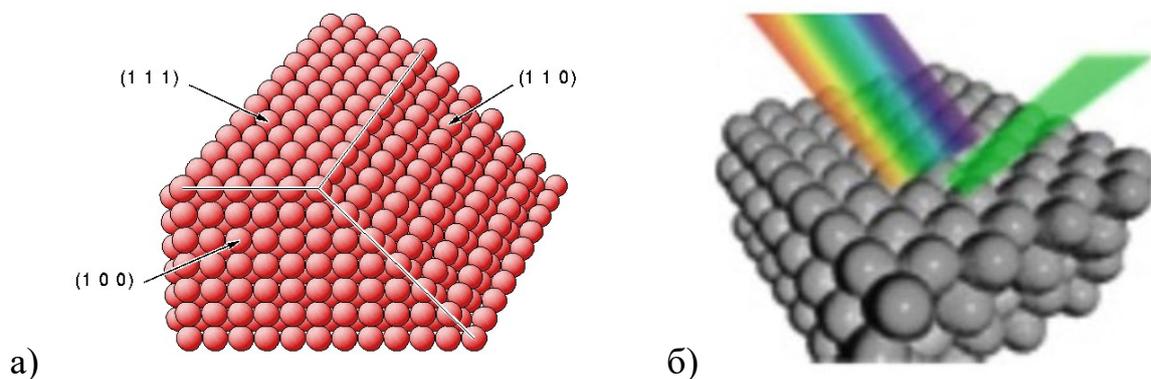


Рисунок 1.19 – Модель коллоидного кристалла с ГЦК структурой (а).  
Иллюстрация падения белого света на опал и наблюдение брэгговской  
дифракции только определенной длины волны (б)

Цель данного диссертационного исследования заключается в исследовании механизмов получения структуры опала на основе сферических частиц (СЧ) полиметилметакрилата (ПММА) с высококачественной поверхностью и коэффициентом отражения, достигающим 100% на относительно большой площади, с использованием простого и недорогого метода.

В данной работе представлена высококачественная поверхность опала с экстраполированной коэффициентом отражения, достигающим 81% при нормальном падении, а также объёмный опал, изготовленный из уложенных частиц ПММА одинакового размера в массив с ГЦК решёткой. ФК был изготовлен с использованием гибридного метода, который включает седиментацию, образование на мениске и испарение. Этот метод достаточно прост и позволяет получать относительно большие упорядоченные коллоидные кристаллы с высоким коэффициентом отражения. Было обнаружено, что данный метод похож на методы, указанные в недавних исследованиях [61, 66]. Однако, нашу работу выгодно

отличает использование альтернативных технологических параметров: существенно менее дорогостоящие и менее опасные химреактивы (ксилолы, хлорид кобальта (II), акриловая кислота, хлороформ, и пр.), менее дорогостоящее и более простое в использовании оборудование (стальная кювета, покрытая политетрафторэтиленом против лазеров, литографии, плазменной обработки, CVD и др.), существенное сокращение времени синтеза СЧ (2,5 часа против 48) и пр.

Следует также отметить, что форма основного дифракционного пика на спектрах отражения от поверхности трёхмерного опала имеет форму, отличную от классической гауссовой формы (рисунок 1.17(б), 1.18 и 1.20). Причина заключается в том, что множественные локальные максимумы  $\lambda_p$  у многослойных опаловых плёнок и трёхмерных периодических коллоидных структур (ПКС), сливаются, образуя «плечи» перегибов у основного дифракционного максимума.

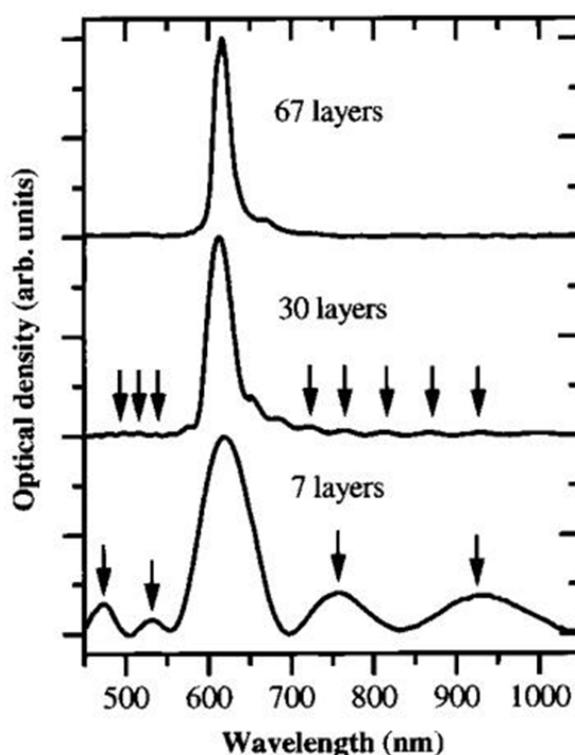


Рисунок 1.20 – Спектры пропускания при нормальном падении (оптическая плотность) трех образцов с увеличением толщины опаловой плёнки. Более толстые образцы демонстрируют более близко расположенные (и меньшие по интенсивности) полосы Фабри-Перо. Стрелки указывают на локальные

максимумы  $\lambda_p$ , выбранные для анализа толщины [67]

Таким образом, на основании [67] можно сделать вывод: чем больше высокоупорядоченных слоёв в опаловом кристалле, тем более сглаженные «плечи» у основного дифракционного максимума. Т.е. присутствие дальнего порядка в ПКС существенно влияет не только на интенсивность дифракционных пиков на спектре отражения, но и на форму этих пиков.

### 1.2.3 Методы изготовления опалоподобных структур на основе кремнезёма

В настоящее время самый эффективный способ изготовления коллоидного кристалла – опала – заключается в самосборке монодисперсных сферических частиц [55] (рисунок 1.21). Наиболее популярными методами самосборки являются: горизонтальное гравитационное осаждение, вертикальное осаждение, осаждение в мениске, электрофорез, формирование покрытий центробежным способом (*spin coating*), метод организации расплава-сдвига при контролируемом высушивании [68, 69], кристаллизация в физически ограниченных ячейках [55], а также технология Лэнгмюра-Блоджетт [70].

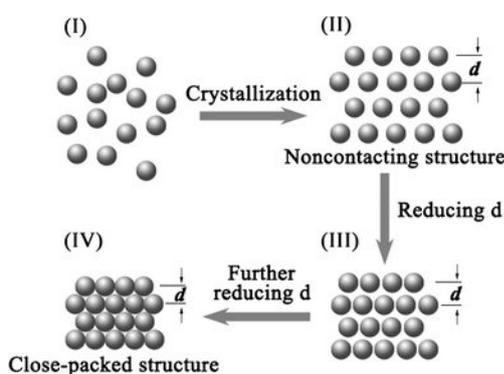


Рисунок 1.21 –Схематическая иллюстрация процесса кристаллизации при межфазной самосборке на границе раздела воздух-жидкость

Вышеуказанные методы позволяют обеспечить ~ 26 об. % пустого пространства для проникновения жидких прекурсоров при дальнейшей пропитке. В настоящее время ряд исследователей [71–74] сконцентрировались на комбинировании стимул-реагирующих<sup>3</sup> материалах с самосборными ФК. Коллоидные кристаллы можно либо использовать непосредственно в качестве шаблонов путём незначительного спекания, либо отжигать для повышения их стабильности и обеспечения взаимосвязи между сферическими частицами с целью получения структуры инверсного опала.

Ниже, на рисунке 1.22 приведены схематические иллюстрации наиболее популярных методов получения ПКС: седиментация (вертикальное гравитационное осаждение), электроосаждение, центрифугирование, вертикальное осаждение, фильтрация, компрессионное формование и формирование покрытий центробежным способом (*spin-coating*), выравнивание сдвигом.

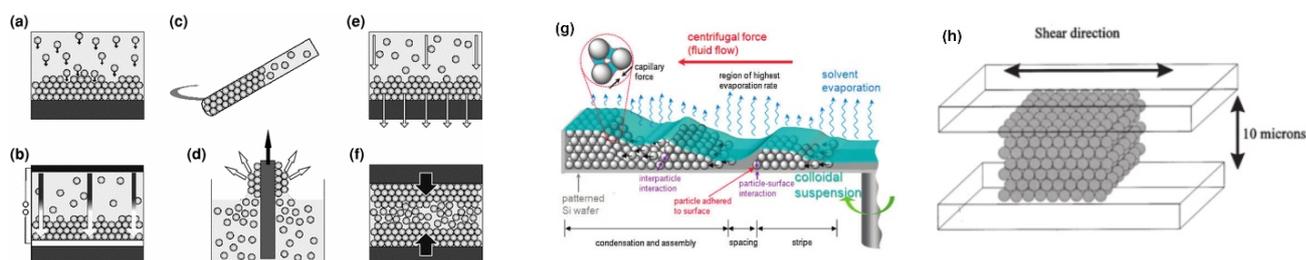


Рисунок 1.22 – Самосборка коллоидных кристаллов путём седиментации (вертикальное гравитационное осаждение) (a), электроосаждения (b), центрифугирования (c), вертикального осаждения (d), фильтрации (e), компрессионного формования (f), формирования покрытий центробежным способом (*spin-coating*, g) и выравнивания сдвигом (h)

На рисунке 1.23 приведены примеры опаловой структуры, полученной одним из методов самосборки – горизонтальным осаждением. Рисунок 1.23(a) демонстрирует хорошо упакованную ГЦК-структуру с незначительными

<sup>3</sup> Стимул-реагирующие материалы (*SRM*) имеют особенность изменять одно или несколько своих свойств под определённым стимулирующим воздействием.

дефектами. На рисунке 1.23(b) отлично заметна иризация преимущественно одного цвета – зелёного, что свидетельствует о монодоменности полученной структуры: скорее всего у данного образца монокристаллическая структура. И, наконец, рисунок 1.23(c) иллюстрирует усадку сфер – уменьшение в диаметрах – после термической сушки при 110 °С.

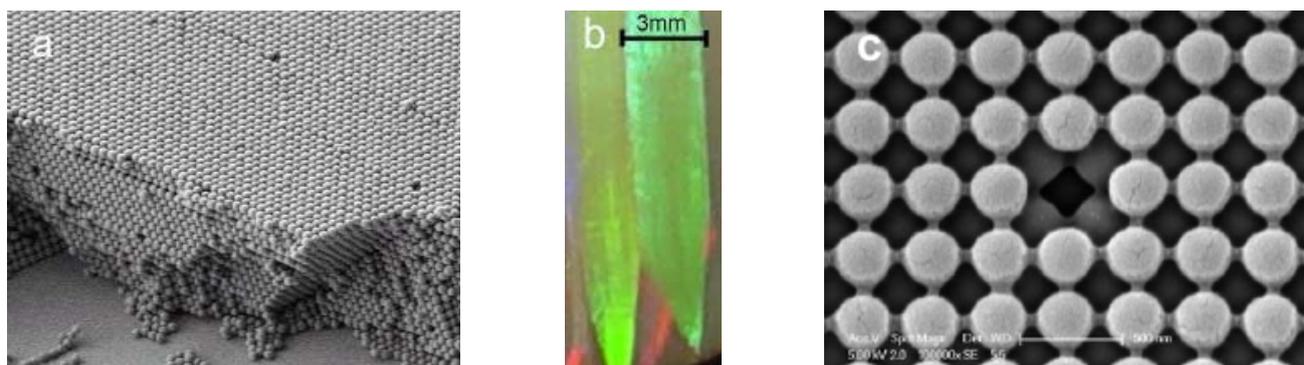


Рисунок 1.23 – (а) РЭМ-изображение многослойной опаловой структуры, полученной методом горизонтального осаждения. (б) Фотография выращенного методом вертикального осаждения высушенного опала, изготовленного из сфер диоксида кремния 290 нм. (с) РЭМ-изображение опала, демонстрирующее сужение сфер после термической обработки [56]

Метод вертикального осаждения, приведённый схематически на рисунке 1.22(d) и зачастую называемый «методом мениска» – один из наиболее часто используемых подходов ввиду простоты, дешевизны и хорошей воспроизводимости результатов. К тому же, опаловые плёнки, получаемые этим методом, имеют структуру весьма неплохого качества и реальное упорядочение частиц в ПКС. Поэтому рассмотрим этот метод более подробно. На рисунке 1.24 схематически изображён метод мениска. Существуют два различных сценария развития событий:

1. вытягивание из коллоида подложки, на которой оседают коллоидные частицы;

2. жидкость из коллоида испаряется естественным путём, и опаловая плёнка таким образом «нарастает» на подложке.

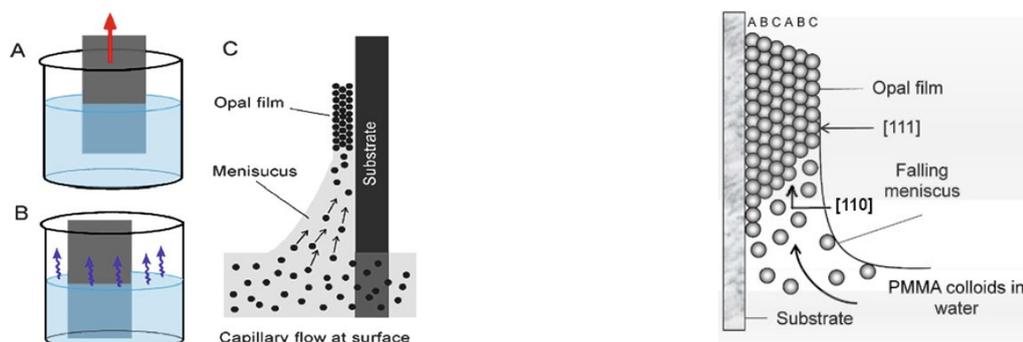


Рисунок 1.24 – Процесс нанесения покрытия из опаловой плёнки путём испарительной самосборки на мениске (слева). **(а)** Извлечение подложки с гидрофильной поверхностью из коллоидной суспензии. **(б)** Вертикальное осаждение на подложке путём сушки коллоидной суспензии. **(с)** Механизм самосборки с помощью капиллярного течения в мениске. Схематическая иллюстрация механизма коллоидной самосборки в методе вертикального осаждения в случае двумерных многослойных коллоидных массивов (справа).

В квадратных скобках указаны кристаллографические плоскости

Следует отметить, что мениск может быть как прямой, так и обратный. Подложку можно ставить как под прямым углом к поверхности коллоида, так и под любым необходимым углом. Наиболее часто используется метод, когда подложку устанавливают под углом  $45^\circ$ .

Несмотря на все преимущества метода самосборки, а именно простоту, скорость, дешевизну, существует очень весомый недостаток. Основной и, пожалуй, самый важный недостаток методов самоорганизации заключается в полидоменности получаемых образцов: как трёхмерных опалов, так и опаловых плёнок (рисунок 1.25).

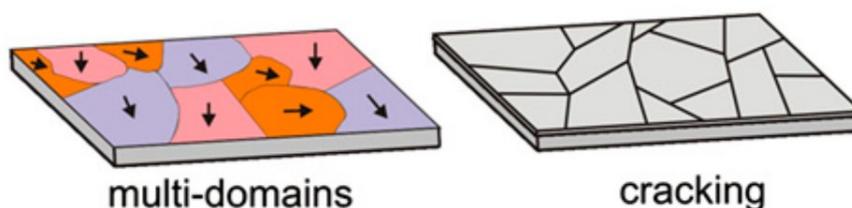


Рисунок 1.25 – Схематическое изображение результатов метода самоорганизации двумерных фотонных кристаллов на основе опаловых плёнок

Образцы получаются многодоменные, что приводит к растрескиванию опалов как на поверхности, так и в объёме. Более того, ориентация сферических частиц в доменах может отличаться кардинально, что существенно снижает качество, а соответственно, и ценность получаемых периодических коллоидных систем – опалов.

Ниже, на рисунке 1.26 представлена электронная микрофотография, демонстрирующая поликристаллическую структуру коллоидного кристалла.

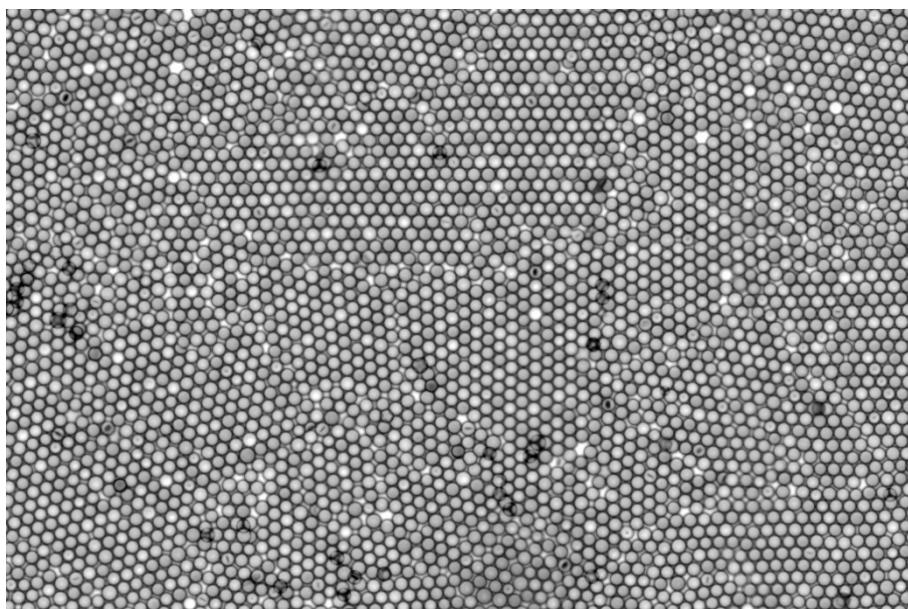


Рисунок 1.26 – РЭМ-изображение поверхности (111) с дефектами коллоидного кристалла из кремнезёма

На изображении видны множественные дефекты: домены, междоменные стенки, экстраплоскости, двойникования, сферы большего и меньшего диаметров,

вакансии и пр. Размеры доменов могут варьироваться от 5-10 мкм до 2-3 мм. Следует особо подчеркнуть, что чем больше вышеуказанных микродефектов, тем более «целостным» получается кристалл на макроуровне: дефекты «сглаживают» (уравновешивают) избыточные напряжения в опале, тем самым позволяя избежать трещиноватости.

#### **1.2.4 Опалоподобные структуры на основе органических материалов**

Искусственный, синтетический опал может быть синтезирован из органических материалов – полимеров. Для получения органических ОС зачастую используют полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС) [75, 76]. Это может привести к получению низко дефектных гибких полимерных плёнок ГЦК-опалов с фундаментальными оптическими резонансами, перестраиваемыми в видимой и ближней инфракрасной областях (путём изменения размера СЧ от 200 до 500 нм и, следовательно, результирующего параметра решётки ГЦК). Такие полимерные опалы имеют внутренние преимущества перед другими самосборными коллоидными системами, заключающиеся в том, что образующиеся структуры не содержат растворителей и формируются в виде прочного твёрдого тела.

Кроме того, одной из наиболее привлекательных особенностей полимерных опалов является перестраиваемость их воспринимаемого цвета путём изменения расстояния между плоскостями (111) методом изгиба или растяжения. Такие свойства повышают возможность получения тонко вытянутых или экструдированных опалиновых волокон с использованием сильных эффектов структурных цветовых в качестве замены токсичных и фоторазлагаемых красителей в различных материалах, таких как ткани для одежды.

Изготовление опала из ПС – трудоёмкий и дорогостоящий процесс, требующий особых химических реагентов. Поэтому, наиболее перспективным материалом для полимерного опала видится ПММА – хорошо известный жёсткий аморфный синтетический полимер [17, 77, 78]. Исторически ПММА более известен

как «органическое стекло» из-за его высокой оптической прозрачности. Этот полимер, проявляя высокую атмосферостойкость и хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства, широко используется в качестве заменителя неорганического стекла по той причине, что он обладает высокой ударной вязкостью, лёгок, устойчив к разрушению и обладает подходящими свойствами для обработки [79]. Понимание ключевых свойств ПММА может в значительной степени способствовать прорыву в технологическом и лабораторном производстве, химическом и физическом преобразовании, а также расширить спектр использования полимера. Полимеры, которые имеют специфические химические группы, придающие новые свойства материалам для физического, химического, биологического и фармацевтического применения, называют функциональными [80]. ПММА, как оказалось, является перспективным полимером для практического использования в биомедицинских [81–83], сенсорных [47, 84, 85], электрохимических, оптических [86, 87] и электропроводящих устройствах [88], аналитических сепараторах [89], технологиях изготовления элементов для солнечных батарей [90–95], применения в нанотехнологиях [96–99] и других областях. Для биомедицинских целей ПММА видится также весьма перспективным полимером из-за его нетоксичности, низкой стоимости, минимальных воспалительных реакций с тканями, лёгкой обрабатываемости и совместимости с биообъектами. Также следует отметить доставку лекарств [100, 101], материал для имплантатов [17], биологическую маркировку [82, 102], применение в терапии [103, 104], биодетекцию [104] и биоизображение [104, 105]. Кроме того, ПММА является одним из наиболее часто используемых полимеров для микрофлюидики [81, 106]. В числе возможных оптических применений следует отметить температурные датчики и трёхмерные дисплеи [47], экстраординарную оптическую передачу [107], передачу с низкими потерями [108], улучшенное поглощение [109, 110], а также многофункциональную и мульти-отзывчивую люминесценцию [111].

Используя органическое стекло для изготовления микро-, субмикро- и

наноразмерных сферических сфер (СЧ) [75, 76], обычно применяется технология, основанная на полимеризации в водной среде. Классический подход (безэмульгаторная эмульсионная полимеризация) к синтезу частиц ПММА предполагает использование только метилметакрилата (ММА), дистиллированной воды и инициатора [112–114]. Полученные методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации моноразмерные сферические частицы могут образовывать упорядоченные и даже идеально упорядоченные двумерные и трёхмерные мезопористые структуры [115–118] (фотонно-кристаллические плёнки, искусственные опалы) [119, 120]. Под мезопорами (от латинского *mesopores*) понимают поры размером от 2 до 50 нм. Следует отметить, что существует ряд работ, посвящённых применению оптических приборов на основе фотонных кристаллов (ФК) [66, 121, 122]. Примеры ФК на основе полимеров приведены в [123].

Свойства классических сфер ПММА хорошо изучены. Однако, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать [124] методику полимеризации и получить субмикрочастицы с требуемыми свойствами [125]. В связи с вышеизложенным часть работы направлена на изучение морфологической устойчивости сфер ПММА, полученных в водно-ацетоновой дисперсионной среде.

### 1.2.5 Инверсные опалы

Частным случаем ФК является инверсный, или обратный, опал (ИО) [24, 126, 127]. Макропористые структуры (англ. *macropores* – поры диаметром более 50 нм) [115, 128–130] ИО имеют многообещающее применение в газоанализе [123], катализе, фотокатализе и даже в терапии раковых клеток [131–134]. В настоящее время для изготовления ИО обычно используются полимерные шаблоны. Размер, форма и конфигурация сборки сферических полимерных частиц являются ключевыми морфологическими факторами при определении качества ИО. Неотъемлемая часть производства ИО заключается в изготовлении шаблона

ПММА [135], обладающего достаточной прочностью. Для упрочнения можно применить спекание СЧ при температуре, близкой к температуре стеклования. Существует много работ, как расчётных, так и экспериментальных по термогравиметрическому анализу (ТГА, TGA), дифференциальному термическому анализу (ДТА, DTA), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ, DTG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC) [79, 136–139] для исследования теплофизических свойств опалов и СЧ. Таким образом, понимание ключевых физико-химических и термических свойств, таких как температура стеклования, тактичность полимера, степень полимеризации (длина полимерной цепи) играют решающую роль в усилении матрицы ПММА за счёт лёгкого подплавления частиц полимера.

Обратные, или ИО, составляющие частный случай ФК [24, 140, 141], могут быть использованы в газовых и жидкостных сенсорах [84, 123, 142], батарейных электродах [143] и катализаторах [144–146]. Совсем недавно серия работ [147–149] была посвящена так называемым интеллектуальным устройствам на основе структур из обратного опала. ИО представляют собой трёхмерные пористые структуры, сформированные с использованием шаблонов из т.н. «жертвенного» (подлежащего дальнейшему удалению) полимера [111] или диоксида кремния [150] путём заполнения пустот прямого опала необходимым прекурсором. Исходный шаблон опала затем удаляется травлением или отжигом. В качестве полимерной матрицы удобно использовать опал на основе ПММА или полистирола. Очевидно, что для получения высококачественного ИО необходимо изготовить высокоупорядоченный опаловый шаблон из полимерных сфер.

Благодаря наличию трёхмерно упорядоченной нано- и/или микроструктуры и оптических особенностей в ФК на базе ИО, последние могут использоваться в приложениях биосенсоров. Структуры ИО обычно формируются материалами из трёхмерно упорядоченных микросфер с использованием инфильтрации (пропиткой, пропитыванием) прямого синтетического опала прекурсором типа  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и, наконец, удалением опалового шаблона [140]. Использование

материала с высоким показателем преломления при приготовлении ИО приводит к достижению обширной ФЗЗ в спектральном анализе. При получении ИО ФК с помощью метода коллоидно-кристаллических шаблонов, как правило, ПММА, ПС или кремнезёма микросферы упорядоченно располагаются в опаловых шаблонах ФК [151]. Затем различные целевые материалы, или прекурсоры, заливают в подготовленный ФК-шаблон опала с помощью осаждения или гидролиза. Наконец, после удаления шаблонов коллоидных кристаллов путём прокаливания или травления получают инвертированную структуру прямого опала – ИО.

Осаждение заполняющих материалов может быть выполнено несколькими способами, такими как золь-гель химия, электроосаждение, распылительный пиролиз, электронно-лучевое испарение, осаждение атомного слоя и химических паров, распыление и термическое испарение [152–158]

ИО выступают в качестве удобных модельных объектов: в отличие от обычных опалов, в них в разы больше объёма занимают пустоты – до 96% [159, 160], которые могут быть заполнены различными жидкостями или газами [161] (рисунок 1.27).

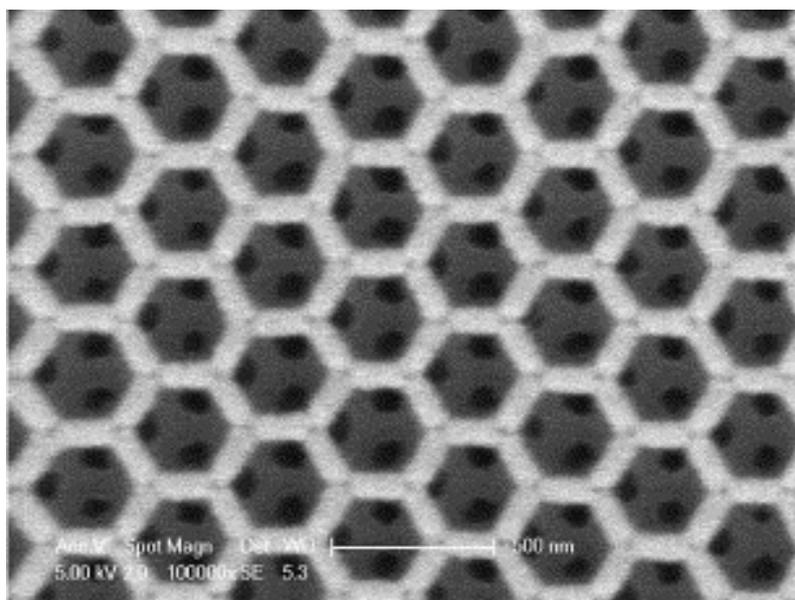


Рисунок 1.27 – Электронная микрофотография инверсного опала  $\text{SiO}_2$ .

Диаметр пор – 255 нм

Благодаря своим уникальным свойствам ИО представляют собой привлекательные оптические материалы для фундаментальных исследований и практического применения в различных областях науки и техники. Среди этих свойств первостепенное значение имеют ФЗЗ, селективность по длине волны и высокоэффективная фотолюминесценция [57, 162–168]. Наряду с вышеперечисленным научный интерес представляет получение оболочки для каталитических плёнок с целью использования в детекторах газа (детекция горючих и ядовитых газов), катализаторов химических реакций, газовых поглотителях и т.д. Такую оболочку можно получить из реплики опала, изготовленной из благородных металлов: серебро, палладий, платина. Известно, что палладий способен поглощать или, выражаясь языком физиков и химиков, окклюдировать в больших количествах некоторые газы, главным образом, водород. При нормальных условиях один объём палладия в состоянии поглотить более 900 объёмов водорода [169].

Как уже отмечалось, опалы (прямые и обратные) – это ФК, которые представляют собой периодически структурированные электромагнитные среды, обладающие ФЗЗ, т.е. диапазоны длин волн, в которых свет не может распространяться через структуру. Структурная периодичность, масштаб длины которой пропорционален длине волны света в запрещённой зоне, является электромагнитным аналогом кристаллической атомной решётки, которая воздействует на волновую функцию электрона, создавая знакомые запрещённые зоны в полупроводниках.

Структурная периодичность в ФК приводит к когерентному рассеянию света от правильной высокоупорядоченной структуры, в результате чего образуется ФЗЗ, которая и является оптическим аналогом электронной запрещённой зоны в полупроводниках [170]. Известно, что ФЗЗ согласуется с отражением света от периодической структуры, если период структуры равен половине длины волны падающего света [45]. Кроме того, благодаря периодическому порядку ФЗЗ наблюдаются селективность по длине волны [164] и полное отражение [171].

Существуют устройства на основе ИО, которые уже нашли своё применение [172]. Например, уже изготовлены ФК волоконные световоды (ФК оптоволокно) [173], светодиоды (LED) [174], волноводы без потерь [175, 176], резонаторы [177] и компактные твердотельные лазеры [178]. Таким образом, теоретические и экспериментальные работы позволяют утверждать, что трёхмерные периодические опалоподобные структуры, проявляющие свойства ФК, составят основу микрофотоники и оптоэлектроники.

Но всё это было бы немыслимо без получения трёхмерных высокоупорядоченных шаблонов – опалов, а их, в свою очередь, без получения сферических нано- и микрочастиц с высокой монодисперсностью, не превышающей 6% [179, 180]. В связи с этим актуальность данной работы не вызывает сомнений.

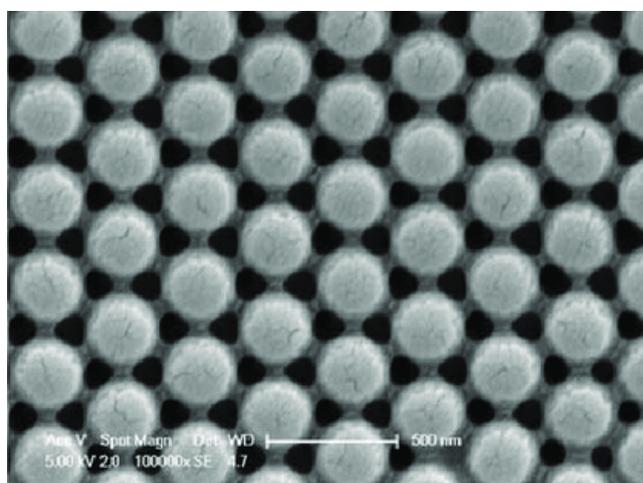
Весь процесс получения регулярной структуры ИО условно можно разделить на четыре стадии [181]: синтез монодисперсных СЧ, получение шаблона коллоидного кристалла, пропитка прекурсором и золь-гель процесс и, наконец, удаление шаблона опала путём отжига в случае полимерной ПКС или вымывания кислотами в случае неорганической матрицы.

Таким образом, третья стадия, т.е. стадия непосредственного изготовления ИО – золь-гель процесс – представляет собой формирование твёрдой структуры вокруг коллоидных сфер ПММА в кристалле в процессе золь-гель упрочнения. В данной системе золь – полимеризующаяся металло-органическая разновидность дисперсии. Гель – непрерывная твёрдая сеть (очень большая молекула), формирующаяся во всём объёме жидкой стадии. В золь-гель процессе сеть твёрдых частиц сформирована реакциями гидролиза и поликонденсации [33]. Обычно, обратные опалы получают путём заполнения пустот в шаблонах коллоидных кристаллах ПММА золь-гель прекурсорами (например,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ ) или наночастицами оксидов металла. Заполнение пустот в матрице коллоидного кристалла зачастую осуществляется с помощью вакуумной инфльтрации золь-гель прекурсора. Затем

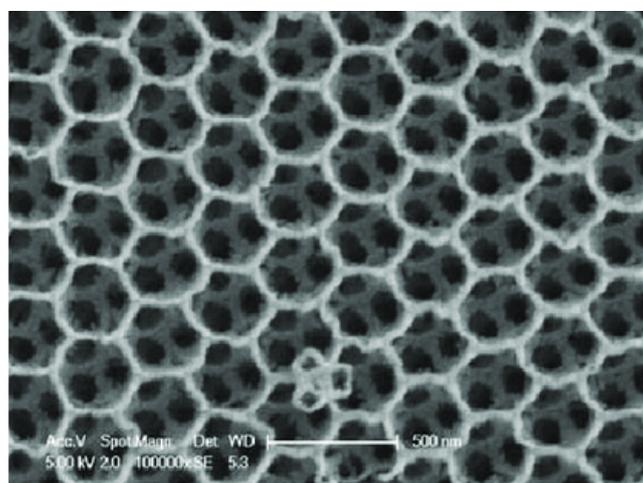
требуется тщательное прокалывание полученной композитной структуры для удаления органического шаблона ПММА.

В качестве золь-гель прекурсоров могут выступать алкоголяты, алкоксиды, смеси алкоксидов с ацетатами, эфирами различных кислот и пр. [181–183]. Прекурсоры используются непосредственно или разводятся в спирте, и в этом случае может потребоваться повторное заполнение для формирования взаимосвязанной сети. Когда слои накапливаются на поверхности сферы, они могут вызвать закупорку пор, что приводит к появлению небольших отверстий на пересечениях твёрдого каркаса ИО. Прекурсоры могут быть предварительно гидролизованы перед инфильтрацией, или гидролиз может быть вызван влагой внутри шаблона и/или атмосферы. Конечные размеры пустот часто меньше первоначальных диаметров сфер (обычно 15-30%) из-за большой потери объёма во время золь-гель процесса при потере спирта [182].

ИО являются точными обратными копиями прямых опалов. Вместо состоящих из регулярной структуры однородных сферических частиц (как в опалах), обратные опалы состоят из регулярной структуры сферических пустот, окружённых твёрдыми стенками. Обратные опалы получают после перехода золя в гель и отвердевания, например, кварца в порах синтетических опалов (как описано выше). После удаления шаблона (рисунок 1.28a) получается инверсная опаловая структура, изображение которой представлено на рисунке 1.28b.



(a)



(b)

Рисунок 1.28 – Электронные микрофотографии опалов: **(а)** прямого из полиметилметакрилата и **(б)** инверсного из  $\text{TiO}_2$ , иллюстрирующие близко упакованную структуру пор. На рисунке **(б)** светлые области – стенки вокруг верхнего слоя сферических пустот, серые области – стенки вокруг второго слоя, тёмные области – окна, соединяющие пустоты. Масштабный отрезок – 500 нм

Весь процесс получения ИО от начала до конца можно проиллюстрировать рисунком 1.29.

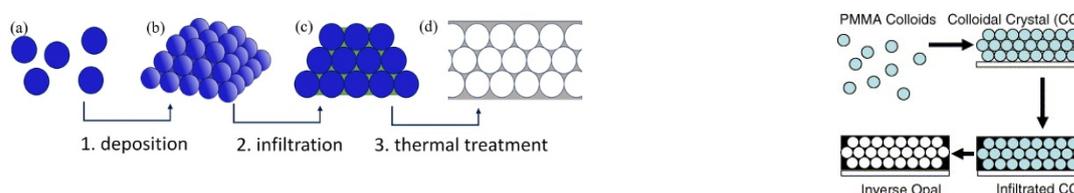


Рисунок 1.29 – Схематическое описание процесса получения структуры инверсного опала. **(а)** Синтез сферических субмикронных частиц. **(б)** Получение регулярного шаблона – структуры искусственного опала. **(с)** Поры коллоидного кристалла заполняют зодем прекурсора, который затем отвердевает; образуется композиционный материал. **(д)** После термического преобразования и сжигания субмикросфер (или их химического вытравливания кислотой) получается обратная структура из оксида металла

В дополнение к инверсным опалам из кварца, существует много других способов получения инверсных опалов с применением таких материалов, как металлические окиси, металлы, полупроводники, сверхпроводники и другие. Основанием для создания инверсных опалов является их использование в катализе, в хроматографии, в качестве материалов электрических батарей, в виде сорбентов и как биоактивных материалов, разного рода механических фильтров – там, где необходимы материалы с высокодоступной поверхностью и относительно большой пористостью. Кроме того, регулярная упаковка пористой структуры ведёт к дифракции света, подобно дифракции, наблюдаемой в опалах. Эти эффекты

дифракции наделяют инверсные опалы оптическими и фотонно-кристаллическими свойствами, которые могут использоваться для оптических сенсоров, в комплексах вращателей и преобразователей световой волны [184].

## Выводы к главе 1

Разработка методов получения и исследования таких фотонных кристаллов, как искусственные прямые и инверсные опалы являются актуальной задачей. Использование прямых и инверсных опалов, а также различных композитов на их основе позволяет решать ряд фундаментальных и прикладных задач в следующих областях: биомедицина, оптика, электрохимия, технологии изготовления элементов для солнечных батарей, нанотехнологии и других областях науки и техники.

Использование синтетического опала в качестве жертвенного полимера существенно расширяет сферу практического применения искусственных опалоподобных структур за счёт расширения перечня используемых материалов для изготовления инверсных опалов. Тем не менее при изготовлении и исследовании искусственных опалоподобных структур из полиметилметакрилата, а также при интерпретации полученных результатов возникает ряд сложностей.

1. Необходимо определиться с выбором метода синтеза сферических частиц полиметилметакрилата и оптимизировать состав реакционной смеси, механизмы и условия образования высокомономеродисперсных и стабильных субмикросфер, требуемых для конкретных задач.
2. Требуется точный подбор параметров полимеризации метилметакрилата, что является сложной технологической задачей. Так, физическими методами необходимо осуществить контроль параметров формирования сферических частиц полиметилметакрилата и получения регулярной структуры опала в режиме динамического наблюдения на всех стадиях получения конечного продукта – инверсного опала, а именно требуется:
  - a) постоянный *in situ* контроль температуры синтеза высокоточным термометром;
  - b) *in situ* контроль изменения состава реакционной смеси методом ИК-Фурье спектроскопии;

с) контроль зародышеобразования и роста сферических частиц методами ИК-Фурье спектроскопии и электронной микроскопии.

3. Следует провести сравнительный анализ результатов, полученных различными экспериментальными методами исследования, и выполнить их теоретическую интерпретацию.

Таким образом, подводя итог вышеизложенного, отметим, что остался ряд нерешённых задач, которые предстоит рассмотреть в рамках данной работы:

- 1) получение высокомонодисперсных и стабильных сферических частиц полиметилметакрилата;
- 2) выявление закономерностей при изменении условий синтеза сферических частиц;
- 3) развитие методики исследования вязкости дисперсионной среды;
- 4) разработка методики пробоподготовки и РЭМ-визуализации сферических частиц полиметилметакрилата;
- 5) разработка методики исследования усадки сферических частиц;
- 6) подбор параметров и разработка методов получения регулярной структуры опаловых матриц;
- 7) обеспечение контроля качества изготовления коллоидных кристаллов методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии;
- 8) определение плотности упаковки опалов.

## **Глава 2 Методы изготовления и исследования опалоподобных структур на основе субмикросфер полиметилметакрилата**

### **2.1 Используемые материалы и их характеристики**

Как уже отмечалось, изготовление опала из полистирола – трудоёмкий и дорогостоящий процесс, требующий особых химических реагентов. Поэтому, в данной работе был выбран более перспективный материал для изготовления опалоподобных структур на основе полимерных сферических частиц полиметилметакрилата [17, 77, 78].

### **2.2 Контролируемый метод синтеза монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата**

Полимер – большая молекула, состоящая из многих повторяющихся структурных единиц, называемых мономерами. Полимеры формируются процессом полимеризации, в которой реагируют много молекул-мономеров. Полимеры могут быть сформированы двумя способами: пошаговая полимеризация или цепная полимеризация. Пошаговая полимеризация представляет собой пошаговое взаимодействие мономеров с двумя функциональными группами. Каждая реакция, по существу, независима от предыдущей, и полимер сформирован просто потому, что момеры подвергаются реакциям больше, чем одиночные функциональные группы. Это делает формирование пошагового роста высокомолекулярных полимеров с большим молекулярным весом затруднительным и требует высокопродуктивных реакций для производства больших полимеров. По сравнению с пошаговой, цепная полимеризация вовлекает последовательное дополнение мономеров к концу активной цепи полимеров. В каждом случае реактивная частица (типа свободного радикала, катиона или аниона) производит другую реактивную частицу, сохраняя реактивность цепи. В результате, цепная

полимеризация позволяет быструю подготовку полимеров с очень высоким молекулярным весом.

В данной работе полимер ПММА был получен методом свободной радикальной безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата (ММА) в воде. В этой процедуре однородные моноразмерные ПММА-сферы были синтезированы полимеризацией ММА в воде. Так как ММА – маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, то полимеризация должна осуществляться процессом, упомянутым как полимеризация эмульсии [33]. Эмульсия – это дисперсия жидкости, нерастворимая в воде. Следует отметить, что ПММА продаётся коммерчески под знакомыми торговыми названиями типа «*Plexiglas*»<sup>®</sup> (плексиглас, оргстекло), «*Lucite*»<sup>®</sup> (люцит) и пр. В том числе, коммерчески произведённые коллоиды ПММА продаёт всем известная американская фирма «*Sigma-Aldrich*» – компания по производству и продаже особо чистых химических веществ, реагентов, расходных материалов. Но в этом вопросе есть две проблемы. Во-первых, это цена. Во-вторых, «*Sigma-Aldrich*» не производит серию всех частиц необходимых размеров и состава для оптических экспериментов. Более того, американская компания не занимается синтезом модифицированных полимерных СЧ, а производит их строго по своему шаблону. В связи с вышеизложенным было принято решение самостоятельно синтезировать партии субмикросфер ПММА с требуемыми характеристиками.

Итак, рассмотрим процесс получения монодисперсных СЧ ПММА подробнее. На первом этапе синтеза дистиллированная вода и ММА заливаются в химический реактор, оборудованный механической мешалкой, обратным холодильником с водяным охлаждением и продувкой газообразным азотом. Затем после того, как эмульсия нагреется до 70-80 °С, добавляется инициатор реакции (напомним, что вода и ММА – жидкости несмешиваемые при нормальных условиях). Идёт процесс полимеризации, в результате которого получается суспензия сфер ПММА в дистиллированной воде. По цвету и плотности получившаяся система напоминает молоко. Размер частиц зависит от многих параметров синтеза. Основными

считаются температура эмульсии, при которой добавляют инициатор, концентрация мономера и инициатора реакции, взаимная растворимость компонентов и вязкость дисперсионной среды. При этом сферы будут тем крупнее, чем больше концентрация мономера в воде.

Существуют табличные рекомендуемые параметры для синтеза ПММА-сфер [33]. Так, чтобы получить СЧ диаметром 300 нм, необходимы следующие пропорции реактивов: вода – 1600 мл, ММА – 300 мл, 1,5 г инициатора, растворённого в 20 мл дистиллированной воды. Температура синтеза должна составлять 70 °С. Однако, вышеуказанные табличные значения не позволяют модифицировать метод синтеза и варьировать физико-химические свойства получаемых СЧ. Более того, используя такие параметры, не удаётся достичь высокой монодисперсности частиц (рисунок 2.1) [185].

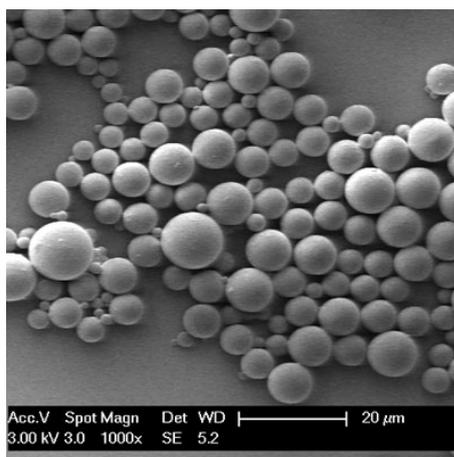


Рисунок 2.1 – Электронная микрофотография, демонстрирующая разброс размеров сферических частиц полиметилметакрилата, полученных классическим методом эмульсионной полимеризации [185]

Процесс цепной радикальной полимеризации метилметакрилата можно условно разделить на три этапа: активация инициатора, реакция мономера с радикалом инициатора и рост молекулы, обрыв цепи полимера [33]. При нагревании инициатор разлагается с образованием активных радикалов, являющихся инициаторами реакции полимеризации ММА. Радикал

присоединяется к молекуле ММА и активирует её, образуя начальное звено цепи полимера. Затем к начальному звену присоединяются следующие молекулы ММА, идёт рост цепи. Обрыв цепи происходит при взаимодействии двух радикалов. Более подробно физико-химический процесс безэмульгаторной цепной радикальной полимеризации метилметакрилата расписан в работах [33].

Таким образом, в данной работе СЧ ПММА с полидисперсностью менее 3% изготовлены по методике [186] в водно-дисперсионной среде методом цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации. Без дальнейшей очистки использовались следующие реагенты: ММА (99,8%) от ООО «ВитаРеактив» (Дзержинск, Россия), газообразный азот (96%) от ТД «Факел» (Красноярск, Россия), 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (97%) от Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США) в качестве инициатора реакции. Кроме того, использовались ацетон ОАО «Омский каучук» (Омск, Россия) и вода, очищенные методом дистилляции.

Необходимым условием образования дисперсии субмикронных сфер ПММА с узким распределением по размерам является короткая фаза интенсивного множественного зародышеобразования, изменяющаяся при медленном контролируемом росте частиц без изменения их количества. Процесс цепной радикальной полимеризации метилметакрилата можно разделить на три стадии: активация инициатора, реакция мономера с радикалом инициатора и рост молекулы, разрыв полимерной цепи. При нагревании инициатор разлагается с образованием активных радикалов, которые являются инициаторами реакции полимеризации.

Для изготовления СЧ ПММА диаметром 360–370 нм использовалось 140 мл ММА, 560 мл дистиллированной воды и 0,3 г инициатора, растворённого в 20 мл дистиллированной воды. Скорость перемешивания фиксировалась на уровне 700 об/мин. Вся процедура полимеризации от смешивания воды и метилметакрилата до получения эмульсии готовых полимерных сфер длилась около 2,5 часов.

Рассмотрим подробнее технологию синтеза субмикросфер ПММА способом цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации. На первом этапе в герметичный химический реактор объёмом 1 л – заливается мономер и дистиллированная вода. Реактор из нержавеющей стали оборудован механической мешалкой, обратным холодильником с водяным охлаждением и продувкой газообразным «техническим» азотом. На рисунке 2.2 представлено фото вышеописанного устройства. По центру цилиндра в отверстие с наибольшим диаметром устанавливается мешалка. Два отверстия среднего диаметра предназначены для установки цифрового термометра и зонда нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), сопряжённого с ИК-Фурье спектрометром FT-801 («Symex», Новосибирск, Россия). И, наконец, два штуцера наименьшего диаметра предназначены для продувки газообразным азотом.



Рисунок 2.2 – Герметичный реактор из нержавеющей стали, представляющий собой пятигорлый цилиндр объёмом 1 л. На фото видны выходы для механической мешалки (по центру), датчиков цифрового термометра и зонда ИК-Фурье спектрометра (два фланца среднего диаметра) и продувки газообразным азотом (два штуцера наименьшего диаметра)

Реактор устанавливается в термостат «BT-25-2» с блоком регулирования температуры «M-01» («Термэкс», Томск, Россия). Термостаты модельного ряда

«BT» предназначены для поддержания заданной температуры жидкого теплоносителя, циркулирующего во внутренней ванне термостата и в подключённых внешних потребителях. В качестве внешних потребителей к термостатам могут быть подключены термостатирующие контуры лабораторных химических реакторов, измерительных приборов и другого оборудования. Термостаты могут быть использованы в промышленных и научно-исследовательских лабораториях.

Основные технические характеристики термостатов модельного ряда «BT»:

1. диапазон установки регулируемой температуры, °C: от +15 до +201;
2. дискретность установки регулируемой температуры, °C: 0,01;
3. номинальная мощность нагревателя, Вт: 2000;
4. максимальное давление нагнетания насоса, бар: 0,18;
5. максимальная производительность насоса, л/мин: 8.

С помощью терморегулятора «M-01» имеется возможность задания температуры поддержания смеси в реакторе с точностью до  $\pm 0,01$  °C. При выполнении данной работы температура синтеза ПММА варьировалась (в зависимости от типа используемой дисперсионной среды и требуемых физико-химических свойств СЧ) в пределах  $70 \div 80$  °C.

В одно из горлышек реактора устанавливается цифровой термометр, данные с которого выводятся на ЖК-дисплее терморегулятора. Таким образом, имеется возможность отслеживать текущую температуру в реакторе с интервалом обновления показаний 1 с. Данные с терморегулятора передаются на ПК, который автоматически строит термограммы реакционной смеси – зависимость  $T(t)$ , где  $T$  – температура, °C;  $t$  – время, мин (рисунок 2.3).

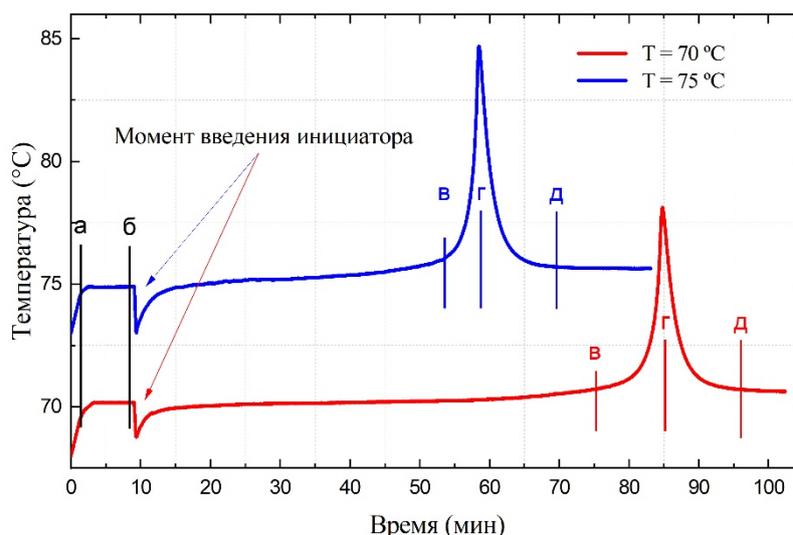


Рисунок 2.3 – Изменения температуры реакционной смеси в процессе полимеризации MMA: **аб** – время установления в реакторе заданной температуры, **б** - момент введения инициатора полимеризации, **бв** – активация и рост цепи полимера, **вг** – обрыв цепи полимера (резкое повышение температуры на глубоких стадиях реакции, характерное для жёсткого гель-эффекта), **гд** – время остывания реакционной смеси до заданной температуры в реакторе

Используя данные изменения температуры реакционной смеси в процессе полимеризации, можно сделать выводы, достигла ли эмульсия заданной температуры и пора ли вводить инициатор реакции. Момент введения инициатора соответствует «провалу» по температуре на рисунке 2.3. Столь существенное снижение температуры обусловлено тем фактом, что 1,5 г инициатора растворены в 20 мл дистиллированной воды комнатной температуры. После введения инициатора начинается реакция полимеризации, о чём свидетельствует плавное нарастание температуры.

Реакция полимеризации идёт с длительным медленным разогревом реакционной смеси на начальных стадиях роста частиц и резким повышением температуры на глубоких стадиях реакции, так как для полимеризации метилметакрилата характерен жёсткий гель-эффект: примерно через 50-70 минут

после введения инициатора температура скачкообразно возрастает на величину  $\sim 10$  °С.

Изменение концентрации ММА, количества вводимого инициатора, скорости перемешивания реакционной смеси и температурного режима в реакторе позволяют управлять размерами получаемых частиц. В результате цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации получают дисперсии СЧ ПММА диаметром от 100 до 500 нм с достаточно узким распределением по размерам (рисунок 2.4) без добавления эмульгаторов, стабилизаторов и пр.

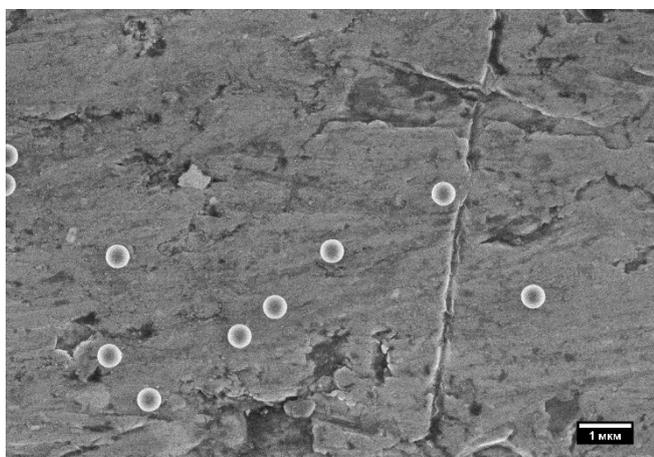


Рисунок 2.4 – РЭМ-изображение монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата диаметром 460 нм на алюминиевой подложке

Оценённая концентрация частиц ПММА в водной дисперсионной среде составила 13 об. % ( $3 \cdot 10^{15}$  шт). Оценка выполнялась по отстоявшемуся коллоиду ПММА (рисунок 2.5а) согласно методике, приведённой в работах [187–189]. На рисунке 2.5б представлено схематическое изображение стеклянной бутылки с отстоявшимся в ней осадком частиц ПММА, упакованным в ГЦК решётку методом самосборки.

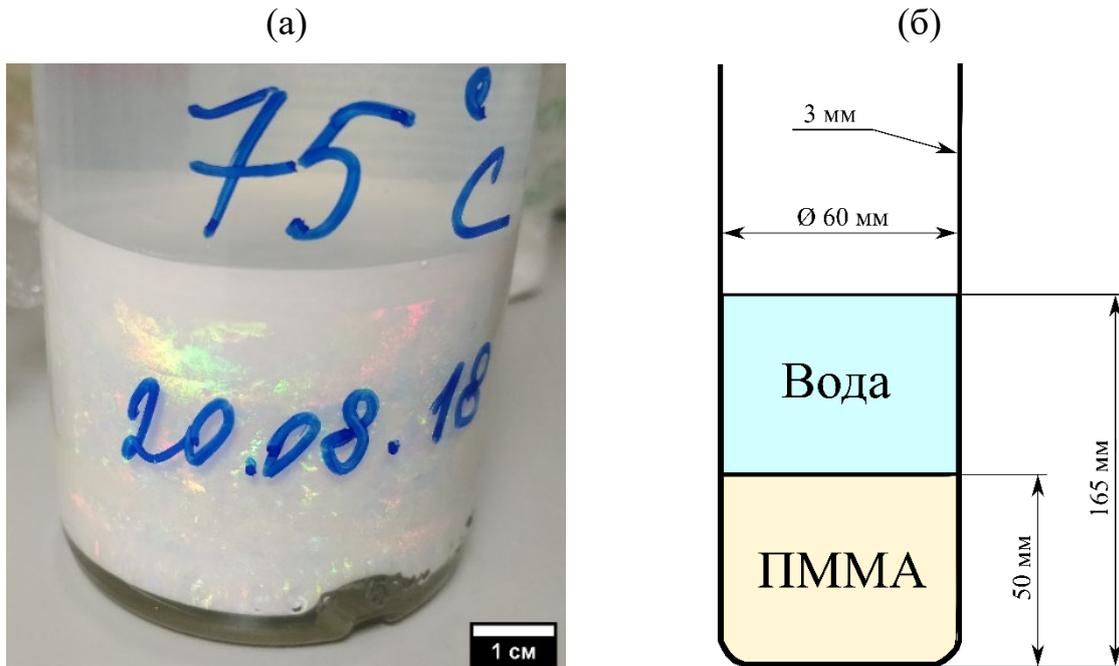


Рисунок 2.5 – (а) Дисперсия сферических частиц полиметилметакрилата, отстаивающаяся в стеклянной бутылке. Разные цвета представляют собой опалесценцию разных доменов, ориентированных под разными углами друг к другу. (б) Схематическое изображение стеклянной бутылки с отстоявшимся в ней осадком частиц ПММА – коллоидным кристаллом. Указаны высоты столбцов ПММА и воды, диаметр и толщина стенок бутылки

Обсудим приведённую выше методику. Для оценки объёмной концентрации частиц в коллоиде необходимо знать объёмные доли жидкой и твёрдой составляющих и коэффициент заполнения – плотность упаковки. Зная высоту водного столба, высоту осадка СЧ ПММА, диаметр и толщину стенок бутылки, можно рассчитать объёмную концентрацию  $\sigma_{об}$  частиц в коллоиде согласно уравнению 2.1 при условии, что на протяжении всего процесса седиментации бутылка была закрыта герметично и жидкость не испарялась.

$$\sigma_{об} = \frac{V_{ПММА}}{V_{Кол}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где  $V_{\text{ПММА}}$  – объём твёрдой составляющей в коллоиде (СЧ ПММА),  $V_{\text{Кол}}$  – объём всего коллоида.

Зная диаметр СЧ из полученных данных РЭМ, можно оценить количество  $N_{\text{ПММА}}$  твёрдых частиц ПММА в коллоиде по формуле 2.2. Основная проблема при оценке числа СЧ заключается в выборе коэффициента плотности упаковки. Основываясь на экспериментальных и теоретических работах, изложенных выше, был выбран коэффициент заполнения (filling factor)  $FF=0,65$ .

$$N_{\text{ПММА}} = \frac{V_{\text{ПММА}}}{V_1} \cdot FF, \quad (2.2)$$

где  $V_1$  – объём одной СЧ, рассчитанный из данных РЭМ.

### **2.3 Методы формирования опалоподобных структур на основе полиметилметакрилата**

Основные методы, применяемые на сегодняшний день для получения упорядоченной структуры коллоидного кристалла, перечислены в разделе 1.2.3 «Методы изготовления ОС на основе кремнезёма». В данной работе ПКС на основе СЧ ПММА были изготовлены четырьмя различными способами [190]:

1. горизонтальное испарение;
2. осаждение в мениске;
3. гравитационное вертикальное осаждение;
4. получение ФК гибридным методом [191].

Следует отметить, что скорость осаждения СЧ, в основном, зависит от трёх параметров

коллоидной системы:

- размера частиц (чем мельче сферы, тем медленнее они оседают);
- плотности дисперсионной среды;
- вязкости дисперсионной среды.

В зависимости от метода получения ПКС время осаждения может достигать от нескольких минут до нескольких лет. Так, например, используя способ горизонтального испарения с покровных стёкол можно получить коллоидный кристалл за считанные минуты в результате быстрого испарения дисперсионной среды. А вот СЧ размером менее 50 нм при гравитационном вертикальном осаждении в герметичном сосуде в силу броуновского движения не смогут осесть вовсе никогда и будут вечно находиться во «взвешенном состоянии».

### 2.3.1 Горизонтальное испарение

Наиболее быстрый способ получения ПКС заключается в получении двумерных ФК опаловых плёнок методом горизонтального испарения на покровных стёклах [192]. Для этого отмытые в ультразвуковой ванне в дистиллированном ацетоне покровные стёкла смачивались в коллоиде ПММА и выкладывались горизонтально в закрытые чашки Петри при постоянной температуре 24 °С и постоянной влажности 70% (рисунок 2.6).

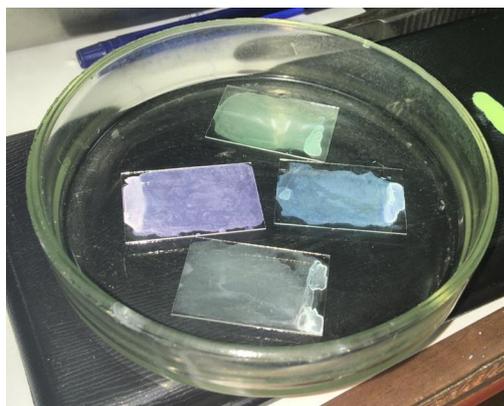


Рисунок 2.6 – Фото опаловых плёнок на покровных стёклах в чашках Петри.

Структурный цвет обусловлен размером сферических частиц

Вышеуказанным способом подбиралась оптимальная концентрация субмикросфер в коллоиде. Первоначально, покровные стёкла смачивались в неразбавленных ПММА-коллоидах. Затем коллоид разбавляли дистиллированной

водой в соотношении 1:1, 1:10, 1:100 и повторяли эксперимент. Разницы в упорядочении выявлено не было, лишь разница в толщине плёнки. Следует также отметить, что это самый быстрый способ получения коллоидного кристалла, но самый дефектный: плёнки получались в основном поликристаллические и аморфные. На рисунке 2.7 представлены электронные микрофотографии типичной плёнки из СЧ ПММА, полученной методом горизонтального испарения.

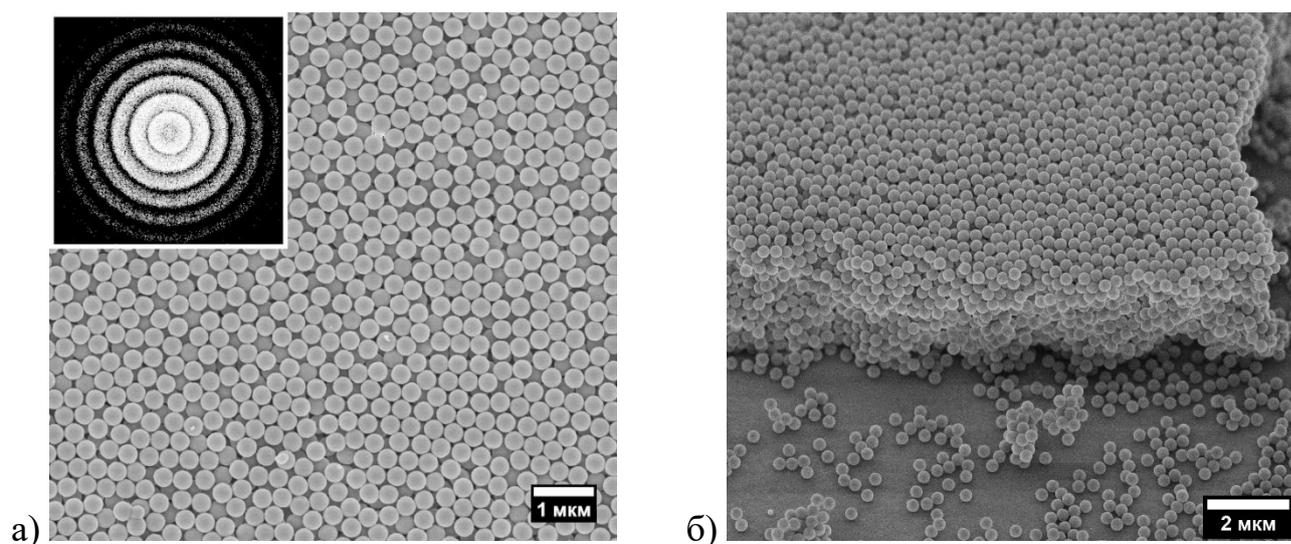


Рисунок 2.7 – РЭМ-изображения поверхности опаловой плёнки, полученной методом горизонтального испарения (а). На вставке представлено Фурье-преобразование, демонстрирующее аморфную структуру. Поперечный срез поликристаллической опаловой плёнки (б)

На вставке рисунка 2.7 приведено Фурье-преобразование (FFT, fast Fourier transform), выполненное по электронной микрофотографии в свободном программном пакете с открытым исходным кодом для научного анализа, редактирования и обработки растровых изображений *ImageJ*. Результат FFT является аналогом электронной дифракции, полученной с помощью ПЭМ на тонком срезе. Концентрические окружности на Фурье-преобразовании свидетельствуют о поликристаллической природе плёнки.

### 2.3.2 Осаждение в мениске

Горячая дисперсия разливается в пластиковые стаканчики из полипропилена или полистирола объёмом 100-250 мл (рисунок 2.8) и высушивается в лабораторном шкафу в течение нескольких недель до полного испарения жидкости. По мере испарения воды частицы ПММА «укладываются» вертикально на стенки стаканчика, образуя регулярную ФК структуру толщиной 2-3 мм. Следует отметить, что метод мениска – один из самых простых и популярных методов седиментации [193, 194]. Однако, он не обеспечивает высококачественного упорядочения СЧ в опале. Иными словами, технология выращивания на мениске не даёт на выходе монокристаллической структуры: образцы опала получаются полидоменными, растрескавшимися, с множеством дефектов: доменные стенки, двойникования, вакансии и пр. Тем не менее, дефекты способны частично «залечиваться», улучшая упорядочение структуры.

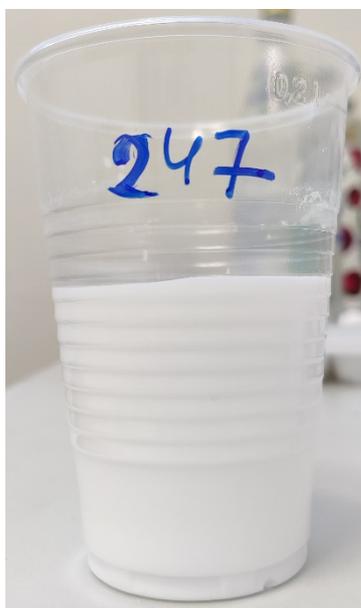


Рисунок 2.8 – Пластиковый стаканчик из полипропилена объёмом 250 мл со свежесинтезированной дисперсией сферических частиц полиметилметакрилата.

Синим маркером подписан внутренний порядковый номер образца – 247

Весь процесс седиментации от заполнения стаканчика дисперсией СЧ ПММА

до полного испарения жидкости и образования твёрдой опалоподобной структуры может занимать от 10-ти дней до 4-х недель. Основные факторы, влияющие на скорость испарения – это температура и влажность в лаборатории, растворимость и вязкость дисперсионной среды, а также насколько плотно закрыт стаканчик.

После полного испарения жидкости образуются коллоидные кристаллы, показанные на рисунке 2.9.

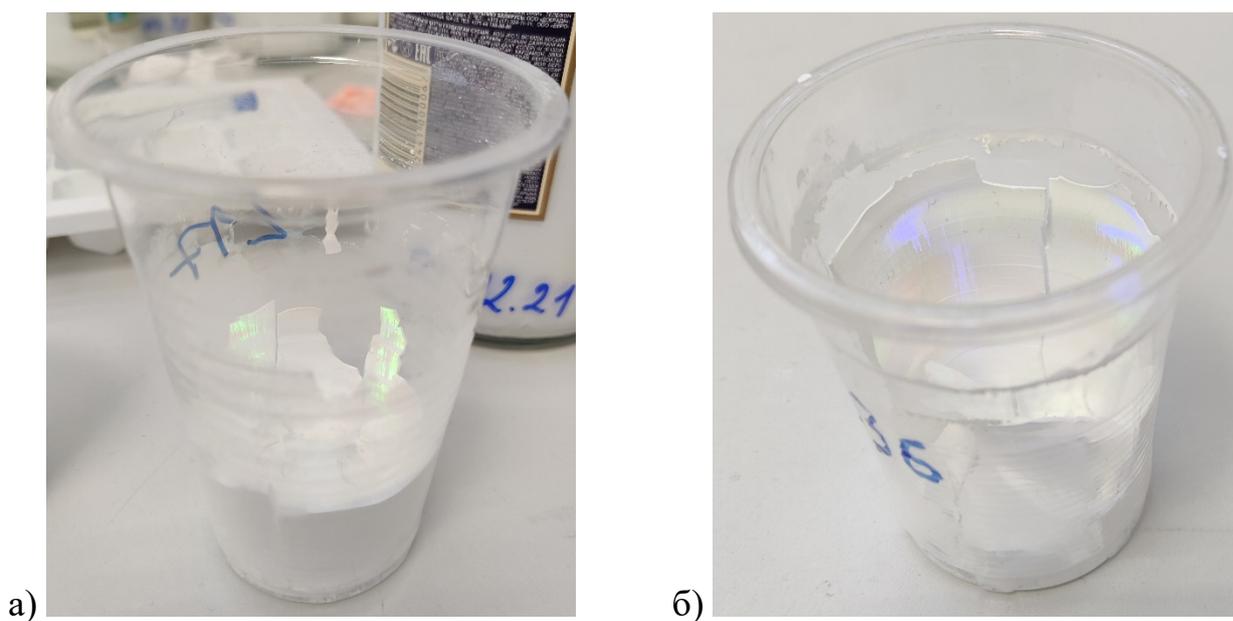


Рисунок 2.9 – Пластиковые стаканчики из полипропилена с образовавшейся в них опалесцирующей структурой коллоидного кристалла. (а) Опал из сферических частиц полиметилметакрилата диаметром 395 нм; (б) – 340 нм

Рисунок 2.9а демонстрирует опалесценцию зелёного цвета, в то время как на рисунке 2.9б отчётлива заметна опалесценция фиолетового цвета. Различные структурные цвета опять же обусловлены различными углами наблюдения и диаметрами частиц, что, в свою очередь, подчиняется модифицированному выражению Брэгга-Снеллиуса (уравнение 1.3): диаметр СЧ «зелёного» опала составляет 395 нм, в то время как «фиолетового» – 340 нм. Таким образом, при увеличении размера частиц наблюдается красное смещение цветового спектра.

На рисунке 2.10 представлено РЭМ-изображение поперечного среза опала из СЧ ПММА, полученного на мениске.

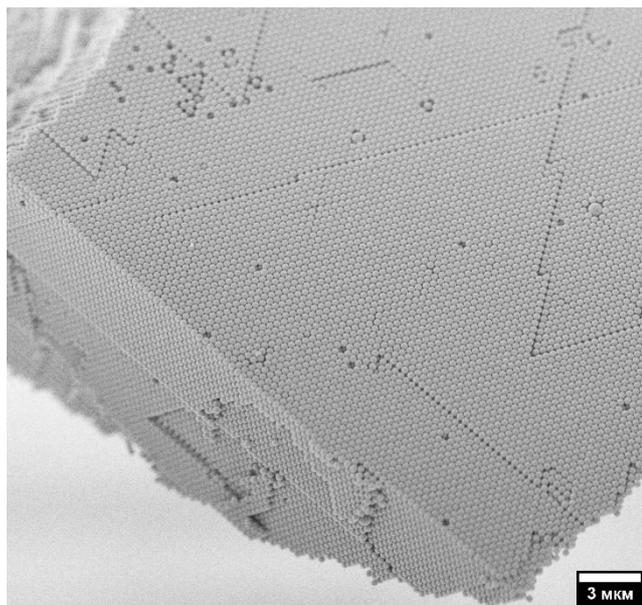


Рисунок 2.10 – Электронная микрофотография поперечного среза опала из полиметилметакрилата, полученного на мениске. Снимок демонстрирует достаточно высокое качество трёхмерного опала, несмотря на множественные дефекты

Электронный снимок поперечного среза ПКС визуализирует порядка 40-ка слоёв относительно хорошо упорядоченного коллоидного кристалла, несмотря на множественные дефекты: вакансии, доменообразования, экстраплоскости, сферы большего и меньшего диаметров. На поверхности (111), равно как и на поперечном срезе можно наблюдать дальний порядок. Особо подчеркнём, что подавляющее большинство современных высококвалифицированных работ, посвящённых опалам и опубликованных в индексируемых журналах, называют высокоупорядоченными кристаллами образцы, структура которых представлена на рисунке 2.10.

### 2.3.3 Гравитационное вертикальное осаждение

Сразу же после синтеза горячий коллоид субмикросфер ПММА разливался по герметичным стеклянным бутылкам объёмом 0,5-1 л для дальнейшей

седиментации при температуре 24 °С и уровне влажности 70%. Один из самых важных факторов на данном этапе синтеза опала – «не беспокоить» оседающий коллоид. Необходимо исключить тряску, вибрацию, скачки температуры, т.е. создать благоприятные условия роста коллоидного кристалла. Зачастую естественное гравитационное осаждение называют коллоидной эпитаксией [195–197]. И, действительно, термин «эпитаксия» происходит от греческих корней «эпи» (*ἐπί*), что означает «выше», и «такси» (*τάξις*), что означает «упорядоченном виде».

Эпитаксия относится к типу роста кристаллов или осаждения материала, при котором образуются новые кристаллические слои с одной или несколькими чётко определенными ориентациями относительно кристаллической подложки. Осаждённая кристаллическая плёнка называется эпитаксиальной плёнкой, или эпитаксиальным слоем. Для эпитаксиального роста новый слой должен быть кристаллическим, и каждый кристаллографический домен верхнего слоя должен иметь чётко определенную ориентацию относительно кристаллической структуры подложки. Аморфный рост, или мульткристаллический рост, со случайной ориентацией кристалла не удовлетворяет этому критерию. Для большинства технологических применений предпочтительна однодоменная эпитаксия, представляющая собой рост кристалла верхнего слоя с одной чётко определенной ориентацией относительно кристалла подложки.

В случае роста коллоидного кристалла – опала – вся физика атомов переносится на масштабы СЧ диаметром 100-500 нм. Каждая частица под действием силы тяжести «падает вниз» из коллоида, дрейфуя в жидкости по поверхности опаловой плёнки в результате действия силы броуновского взаимодействия в поисках «удобного» местоположения в коллоидной кристаллической решётке. Идеальный вариант, как и при эпитаксиальном послойном атомарном росте плёночных образцов, заключается в послойном росте коллоидного кристалла: пока не завершится предыдущий монокристаллический слой, следующий не начинает расти.

Необходимо подчеркнуть, что скорость осаждения – седиментации – зависит

от разных факторов. Время осаждения в литровой стеклянной бутылке может достигать 12-15 месяцев. Обычно этот процесс занимает около 1 года. В первую очередь следует отметить зависимость скорости роста опаловой матрицы от размера частиц: чем больше субмикросферы, тем выше скорость роста коллоидного кристалла. Во-вторых, немаловажную роль играет вязкость дисперсионной среды, в которой «плавают» СЧ: чем выше вязкость, тем медленнее будет идти рост ПКС. Конечно же, скорость осаждения зависит и от температуры окружающей среды: уж тут комментарии излишни. Также следует особенно подчеркнуть, что наносферы диаметром от 50 до 100 нм могут оседать годами, а наночастицы менее 50 нм не осядут и вовсе никогда.

Ниже на рисунке 2.11 представлены фотографии опалесцирующего осадка в стеклянных бутылках объёмом 1 л и соответствующие им электронные микрофотографии поверхности опала.

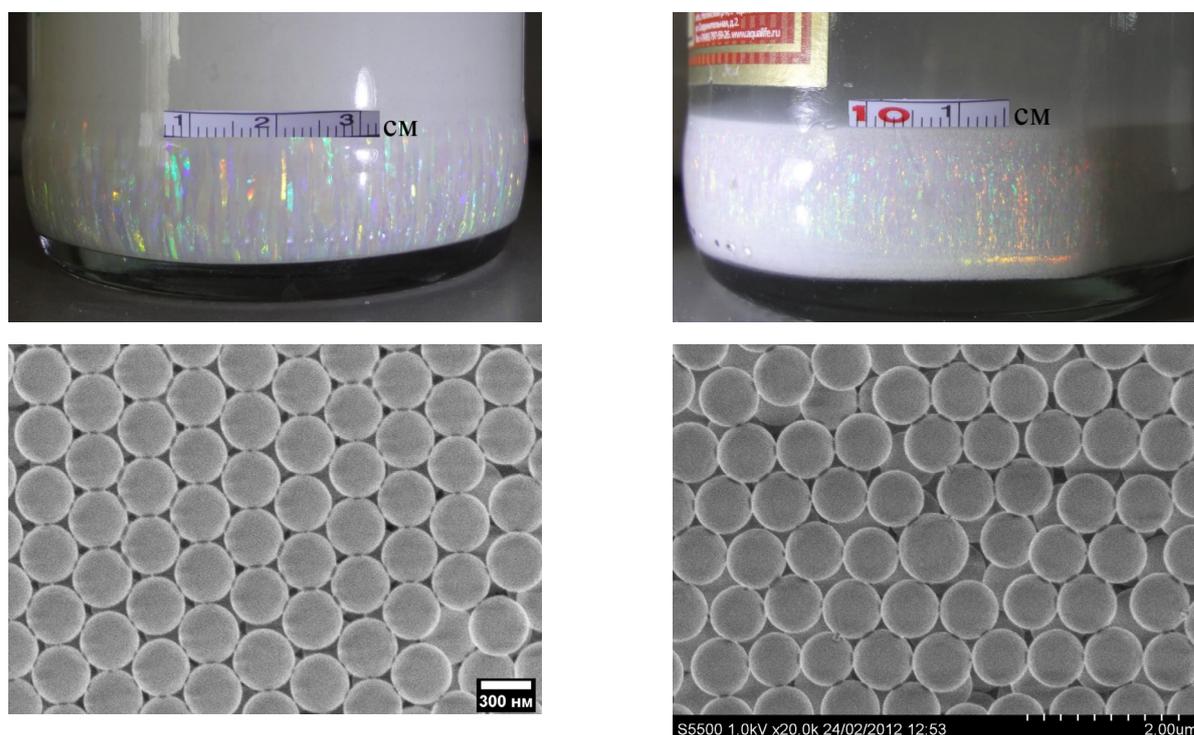


Рисунок 2.11 – Зависимость размеров доменов опалов от разброса размеров субмикросфер ПММА

Слева в бутылке видны крупные домены размером 1-1,5 мм, в то время как справа

размер доменов не превышает 0,2 мм. Косвенно размер доменов может свидетельствовать о качестве микроструктуры опала: чем крупнее домены, тем «более качественный» порядок в коллоидном кристалле. В свою очередь размер домена зависит от многих факторов, в том числе и от монодисперсности СЧ: чем меньше среднеквадратичное отклонение по диаметру, тем больше размер домена. Известно, что среднеквадратичное отклонение по литературным данным [179, 180] не должно превышать 5-8%, в противном случае невозможно будет получить даже поликристалл. Схожие результаты показали и серии экспериментов, проведённых в данной работе.

Хотя в данной работе среднеквадратичное отклонение не превышает и 3% [190, 191], получить монокристалл в бутылке так и не удалось. По-видимому, причиной служит тот факт, что опал растёт преимущественно в ГЦК решётке, а закруглённые стенки бутылок вызывают напряжение в растущей структуре, что обуславливает «срыв» роста кристалла и приводит к полидоменности (рисунок 2.12).

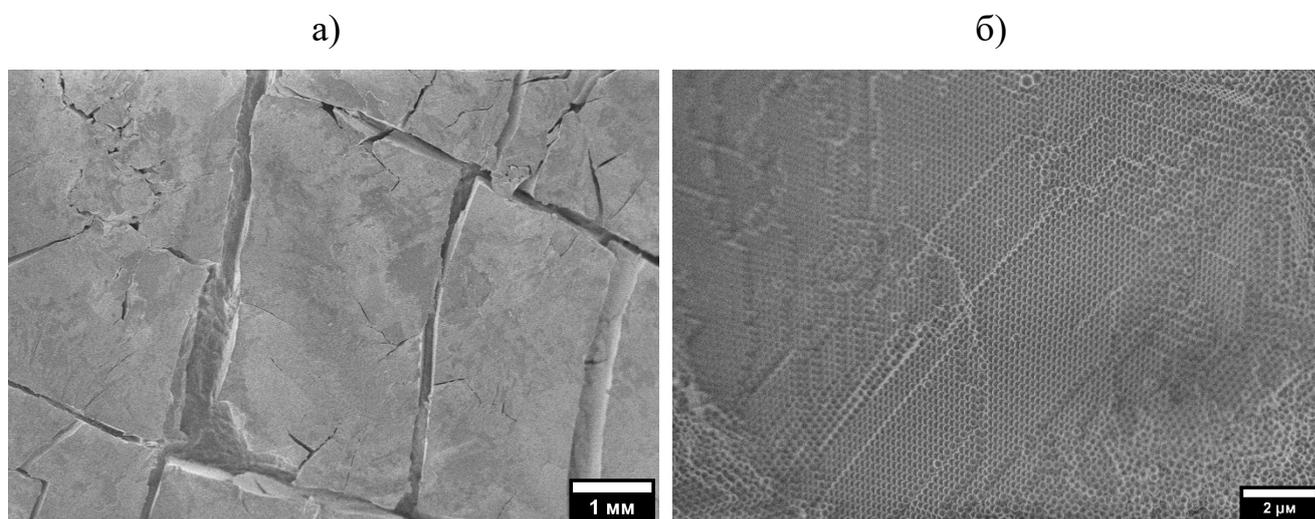


Рисунок 2.12 – (а) РЭМ-изображение поверхности (111) опала, выращенного в бутылке. Увеличение  $\times 100$ ; (б) РЭМ-изображение поперечного среза опала, выращенного в бутылке. Увеличение  $\times 5k$

### 2.3.4 Получение опалоподобных структур гибридным методом самосборки

В нашей работе [191] впервые был представлен гибридный метод, который включает в себя седиментацию, формирование на мениске и испарение. Данный метод немного схож с методом Колвина [67], но при этом имеет широкий спектр отличий: материалы коллоидных частиц, материалы и форма «подложки» для кристаллизации, условия испарения и осаждения, размеры образцов и пр. В случае гибридного метода формирования опалового кристалла свеже синтезированный горячий коллоид ПММА заливают в небольшую чашу (рисунок 2.13), покрытую политетрафторэтиленом, обладающим хорошими гидрофобными свойствами.

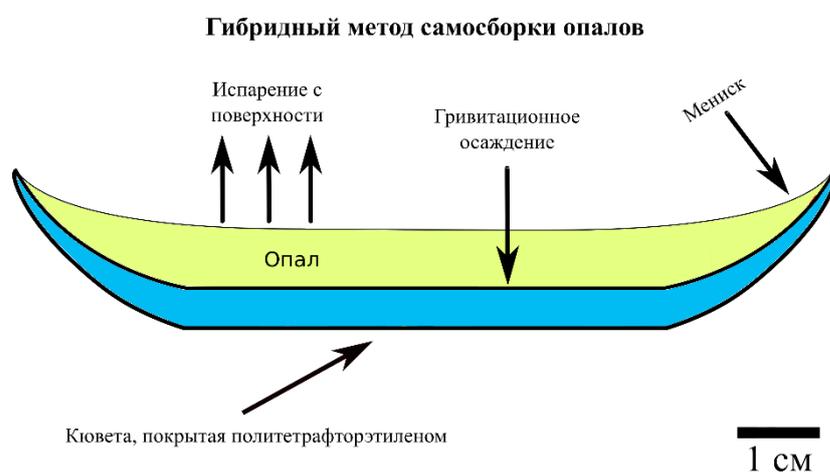


Рисунок 2.13 – Схематическое изображение сечения металлической чашки (окрашено синим), покрытой политетрафторэтиленом и заполненной коллоидом полиметилметакрилата (окрашено жёлтым). Стрелочками отмечены чашка, а также зоны гравитационного осаждения, испарения с поверхности и мениска

Недавние исследования показали, что гидрофобность играет ключевую роль в образовании высококачественных коллоидных кристаллов [61, 66, 198]. В данном эксперименте объём чашки составил около 100 мл, диаметр – 90 мм, а радиус закругления между дном и стенкой чашки – около 13 мм (менископодобная область). Наполненная горячим коллоидом чашка помещается в лабораторный шкаф на 2 недели до полного испарения жидкости.

Во время изготовления опала кювета не накрывалась крышкой. Поддерживалась комнатная температура (24 °С). Влажность в помещении поддерживается постоянной на уровне 70%. Кроме того, не было никаких встряхиваний или вибраций кюветы с коллоидом. Через 350 ч ожидания вода в чаше полностью испаряется естественным путём с формированием твёрдой высокоупорядоченной структуры – опала. Таким образом, использование гидрофобной поверхности и относительно большой продолжительности самосборки приводят к образованию кристалла опала с высококачественной поверхностью.

На рисунке 2.14 приведены реальные фотографии реального образца, полученного в данной работе гибридным методом. Слева и справа – это один и тот же образец, но снятый под разными углами. «Красный» снят до отбора проб для исследований, а «зелёный» – сфотографирован после отбора проб. Так как для исследования необходимо было отобрать три части опала из различных мест, это разрушило цельный образец. Несмотря на то, что «зелёный» и «красный» опалы являются одним и тем же образцом и диаметры сферических частиц одни и те же, мы наблюдаем опалесценцию различных цветов. Такое кардинальное различие обусловлено тем фактом, что снимки сделаны под различными углами. Различный угол, в свою очередь, обеспечивает различные структурные цвета согласно модифицированному выражению Брэгга-Снеллиуса (уравнение 1.3).



Рисунок 2.14 – Фотографии кюветы с выращенным в ней трёхмерным ПММА-опалом. Снимки сделаны под различными углами, что обеспечивает различные

структурные цвета. Слева, «красный» образец, снят до отбора проб для исследований. Справа, «зелёный» образец, сфотографирован после отбора проб для исследований, в результате чего он был разрушен

На рисунке 2.15 приведены РЭМ-изображения поверхности (111) опала, представленного на рисунке 2.14, а также указаны места отбора проб.

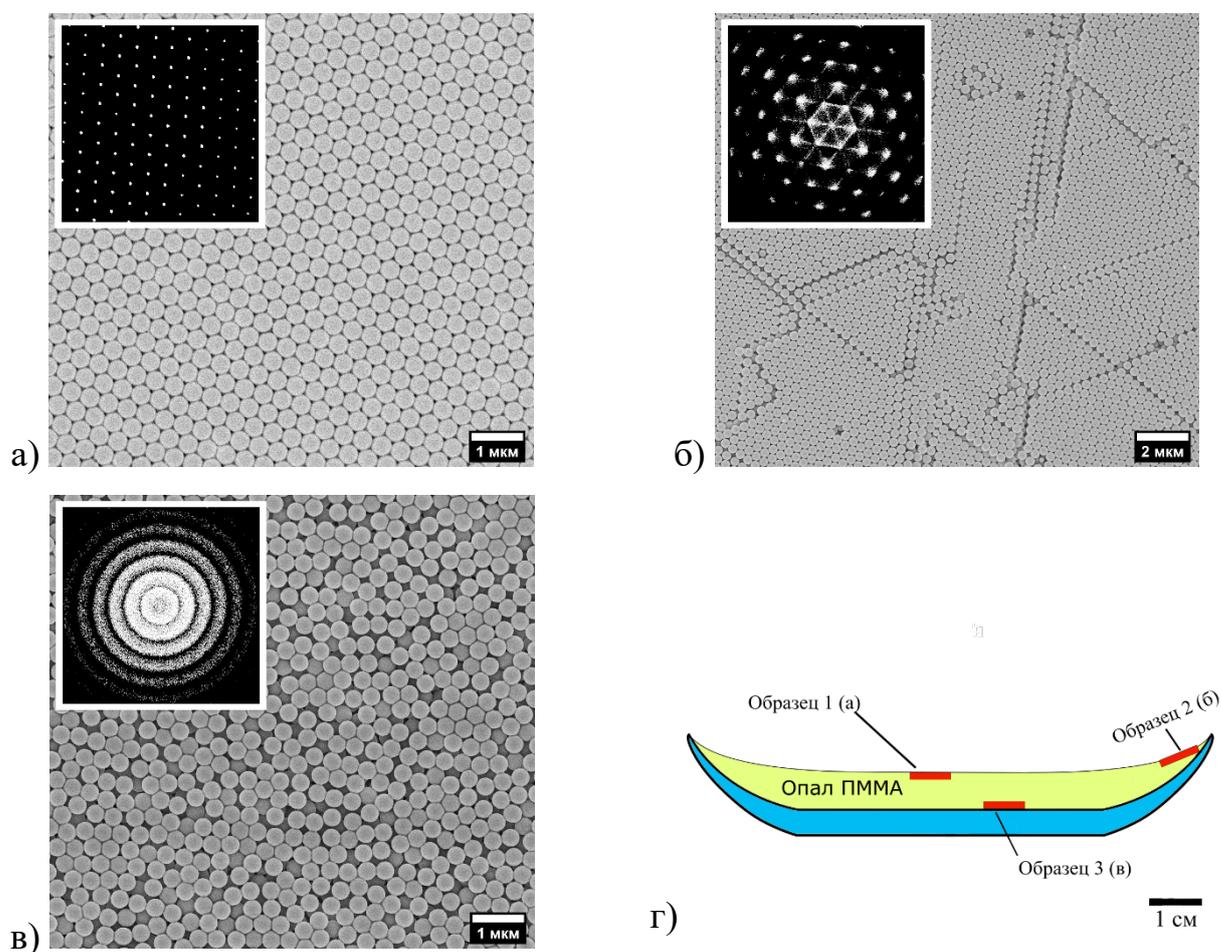


Рисунок 2.15 – Электронные микрофотографии поверхности (111) опала из полиметилметакрилата, полученного гибридным методом самосборки. **(а)** образец 1, центр кюветы, граница раздела опал-воздух; **(б)** образец 2, менископодобная область, граница раздела опал-воздух; **(в)** образец 3, центр кюветы, граница раздела опал-кювета. На вставках представлены Фурье-преобразования, демонстрирующие монокристаллическую **(а)**,

квазикристаллическую (б) и поликристаллическую (в) структуры.

(г) схематическое изображение кюветы в разрезе, на котором указаны места отбора проб

Так, на границе раздела опал-воздух по центру кюветы микроскопия выявила высокоупорядоченную поверхность опала, имеющего дальний порядок (образец 1, рисунок 2.15а) и состоящего из СЧ ПММА диаметром 360 нм. На вставках рисунка 2.15 приведены Фурье-преобразования (FFT), выполненные в программе *ImageJ* по электронным микрофотографиям. Результат FFT являет собой аналог результата электронной дифракции, полученной с помощью ПЭМ на тонком срезе. Таким образом, Фурье-преобразование на вставке рисунка 2.15а демонстрирует монокристаллическую ГЦК-структуру коллоидного кристалла.

И, хотя изображения на рисунке 2.15а-б подтверждают регулярное расположение плотноупакованных СЧ, их нельзя использовать для различения ГЦК (АВСАВС...) и ГПУ (АВАВАВ...) структур. Энергетически ГЦК-структура предпочтительнее ГПУ-структуры [199, 200], хотя разница в энергии мала. Ценную информацию о структуре упаковки коллоидных кристаллов можно получить, исследуя изображения поверхности свежего слома коллоидного кристалла – поперечного среза.

В менископодобной области (образец 2) обнаружена характерная для мениска квазикристаллическая поверхность, о чём свидетельствуют рисунок 2.15б и вставка с FFT. Выявлены характерные дефекты для опаловых образцов, полученных методом мениска: доменные стенки, вакансии. Наконец, граница раздела опал-кювета показала себя как самая неупорядоченная область (образец 3, рисунок 2.15в). Концентрические окружности на Фурье-преобразовании свидетельствуют о поликристаллической природе образца. Исследования методом электронной микроскопии показали, что основными факторами, влияющими на упорядочение сферических частиц в регулярные массивы опалов, являются испарение с поверхности и гравитационное вертикальное осаждение. При этом наиболее

упорядоченная область опалов образуется в центре кюветы (рисунок 2.16).

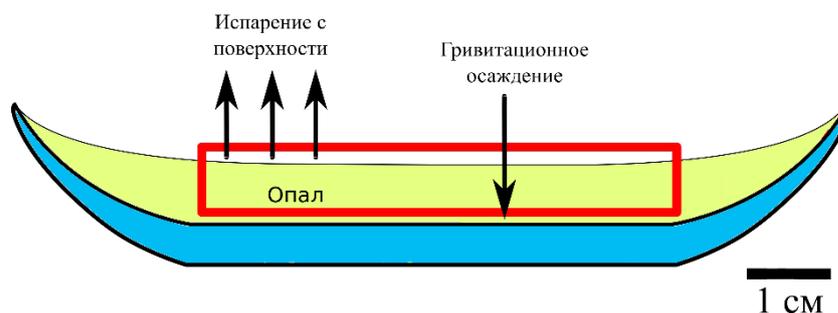


Рисунок 2.16 – При использовании гибридного метода самосборки искусственных опалоподобных структур наиболее упорядоченная область формируется в центре кюветы, при этом на упорядочение влияют два основных фактора: испарение с поверхности и гравитационное вертикальное осаждение

Чтобы оценить распределение частиц по размерам, для всех трёх образцов сделаны гистограммы распределения по размерам (рисунок 2.17).

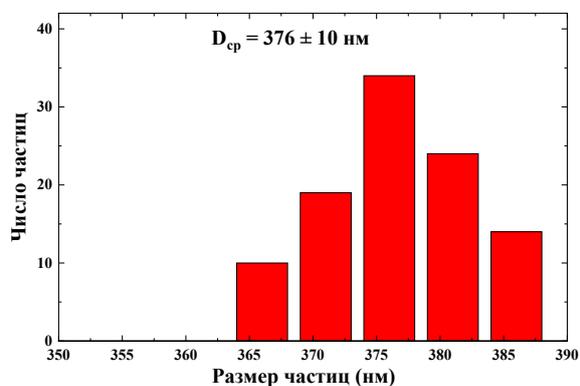
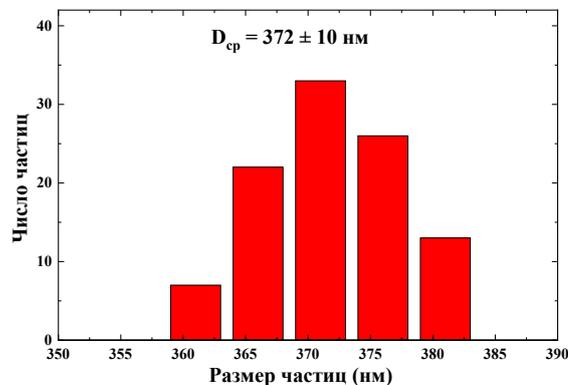
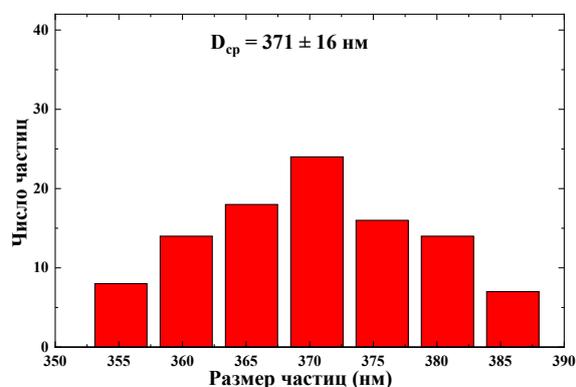


Рисунок 2.17 – Гистограмма распределения по размерам сферических частиц для образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Гистограммы распределения строились следующим образом. По электронным снимкам для образцов 1,2,3 (рисунки 2.17а-в) было отобрано 100 частиц. Диаметр каждой частицы оценён с помощью программы *ImageJ*. Затем, используя программу *OriginPro* были построены гистограммы; определены средние диаметры и ошибки измерений. Из рисунка 2.17 видно, что полидисперсность частиц не превышает 16 нм; относительное среднее значение соответствует отклонению менее 4%.

Гистограммы демонстрируют различный размер сферических частиц в образцах 1, 2, 3. Так, в верхних слоях образца присутствуют частицы с наименьшим диаметром, в то время как «внизу» находятся частицы с наибольшим диаметром. Вполне вероятно, что более крупные частицы оседают быстрее, чем мелкие, если предположить, что крупные частицы тяжелее мелких. Поэтому мы видим более крупные СЧ в образце 3 (дно кюветы). В менископодобной области наблюдается средний размер (образец 2). Более мелкие частицы легче, поэтому ввиду броуновского движения они «плавают» дольше, чем крупные частицы. Таким образом, возможно, что эти более мелкие частицы расположены ближе к поверхности в образце 1.

## **2.4 Оптическая спектроскопия используемых компонентов, коллоидов полиметилметакрилата и опалоподобных структур на их основе**

### **2.4.1 *in situ* инфракрасная спектроскопия коллоида полиметилметакрилата**

При проведении экспериментов по получению субмикроразмерной дисперсии СЧ ПММА в воде, после стабилизации температуры стенок реактора с помощью термостата на заданную температуру, проводились *in situ* измерения колебаний

температуры реакционной смеси в режиме динамического наблюдения (рисунок 2.18а) [186]. Одновременно с помощью ИК-Фурье-спектрометра FT-801 с волоконным зондом с чувствительным элементом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) производилась *in situ* съёмка ИК-спектра смеси в диапазоне измерения волновых чисел  $500 \div 2600 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $8 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 2.18б). Используя светодетектор ZnSe CVD с неограниченным сроком службы, подходящим для работы в условиях повышенной влажности, прибор охватывает диапазон измерений от  $470$  до  $5700 \text{ см}^{-1}$  ( $21 \div 1,8 \text{ мкм}$ ).

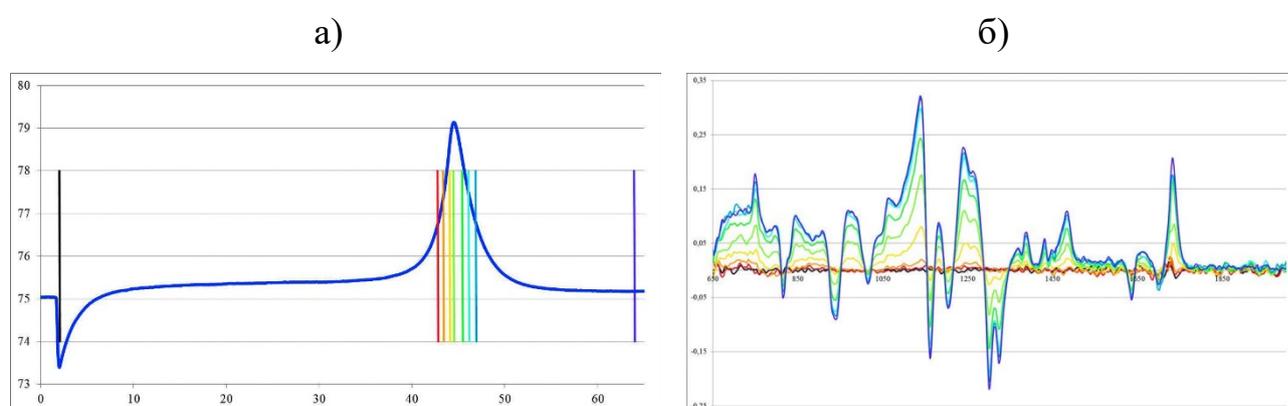


Рисунок 2.18 – Изменения температуры реакционной смеси в процессе полимеризации ММА (а). Здесь: ось абсцисс – время (мин) от начала эксперимента, ось ординат – температура реакционной смеси ( $^{\circ}\text{C}$ ); резкое понижение температуры смеси перед началом реакции обусловлено введением раствора инициатора. Цветные вертикальные линии отмечают время снятия спектров смеси (см. рисунок 2.18б). Изменения наблюдаемого спектра реакционной смеси в процессе полимеризации (б). Цвет спектра соответствует цвету маркировочной линии времени съёмки на рисунке 2.18а. Ось абсцисс – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ), ось ординат – относительное изменение спектра от первоначального

Измерения НПВО-спектров поглощения эмульсии ПММА проводились каждые 5 мин для контроля процесса синтеза. Регистрация спектров реакционной смеси *in situ* даёт возможность наблюдать по крайней мере за двумя особенностями

полимеризации. Первая заключается в определении того, что процесс полимеризации завершён. В этот момент спектр поглощения перестаёт изменять свою форму и стабилизируется. Вторая особенность – необходимость быть уверенным, что в полученном коллоиде не осталось мономера, т.е. убедиться, что весь мономер прореагировал полностью. Ниже на рисунке 2.19 приведён типичный спектр поглощения коллоида ПММА, записанный сразу после завершения реакции цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации.

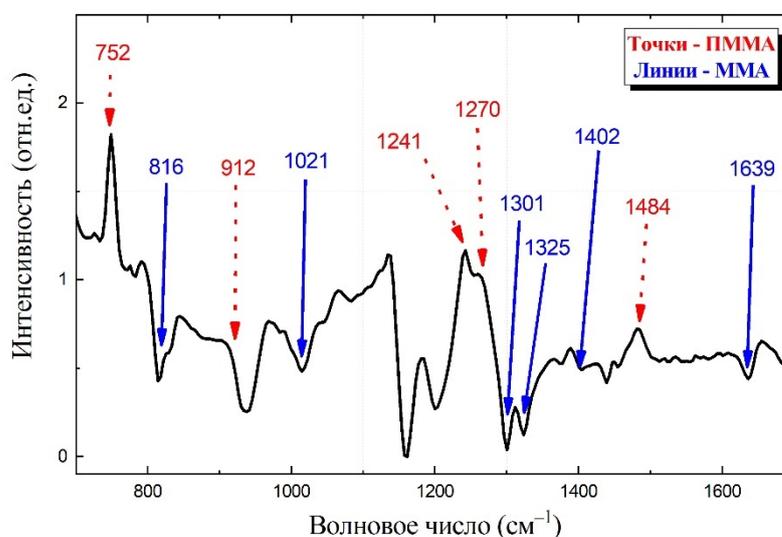


Рисунок 2.19 – Спектр поглощения коллоида ПММА в диапазоне 700-1700  $\text{см}^{-1}$ , показывающий, что в реакционной смеси не осталось мономера. Синие сплошные стрелки показывают отсутствие колебательных линий ММА (провалы на спектре), а красные пунктирные стрелки – осцилляции колебательных линий ПММА

Согласно Беллами и Наканиши [201, 202], характеристические линии, присутствующие на спектре и помеченные пунктирными красными стрелками, соответствуют колебаниям стереорегулярного ПММА. Сплошными синими стрелками показано отсутствие характеристических колебаний ММА, демонстрирующее отсутствие мономера в готовом коллоиде после полимеризации. Экспериментальные данные, полученные в этом исследовании, отлично

согласуются с данными, полученными в других экспериментальных работах [86, 203].

Следует особо подчеркнуть, что наличие остаточного содержания непрореагировавшего мономера (или другого химического реактива) в готовом коллоиде может привести как к положительным эффектам, так и отрицательным. Например, на рисунке 2.20а представлено РЭМ-изображение опала, визуализирующее перемычки между СЧ ПММА в результате избытка мономера, а на рисунке 2.20б – РЭМ-изображение СЧ с избыточным содержанием ДМСО.

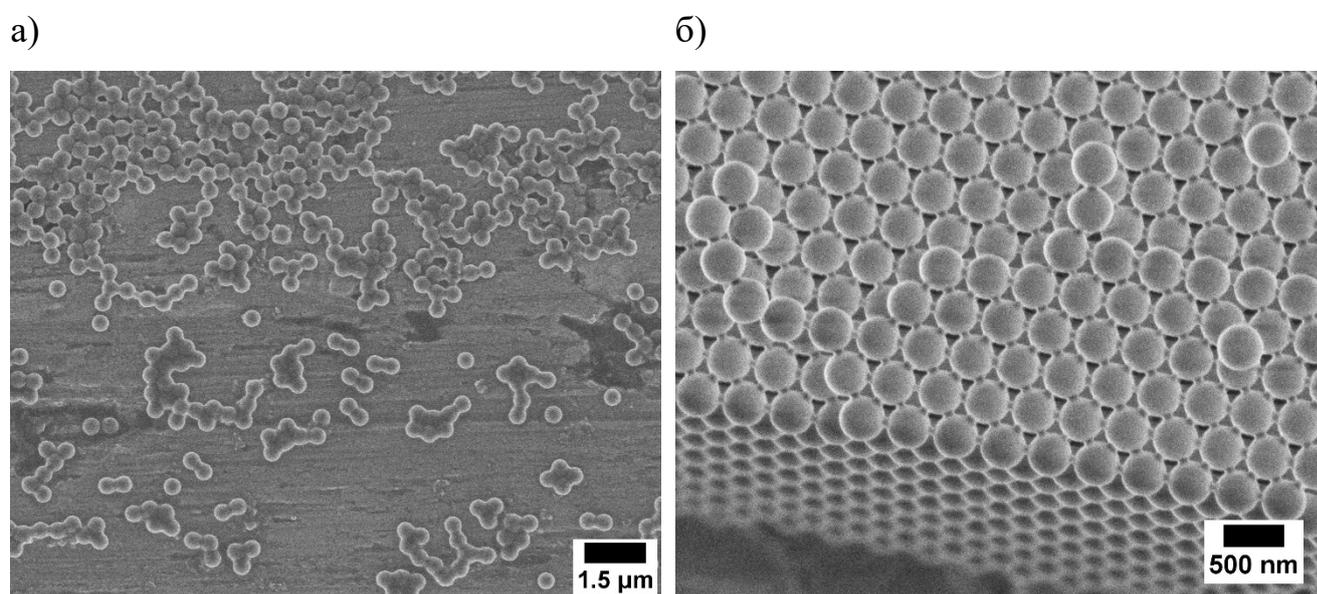


Рисунок 2.20 – РЭМ-изображения: (а) сферических частиц полиметилметакрилата с избыточным содержанием диметилсульфоксида; (б) опала, визуализирующее перемычки между сферическими частицами полиметилметакрилата в результате избытка мономера

В результате перенасыщения дисперсионной среды ДМСО субмикросферы находятся в «киселе», что сильно затрудняет паспортизацию образцов. Более того, навряд ли получится высококачественный опал из такого «строительного материала». Поэтому очень важно реализовать подход регистрации спектров реакционной смеси в режиме динамического наблюдения, а также проводить

мониторинг качества полученных СЧ, используя сканирующую электронную микроскопию.

## 2.4.2 Инфракрасная Фурье-спектроскопия исходных химических реактивов и полученных на их основе коллоидов полиметилметакрилата

Все готовые ПММА-коллоиды, а также химические реактивы, были исследованы методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) Vertex 70 («Bruker», Германия) с использованием приставки «НАТР» (Pike, Madison, USA) с АТР-призмой (Attenuated Total Reflectance) из селенида цинка.

Получены АТР-спектры исходных химреактивов: дистиллированного ацетона, дистиллированной воды и ММА. Также были записаны АТР-спектры высушенных образцов СЧ ПММА (рисунок 2.21).

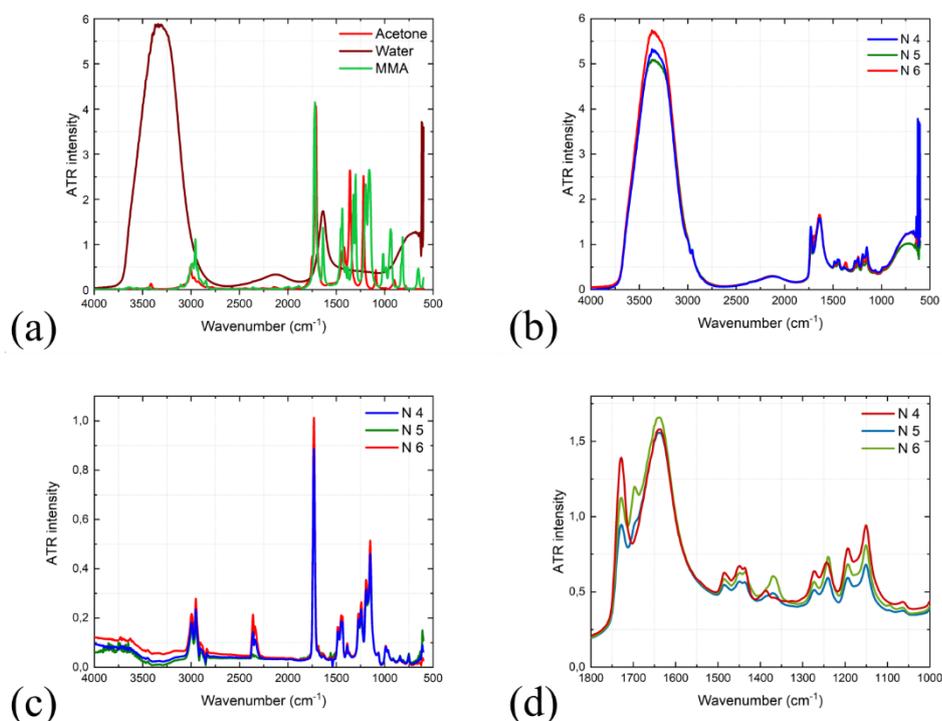


Рисунок 2.21 – Спектры АТР FTIR: (а) дистиллированного ацетона, дистиллированной воды, чистого ММА; (б) водной и водно-ацетоновой

дисперсий образцов 4, 5, 6 (с) высушенных субмикрочастиц А и В (образцов 4, 5, 6); (d) обрезанная и увеличенная область рисунка 2.20с в диапазоне 1800-1000  $\text{см}^{-1}$

В связи с тем, что полосы колебаний жидкой воды перекрывают пики полимера (полосы поглощения при  $\sim 3430$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$ ), образцы коллоидов сушили при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч для испарения воды из суспензий, а также воды, содержащейся внутри пор СЧ ПММА. Сушка образцов проводилась в сушильном лабораторном шкафу с цифровым термометром SIBLAB 30L  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (DION, Новосибирск, Россия). Кроме того, пики ацетона при 1716, 1422, 1362, 1222 и  $1093 \text{ см}^{-1}$  оказывают влияние на идентификацию полос колебаний ПММА. Сушка в печи также помогла «высушить» остатки ацетона из субмикросфер ПММА. После 3 ч сушки все три образца не выявили колебательных полос ацетона и воды в спектре: ацетон и вода полностью испарились (рисунки 2.21 с, d).

Хорошо известен факт, что ПММА может быть синтезирован с различной стереорегулярностью: как атактический, изотактический или синдиотактический [77, 204, 205]. Группа Струпа была первой, кто сообщил о тактичности ПММА в 1958 году [206]. Согласно [77, 80, 207], физические, химические и механические свойства полимеров с различной стереорегулярностью существенно различаются. Так, свойства, которые существенно зависят от тактичности полимера – это температуры стеклования и плавления [205], вязкость, плотность, ударная вязкость [17], условия обработки [208], кристалличность [209], эластичность [79] и пр.

ИК-спектры высушенных образцов показали, что синтезированный и обсуждаемый в данной работе ПММА является синдиотактическим. Этот факт подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, представленной на рисунке 2.21d. Согласно [210], имеется пять пиков, связанных со сложноэфирной группой синдиотактического ПММА.

Из рисунка 2.21 видно, что существует отчетливая полоса поглощения от  $1150$  до  $1250 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям растяжения C–O–C. Две полосы

при 1388 и 754  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям  $\alpha$ -метильной группы. Полоса при 987  $\text{см}^{-1}$  представляет собой характеристическую полосу поглощения ПММА вместе с полосами при 1062 и 843  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 1732  $\text{см}^{-1}$  показывает наличие акрилаткарбоксильной группы. Полоса при 1444  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к изгибным колебаниям связей С–Н группы  $-\text{CH}_3$ . Две полосы при 2997 и 2952  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям растяжения связи С–Н групп  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$ , соответственно. Кроме того, существуют две слабые полосы поглощения при 3437 и 1641  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям растяжения и изгиба группы –ОН сорбированной влаги, соответственно. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что полученный полимер действительно является макромолекулярным ПММА [211].

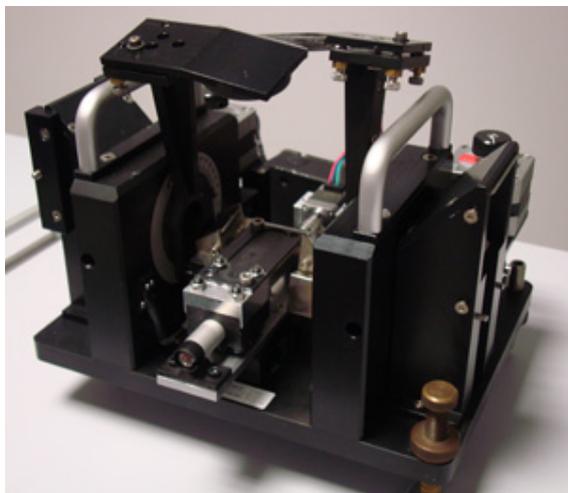
### 2.4.3 Получение спектров брэгговского отражения на опалоподобных структурах

Напомним, что основные методы проверки качества изготовления опала заключаются в получении спектров оптического отражения, а также визуализации поверхности (111) и поперечных срезов с помощью РЭМ [212]. Результаты электронной микроскопии ПКС представлены в предыдущих подразделах. В данном подразделе представлены результаты измерений угловых зависимостей спектров оптического отражения трёхмерных образцов опалоподобных структур на основе сферических частиц полиметилметакрилата с различной иерархией в диапазоне углов 12-84°.

Для получения спектров отражения с переменным углом падения в диапазоне углов 12÷84° трёхмерных опалов использовался спектрометр Vertex 80V («Bruker», Германия), оснащённый приставкой A513 («Bruker», Германия). Спектрометр имеет возможность работать в спектральном диапазоне 50000÷350  $\text{см}^{-1}$  (200÷28571 нм). Разрешающая способность вышеуказанного прибора составляет 0,2  $\text{см}^{-1}$ . На рисунке 2.22а приведена фотография приставки A513, а на рисунке 2.22б – её

схематическое изображение с указанием хода лучей.

а)



б)

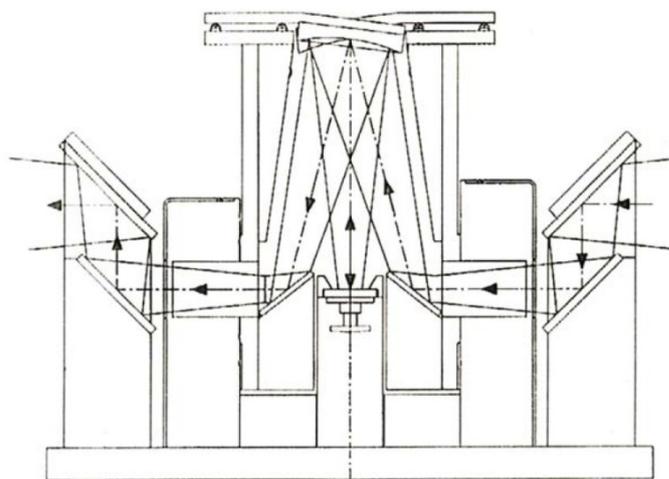


Рисунок 2.22 – (а) Изображение приставки *A513/Q* к спектрометру «*Bruker*» *Vertex 80V* для получения спектров отражения с переменным углом; (б) Схематическое изображение хода лучей в приставке *A513/Q* для измерения отражения с изменяемым углом  $12 \div 84^\circ$

Углом падения мы будем называть угол между падающим лучом и нормалью к плоскости (111) образца. Приставка A513 не позволяет снимать спектры отражения под прямым углом падения света, т.к. зеркала имеют конечный размер, и их не удаётся свести ближе, чем на  $12^\circ$ . Таким образом, в представленной работе спектры отражения получены в диапазоне углов падения, начиная с  $12^\circ$  к нормали и до  $84^\circ$ . Поскольку нас, в первую очередь, интересуют оптические свойства опалов в видимом диапазоне, то FTIR-спектры были сняты в пределах волновых чисел  $25000 \div 8000 \text{ см}^{-1}$  ( $400 \div 1250 \text{ нм}$ ) с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Методом оптической спектроскопии было решено исследовать опалы, полученные гибридным методом [191] (рисунки 2.14, 2.15), так как именно эти образцы коллоидных кристаллов имеют самые неординарные морфологические особенности: от идеально упорядоченных ФК до аморфных, так называемых «квантовых стёкол» [213].

Пробоподготовка для оптической спектроскопии заключалась в следующем. Из трёхмерного объёмного опала, изображённого на рисунке 2.14, были отобраны три области. Образец 1 (центр кюветы, поверхность (111) – граница раздела опал-воздух), образец 2 (менископодобная область – граница раздела опал-воздух) и образец 3 (центр кюветы, граница раздела опал-кювета). Размеры образцов составили  $\sim 10 \times 10$  мм, исходя из соображений, что «оптическое пятно» на спектрометре Vertex 80V имеет минимальный диаметр 3 мм. Таким образом, при увеличении угла падения пятно будет «вытягиваться», превращаясь в эллипс. Отобранные образцы опалов монтировались на подложках из толстой алюминиевой фольги толщиной 0,5 мм с помощью электропроводящей углеродной пасты Leit-C (Plano GmbH, Германия). Подложки имели специальный держатель для удобной переноски и манипуляций.

По результатам первого эксперимента на спектрометре Vertex 80V получен спектр отражения высокоупорядоченного образца опала ПММА. Согласно программе *Opus 5*, предустановленной на управляющем ПК к спектрометру, отражение составило 116% при аппроксимации до прямого падения. Поэтому было принято решение нормировать значения отражения опала в каждой точке на значения отражения алюминиевого зеркала, полученные по абсолютной шкале [191]. Для этого получен спектр отражения алюминиевого зеркала, используемого на спектрометре Vertex 80V в приставке A513, с помощью портативного спектрорефлектометра LPSR-300 ("AZ Technology Inc.", США). Спектр изображён на рисунке 2.23. Далее все спектры оптического отражения приведены по абсолютной шкале, т.е. нормированы на отражение алюминия.

Вышеизложенным методом сняты спектры отражения для всех трёх образцов трёхмерного объёмного опала, выращенного гибридным методом. Для образцов 1 и 2 спектры отражения снимались с шагом  $2^\circ$ . Напомним, что образец 3 имел самую разупорядоченную микроструктуру из трёх исследуемых образцов (рисунок 2.15в). Поэтому было принято решение снимать спектры отражения с третьего образчика в диапазоне углов падения  $12 \div 84^\circ$  с шагом  $12^\circ$ , так как максимальное отражение от

него составило менее 5%, и этот образец не представляет собой интереса.

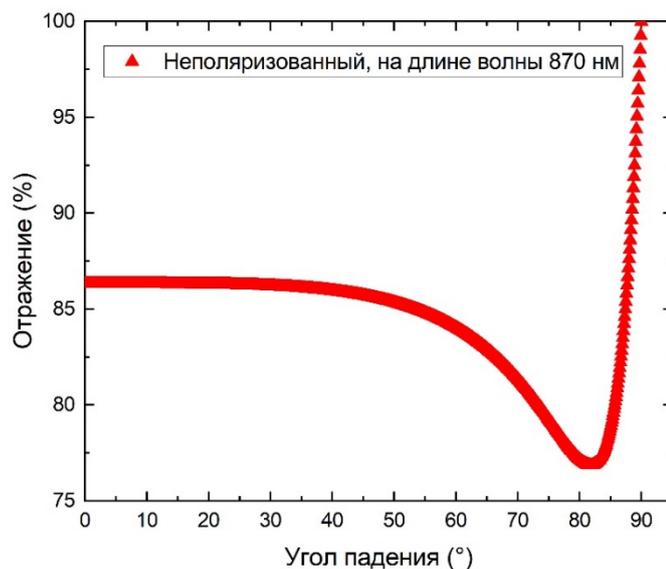


Рисунок 2.23 – Зависимость коэффициента отражения алюминиевого зеркала, используемого в приставке *A513* к спектрометру «*Bruker*» *Vertex 80V*, снятая на портативном спектрорефлектометре *LPSR-300*

## 2.5 Сканирующая электронная микроскопия для изучения монодисперсных частиц полиметилметакрилата и микроструктуры опалов на их основе

### 2.5.1 Методика пробоподготовки органических материалов для сканирующей электронной микроскопии

Оптическая микроскопия позволяет наблюдать материалы на макро- и микроуровне с приемлемым разрешением – порядка 1 мкм. Аберрации и ограниченная длина волны затрудняют дальнейшее разрешение в оптических микроскопах. В лучшем случае разрешение составляет полпериода волны опорного излучения (для видимого диапазона 400÷700 нм). Максимально возможное увеличение составляет 2000 крат [214]. Поэтому другие методы визуализации, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и

сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) были технологически усовершенствованы для обнаружения микро- и нано размерных материалов. Несмотря на то, что принципы построения изображения этих методов различны, все эти методы дают сильно увеличенное изображение. С помощью этих методов визуализации можно наблюдать даже наночастицы.

В сканирующей, или растровой электронной микроскопии, электронный пучок направлен на образец вместо светового пучка, как в случае оптического микроскопа. Сфокусированный электронный пучок выстреливается из электронной пушки, расположенной в верхней части устройства. Существуют два основных типа электронных пушек: полевые эмиссионные пушки, генерирующие сильное электрическое поле, которое вырывает электроны из атомов, и термоэмиссионные пушки, в которых нить накала нагревается до тех пор, пока электроны не улетучатся. РЭМ сканирует поверхность образца высокоэнергетическими электронными пучками. Таким образом, РЭМ отличается от обычных световых микроскопов тем, что последние используют световые волны для создания увеличенного изображения. В РЭМ при попадании на поверхность образца пучок электронов взаимодействует с поверхностью. Когда падающий пучок электронов попадает на образец, испускаются рентгеновские лучи и три типа электронов: обратно-рассеянные, или обратно-отражённые (они же первичные) электроны (BSE, backscattered electrons), вторичные электроны (SE, secondary electrons) и Оже-электроны. Для построения изображения РЭМ использует обратно-рассеянные и вторичные электроны. Изображения с высоким разрешением получают с помощью РЭМ, обнаруживающей детали размером до 1 нм с использованием вторичных электронов. Для определения элементного состава используют характеристическое рентгеновское излучение – электронно-зондовый микроанализ. Метод более известен как EDX (energy dispersive X-Ray). В этом методе для формирования изображения используются как SE, так и BSE-электроны.

Таким образом, электронная микроскопия – это метод, позволяющий изучать микроструктуру, решая ряд задач, связанных с исследованием объектов размером от нескольких микрон до нескольких нанометров. Более полувека назад развитие данного метода позволило впервые визуализировать структуру благородного опала [53]. С тех пор многочисленные исследования синтеза и морфологии подобных материалов показали, что формирование двух- и трёхмерных регулярных опалоподобных коллоидных структур происходит в результате самосборки практически моноразмерных сферических частиц.

Настоящие исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения FE-SEM (сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией) S-5500 («Hitachi», Япония), имеющего электронную пушку с полевым катодом. Данный прибор детектирует низкоэнергетические ( $<100$  эВ, обычно  $20\div 30$  эВ) вторичные электроны, возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка с поверхностью образца. Среди основных характеристик электронного микроскопа S-5500 можно выделить следующие: разрешение  $4 \text{ \AA}$  (при ускоряющем напряжении  $30 \text{ кВ}$  и высоте образца  $1 \text{ мм}$ ); максимальное увеличение  $2\,000\,000\times$ ; возможность изменять ускоряющее напряжение от  $0,5$  до  $30 \text{ кВ}$  с шагом  $100 \text{ эВ}$  и ток эмиссии от  $1$  до  $20 \text{ мкА}$ .

Следует отметить, что РЭМ-анализ будет работать только в том случае, если образцы подготовлены должным образом и режимы работы (сканирования) выбраны верно (рисунок 2.24).

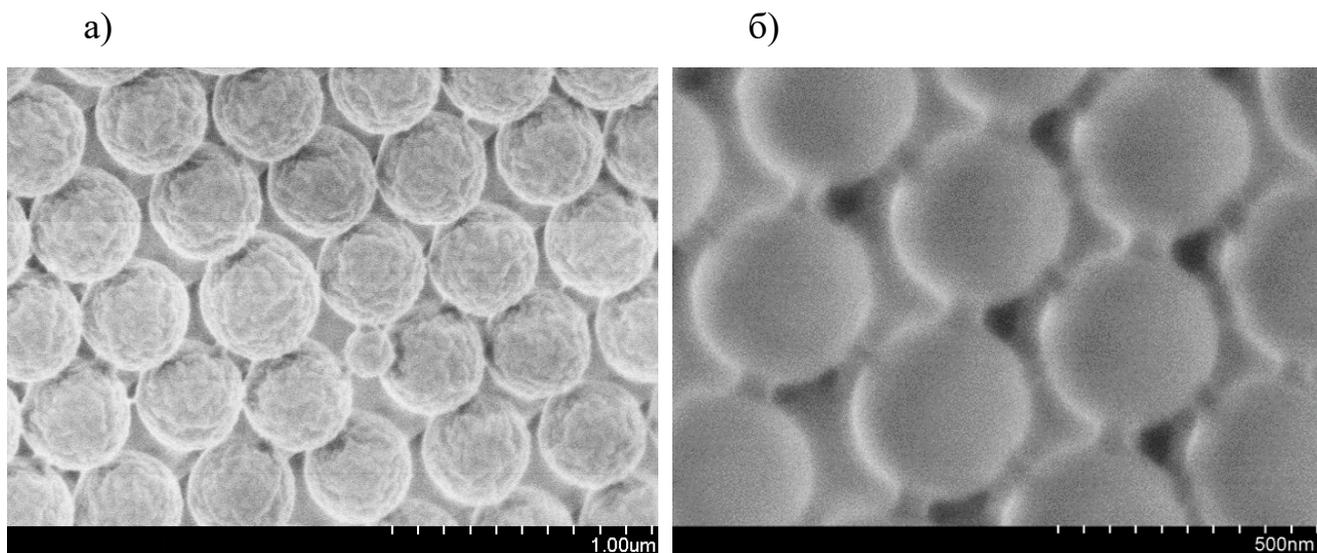


Рисунок 2.24 – Повреждения полимерных сферических частиц при визуализации в рабочей камере электронного микроскопа после напыления на образец тонкой плёнки платины или золота в магнетроне (а).

Повреждения опалоподобной структуры при визуализации в рабочей камере электронного микроскопа при неверно подобранных режимах сканирования (б)

В первую очередь, образец должен быть электрически проводящим. Например, металлы уже проводят электричество при бомбардировке электронами, поэтому они не требуются никакой дополнительной пробоподготовки. Однако неметаллы должны быть предварительно подготовлены. Зачастую используют установки для нанесения покрытий методом распыления (магнетронного, резистивного и т.д.). Поверхность образца покрывают тонким слоем (чем тоньше, тем лучше:  $\sim 1 \div 5$  нм) проводящего материала – обычно благородного металла (золота, платины или сплавов на их основе: золото-палладий, платина-палладий и т.д.). С помощью инертного газа (чаще аргона) и электрического поля в камере магнетрона достигается равномерное покрытие тонкой металлической плёнкой поверхности образца. Электрон из инертного газа удаляется электромагнитным полем, в результате чего возникают положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженная металлическая фольга притягивает эти положительно

заряженные ионы. Ионы газа выбивают атомы и целые конгломераты атомов металла, которые «падают» на образец, покрывая его тонким равномерным, однородным электропроводящим слоем. Непроводящие образцы могут быть также визуализированы, используя РЭМ в окружающей среде (environmental SEM, ESEM) и/или РЭМ в низковольтном режиме [215]. Удаление воды также важно в традиционной РЭМ, так как молекулы воды будут испаряться в вакууме, создавая препятствие для электронных лучей и затемняя чёткость изображения. Более новые РЭМ больше не требуют полного вакуума для работы. Эти машины делают изображения с более низким разрешением, но они открывают возможность исследовать целый ряд ранее неисследованных образцов, которые жизненно важны для отраслей промышленности и других дисциплин.

Таким образом, чтобы улучшить качество изображения, режимы сканирования в РЭМ, а также пробоподготовка образцов были выбраны сугубо индивидуально для каждого эксперимента из следующих соображений. Во-первых, необходимо помнить, что метод электронной микроскопии – разрушающий метод. Поэтому очень важно подобрать режимы сканирования, которые минимизируют разрушение органического образца (токи пучка, ускоряющие напряжения, развёртки, скорость сканирования, время захвата одного снимка и пр.). Во-вторых, образец для РЭМ должен быть электрически проводящим. Частицы ПММА – диэлектрик. Покрытие тонкой металлической плёнкой (например, платиной в магнетроне) весьма нежелательный процесс, особенно в случае необходимости сертификации (паспортизации) образцов: зерна раскалённого металла, вырванные из мишени высокоэнергетическими ионами плазмы, «портят» поверхность мягких пластичных полимерных частиц во время напыления. Затем ситуация усугубляется, когда частицы в камере РЭМ нагреваются электронным пучком, что приводит к модификации поверхности СЧ: они попросту подплавляются; размеры, форма и морфология частиц видоизменяются (рисунок 2.24). Таким образом, вряд ли возможно оценить истинные размеры частиц из-за усадки в диаметре и заряжения поверхности.

Поэтому для наилучшей визуализации микроструктуры коллоид ПММА многократно разбавляется дистиллированной водой; подбирается концентрация частиц ПММА таким образом, чтобы получить однослойную островковую плёнку на подложке. Идеальный вариант заключается в получении частиц, отделённых (сепарированных) друг от друга на электропроводящей подложке (например, на алюминии или меди).

Таким образом, для визуализации субмикросфер ПММА в РЭМ была получена однослойная островковая плёнка. Для того, чтобы получить монослой СЧ ПММА, образец для РЭМ готовили следующим образом. Концентрированный коллоид разбавляли дистиллированной водой 1:1000 в пробирке Эппендорфа. Получившуюся практически прозрачную жидкость помещали в ультразвуковую ванну на 90 секунд для наилучшего диспергирования. Затем на поверхность алюминиевого рабочего столика микроскопа наносили каплю объёмом 0,1 мл вышеуказанного разбавленного коллоида и сушили столик на лабораторном фене *DryBox-2* (Struers, Копенгаген, Дания) при температуре 30-40 °С в течение 3-5 мин. За счёт сил Ван-дер-Ваальса возникает прочная адгезия: СЧ субмикронных размеров прочно удерживаются на поверхности алюминиевой подложки и не требуют дополнительной фиксации.

После сушки на фене образец подвергался следующим манипуляциям. На столике РЭМ делались параллельные засечки бамбуковыми стержнями с интервалом 1 мм для «прореживания» субмикросфер, чтобы получить частицы отдельными друг от друга (рисунок 2.25).

Широко известно, что органические материалы (образцы), в том числе и полимеры, под действием электронного пучка способны плавиться, сжиматься и даже взрываться в камере электронного микроскопа. Поэтому при оценке размера отдельные частицы ПММА сканировались на минимально возможном увеличении, на котором они разрешимы, при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе эмиссии 10 мкА (чтобы минимизировать повреждения), но с максимальным разрешением (2560 × 1920 px) и самой медленной скоростью сканирования (Slow6), чтобы

минимизировать шум и впоследствии иметь возможность цифровой обработки изображений.

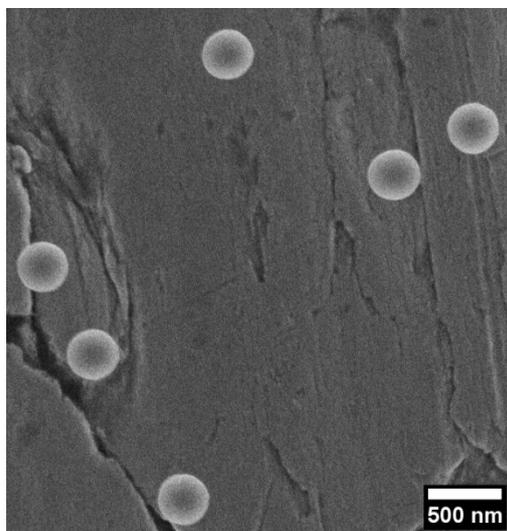


Рисунок 2.25 – РЭМ-изображение высокомонодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата диаметром 370 нм на алюминиевой подложке

Затем, используя свободные программные пакеты с открытым исходным кодом *ImageJ* и *GIMP* (GNU Image Manipulation Program), были оценены размеры СЧ.

В случае визуализации с помощью РЭМ трёхмерных и плёночных образцов опалов уже не получится прибегнуть к вышеизложенному подходу. Поэтому были экспериментально подобраны щадящие параметры для бережного покрытия поверхности ОС тонким слоем платины в системе вакуумного магнетронного распыления Emitech K575XD (Quorum, Великобритания): 3 цикла длительностью 20 секунд при токе 10 мА. В результате такой обработки в аргоновой плазме обнаруживались («обнажались») кристаллические дефекты, представленные на рисунке 2.26.

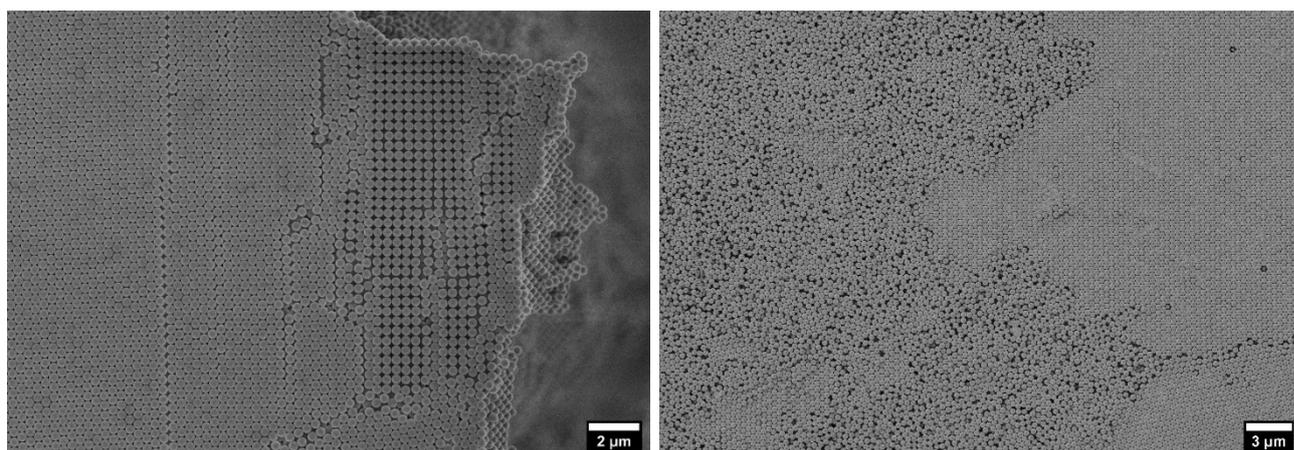


Рисунок 2.26 – РЭМ-изображение опалоподобной структуры на основе монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата после напыления платины. Аргоновая плазма оголила дефекты кристаллической упаковки (слева) и контрастно разделила упорядоченный и неупорядоченный домены (справа)

### 2.5.2 Получение, обработка и анализ электронных микрофотографий

Разберём процесс обработки РЭМ-изображений более подробно на примере программы *ImageJ*. На первом этапе в программу *ImageJ* загружается исходная микрофотография, например, формата «jpg». Следует особо подчеркнуть: чем выше качество снимка (выше контрастность, выше разрешение, меньше «шумов», более резкие границы между деталями и т.д.), тем точнее будут определены размеры частиц. Следующий этап – измерение в пикселях длины масштабной линейки, созданной программным обеспечением электронного микроскопа и отображаемой в нано- или микрометрах. Это необходимо для составления отношения пиксель-нанометр, т.е. вычисления «линейной плотности» пикселей на единицу длины по СИ. Используя инструмент «прямая линия» (straight line) программы *ImageJ*, необходимо измерить масштабный отрезок электронной микрофотографии (рисунок 2.27а). Вверху в диалоговом окне программа выдаёт следующую информацию: одну из координат линейки в пикселях, угол наклона в градусах и длину масштабного отрезка в пикселях.

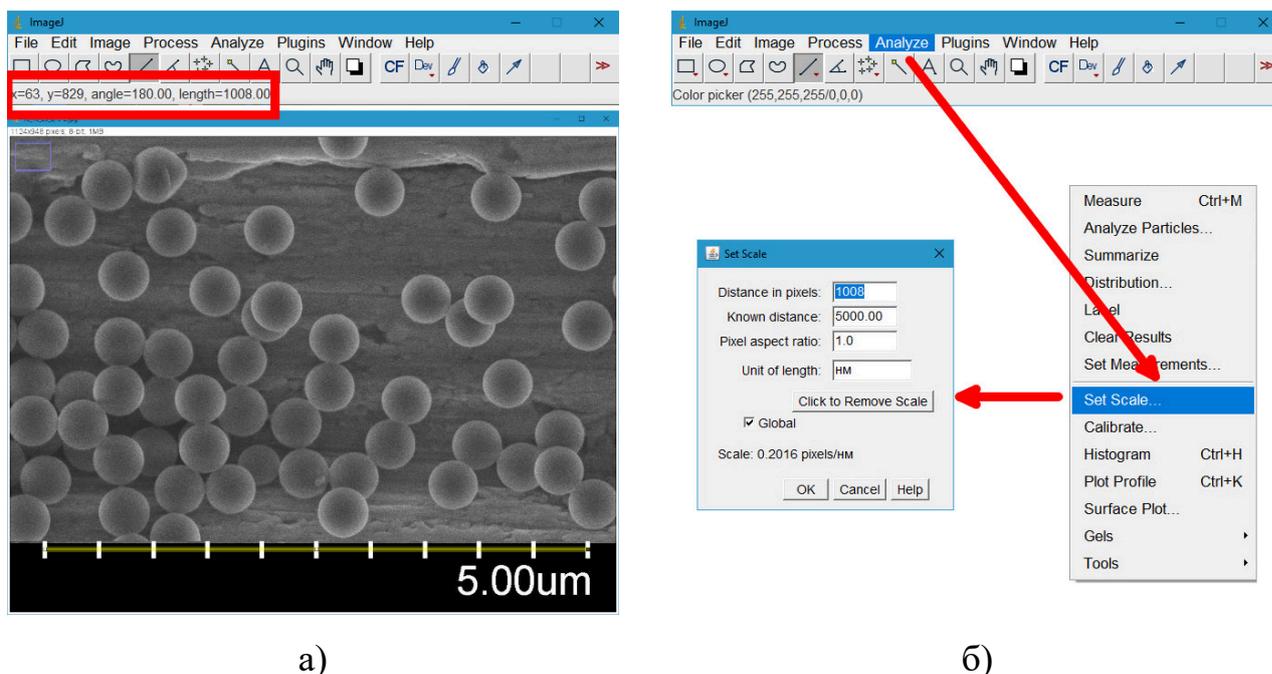


Рисунок 2.27 – (а) Основное окно программы ImageJ с загруженной в неё электронной микрофотографией сферических частиц полиметилметакрилата; (б) – задание масштаба – составление пропорции пиксель-нанометр

На рисунке 2.27б приведён пример составления отношения пиксель-нанометр в *ImageJ*. В соответствующем окне программы задаются известные параметры: длина масштабной линейки в пикселях и соответствующее ей значение в нанометрах. После выполнения вышеизложенной процедуры появляется возможность «измерять» размеры частиц непосредственно в нанометрах. Оценка размеров СЧ может производиться либо в ручном режиме, либо в автоматическом. Забегая вперёд, отметим, что во всех наших работах использовался ручной режим определения размеров (рисунок 2.28).

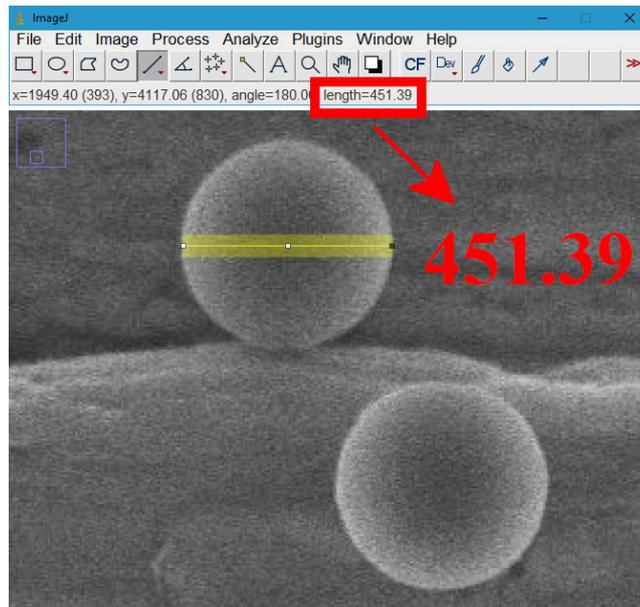


Рисунок 2.28 – Пример измерения диаметра субмикросферы в ручном режиме с использованием свободного программного пакета ImageJ

Ниже на рисунке 2.29 приведены диалоговые окна утилиты «анализ частиц» (*analyze particles*) программы *ImageJ*. Данный модуль позволяет автоматизировать процесс оценки размеров частиц по электронным снимкам.

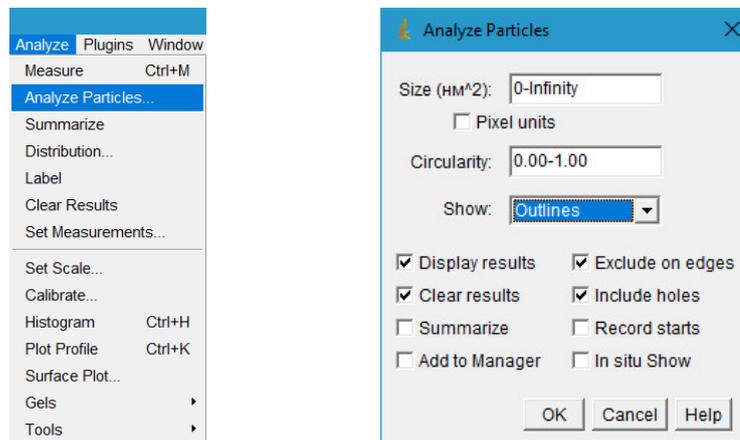


Рисунок 2.29 – Снимки дополнительного модуля для анализа частиц в автоматическом режиме с использованием программного пакета ImageJ

Вышеуказанная утилита имеет возможность задавать степень сферичности интересующих частиц от 0 до 1, их площадь, режим отображения выходных данных

и тип отчёта. Задание степени сферичности позволяет исключить из расчётов повреждённые во время пробоподготовки частицы, а задание интересующего диапазона площадей позволяет учитывать только нужные субмикросферы, исключая попавший в кадр мусор и «слипшиеся» в конгломераты частицы. Для того, чтобы утилита «анализ частиц» начала работать, необходимо бинаризировать изображение. Это преобразование заключается в превращении изображения в двухцветное – черно-белое. Главным параметром такого преобразования является порог – значение, которое будет критерием проверки интенсивности точки изображения. На рисунке 2.30 представлены исходное (слева) и бинаризированное (справа) изображения СЧ ПММА.

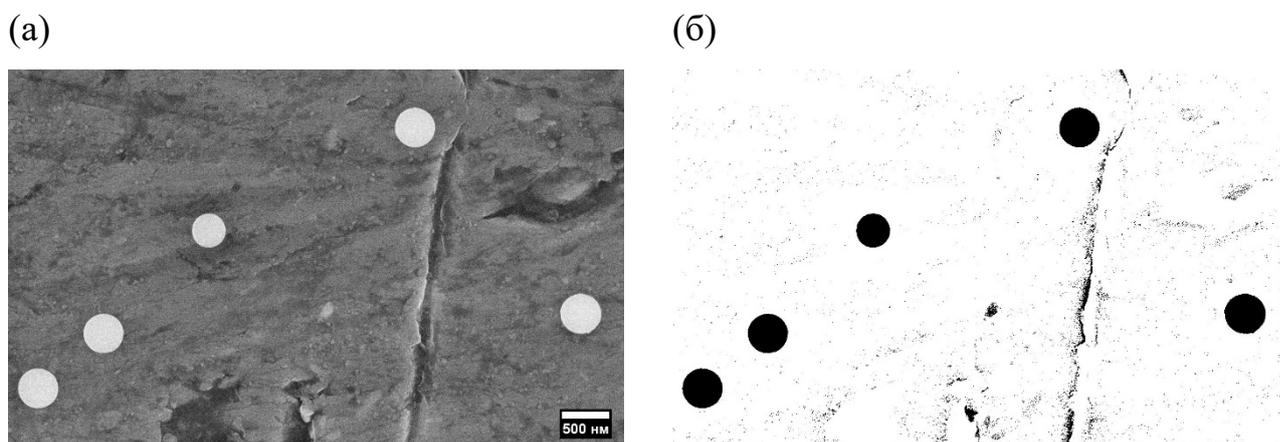


Рисунок 2.30 – Изображения сферических частиц полиметилметакрилата:  
(а) – исходное, (б) – бинаризированное

После применения функции «*analyze particles*», программа выдаёт данные в виде таблицы 2.1, в которой указаны порядковый номер обнаруженных частиц и соответствующая им площадь.

На рисунке 2.31 проиллюстрировано сравнение двух режимов обработки одной и той же электронной микрофотографии: ручного (слева) и автоматического (справа).

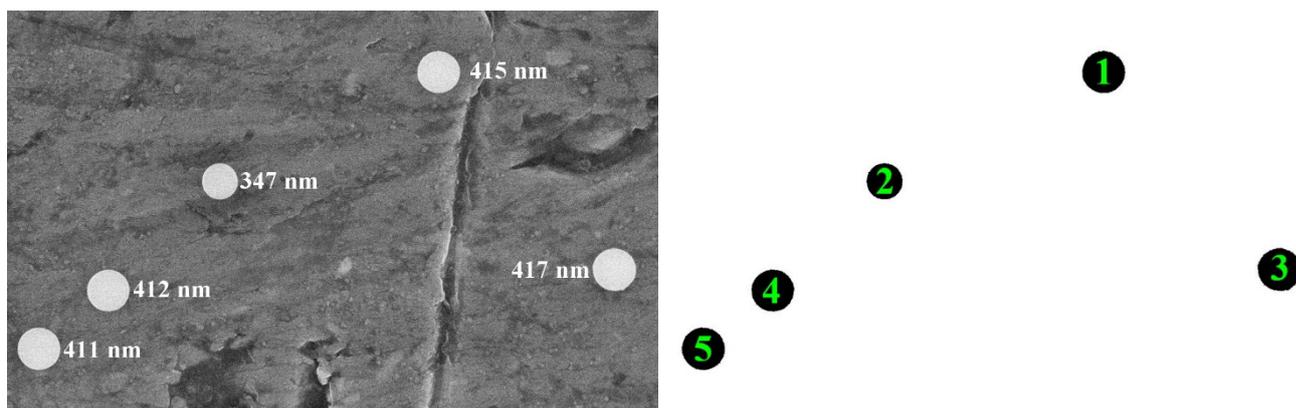


Рисунок 2.31 – Сравнение двух режимов обработки электронных микрофотографий в программном обеспечении ImageJ: (а) – ручной режим оценки размеров частиц; (б) – автоматический с использованием функции «анализ частиц»

Сравнивая оба режима (таблица 2.1), следует отметить, что в конкретно данном случае результат схож: средние диаметры отличаются несильно (400 и 407 нм). Однако, это для идеальной микрофотографии: яркой, контрастной, на которой все частицы находятся на некотором разрешимом расстоянии, не касаясь друг друга. В большинстве случаев РЭМ-изображения выглядят как на рисунке 2.1: частицы лежат друг на друге, случаются «засветы» изображения ввиду накопления заряда, а также фото бывают малоконтрастные, т.к. полимер –сверхлёгкий и неблагоприятный материал для РЭМ. Учитывая всё вышеизложенное, можно заключить, что автоматический режим не подходит для оценки размеров СЧ ПММА: либо он вообще отказывается «считать», либо «считает» некорректно.

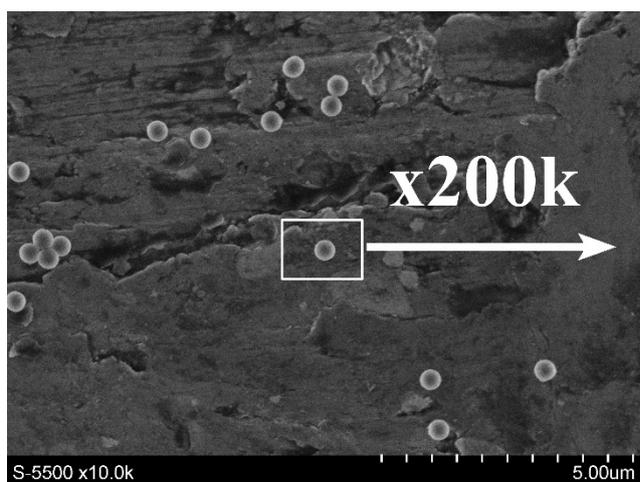
Таблица 2.1 – Результат применения функции «анализ частиц». Сравнение автоматического и ручного режимов обработки

Номер частицы	Площадь обнаруженной частицы, нм <sup>2</sup>	Диаметр частицы, определённый автоматически функцией «анализ частиц», нм	Диаметр частицы, определённый в ручном режиме, нм
1	137614,36	419	415
2	99353,98	356	347
3	142264,66	426	417

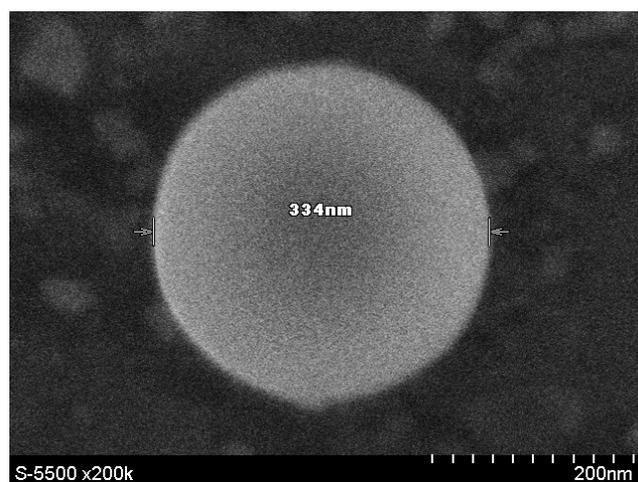
4	136113,47	416	412
5	138672,37	420	411
Среднее значение:		407	400

В ходе электронно-микроскопических экспериментов было выявлено, что субмикросферы ПММА сжимаются под действием электронного пучка [216], уменьшаясь в диаметре (рисунок 2.32). Было сделано предположение [190], что СЧ содержат нанопоры, заполненные жидкостью или газом. В результате локального воздействия электронным пучком полимерная частица нагревается, газ и жидкость выходят, поры схлопываются, что приводит к уменьшению объёма частицы, а, соответственно, и диаметра. Следует отметить, что в различных партиях выявлена разная усадка. Для оценки средней степени усадки  $\Delta$  в каждой партии воздействию электронного зонда подвергались несколько частиц в каждом образце. Вкратце эту процедуру можно изложить следующим образом. На подложке выбиралась одна определённая субмикросфера ПММА, наиболее отдалённая от остальных частиц, и захватывалась на режимах, указанных выше (на минимально возможном увеличении, но с максимальным разрешением кадра). Затем эту же частицу снимали при максимально возможном высоком увеличении, при

а)



б)



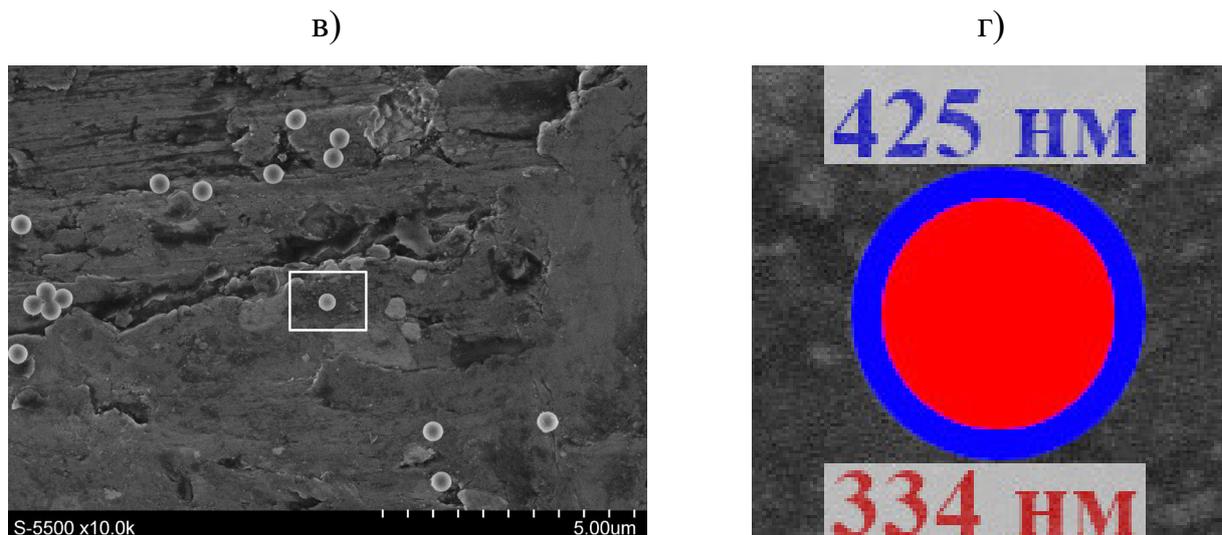


Рисунок 2.32 – РЭМ-изображения сферических частиц полиметилметакрилата:

(а) – первоначальное изображение на минимально-возможном увеличении ( $\times 10k$ ), когда частицы уже разрешимы. Выбрана одна частица, которая будет подвергаться воздействию электронного пучка при максимально возможном увеличении, на котором она ещё целиком входит в кадр; (б) – увеличение выбранной частицы до  $\times 200k$ , оценка её размеров программным обеспечением для FE-SEM «Hitachi»; (в) – съёмка того же самого места на первоначальном увеличении  $\times 10k$  для оценки степени усадки выбранной частицы; (г) – наложение двух микрофотографий одной и той же частицы до и после воздействия электронным зондом. Псевдоокраска выполнена в программе GIMP. Степень усадки составила  $\Delta = 21\%$

котором она всё ещё полностью помещалась в кадр на мониторе персонального компьютера (ПК) (увеличение варьировалось в диапазоне  $k200-300x$  для различных образцов). Время экспозиции составляло 10 с, после чего частица не уменьшалась в размерах. Наконец, та же самая частица была отсканирована в третий раз при первоначальном (минимальном) увеличении, чтобы иметь возможность оценить её диаметр после усадки под электронным зондом. Отношение диаметра субмикросферы после усадки к диаметру до усадки составило некоторую величину  $\Delta$  (см. таблицу 3.1). Таким образом, степенью усадки мы будем называть величину, представленную в выражении 2.3:

$$\Delta = \frac{D_0 - D_1}{D_0} * 100\%, \quad (2.3)$$

Следует отметить, что начальные и конечные (т.е. минимальные и максимальные) увеличения были одинаковыми в разных сериях для возможности сравнения полученных частиц в различных партиях образцов.

Чтобы оценить распределение частиц по размерам, была построена гистограмма распределения для каждой выборки. Гистограмма распределения частиц по размерам строилась следующим образом. Из электронных снимков, сделанных при малом увеличении ( $\times 10-15k$ ), для каждого образца было выбрано 100 частиц для дальнейших оценок. Диаметр каждой частицы определяли с помощью *ImageJ* в ручном режиме. Метод более подробно описан в [191]. Таким образом, для каждого образца определены средний диаметр и среднеквадратичное отклонение:  $D_1 = 237 \pm 3,3$  нм;  $D_2 = 254 \pm 3,3$  нм;  $D_3 = 286 \pm 5,9$  нм; и т.д. Полидисперсность частиц по размерам не превысила 3% (отклонение от среднего диаметра).

## 2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия

На некоторых промежуточных этапах получения регулярных прочных матриц опала и инверсного опала необходимо знать точную температуру стеклования конкретного типа полимера. Например, это необходимо для упрочнения матрицы жертвенного шаблона опала. Путём лёгкого частичного подплавления полимерных СЧ в опале, не нарушающего регулярную ФК структуру, достигается получение весьма прочного и стабильно каркаса для дальнейшего использования. Например, для пропитки прекурсором с целью получения регулярной матрицы инверсного опала путём выжигания полимерных частиц.

Таким образом, для определения температуры стеклования получаемого в данной работе ПММА была проведена серия экспериментов по ДСК на

универсальном высокочувствительном дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Образцы для ДСК-экспериментов готовили следующим образом. Жидкие коллоиды ПММА высушивались аналогичным образом, как для ИК-спектроскопии в сушильном лабораторном шкафу с цифровым термометром SIBLAB 30L в течение 3 ч при температуре 90 °С до полного испарения жидкости. Затем навески образцов СЧ ПММА нагревались в DSC 204 F1 Phoenix до 300 °С со скоростью 10 °/мин.

С помощью ДСК было измерено 5 различных образцов ПММА. Выявлена несколько различная температура стеклования. Ниже представлены рисунок 2.33 и таблица 2.2 результатов дифференциальной сканирующей калориметрии высушенных образцов.

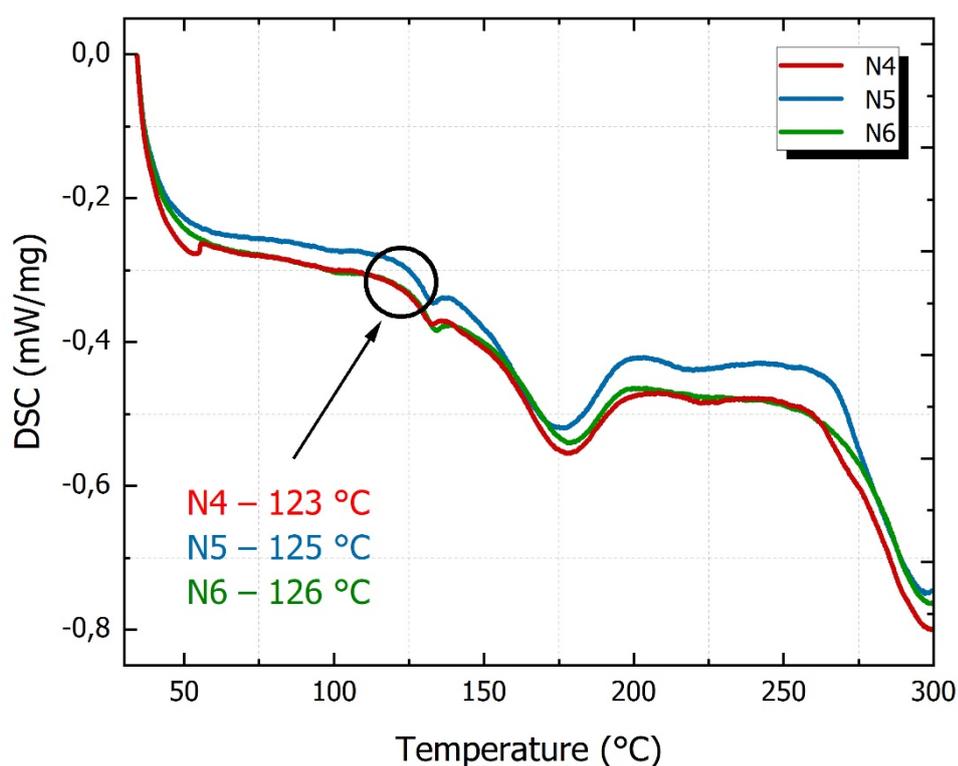


Рисунок 2.33 – Результат ДСК-анализа образцов 4, 5, 6

Согласно таблице 2.2, ДСК выявила несколько различную температуру стеклования в образцах 1, 4, 5, 6, 11.

Таблица 2.2 – Температуры стеклования образцов 1, 4, 5, 6, 11

Номер образца	1	4	5	6	11
Температура стеклования, °С	121	123	125	126	126

Различная температура стеклования, вероятно, показывает различную длину цепи полимера [217–219]. Разница температур в таблице 2.2 не так велика, поскольку зависимость температуры стеклования полимеров от длины цепи имеет нелинейную зависимость [217] (рисунок 2.34). С ростом молекулярной массы температуры стеклования полимеров сначала резко возрастают, а затем (примерно с 20 тысяч) практически перестают зависеть от величины молекулярной массы.

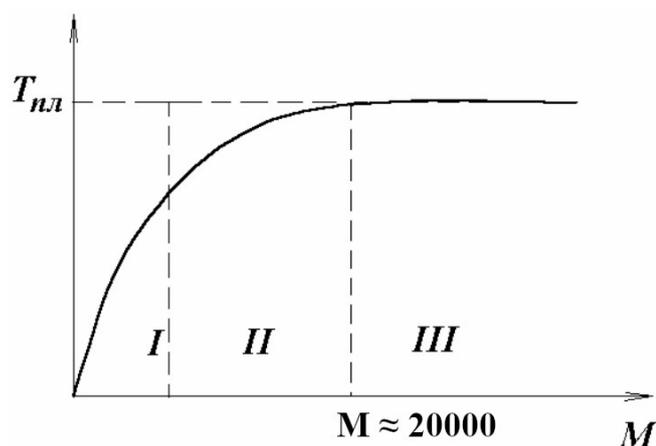


Рисунок 2.34 – Зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полимера

Так, на представленной выше зависимости температуры плавления полимеров от их молекулярной массы можно выделить три характерные области. Область I резкого изменения свойства соответствует низкомолекулярным соединениям (до нескольких сотен углеродных единиц). Область III, где температура плавления практически не зависит от молекулярной массы, отвечает высокомолекулярным соединениям или полимерам (молекулярные массы составляют десятки тысяч – миллионы углеродных единиц). Промежуточная область II характерна для

олигомерных соединений с молекулярной массой от нескольких сотен до нескольких тысяч углеродных единиц. Скорее всего, исследуемые в данной работе ПММА попадает в самый конец участка II, поэтому температуры стеклования и отличаются незначительно. Согласно [220] и [221] для синдиотактического ПММА  $T_g$  составляет  $\sim 124$  °С, а молекулярный вес  $\sim 20\ 000$ .

Изучив данные о температуре стеклования ПММА, мы поняли, какой должна быть температура отжига для осуществления упрочнения шаблона ПММА путём незначительного спекания (подплавления) полимерных частиц. В зависимости от размеров СЧ температура отжига должна варьироваться в пределах  $110\div 115$  °С: чем меньше частицы, тем ниже температура.

Более того, опираясь на результаты ДСК (таблица 2.2 и рисунок 2.33), можно сделать вывод, что стереорегулярность полученных в данной работе субмикросфер ПММА соответствует синдиотактической.

## Выводы к главе 2

Подводя итоги к главе 2, можно сделать следующие выводы.

1. Скоростью формирования и размерами получаемых частиц можно управлять, изменяя состав исходных компонентов и условия синтеза:

- 1.1. концентрацию мономера в реакционной смеси и вводимых примесей;
- 1.2. количество вводимого инициатора;
- 1.3. скорость перемешивания реакционной смеси;
- 1.4. температурный режим в химическом реакторе.

Следует отметить, что, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать методику синтеза и получать частицы с заданными свойствами. Особо подчеркнём, что в результате выполнения данного этапа работ получены высокомонодисперсные и стабильные сферические частицы полиметилметакрилата с индексом полидисперсности менее 3%.

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

3. Использование дифференциальной сканирующей калориметрии позволило определить температуру стеклования получаемого материала, которая задаёт температурный диапазон возможного применения опалового темплата в качестве жертвенной полимерной структуры.

4. ИК-спектроскопия используемых компонентов и полученного коллоида полиметилметакрилата обнаружила низкую степень остаточных реагентов (непрореагировавших веществ) и позволила определить стереорегулярность – тактичность – результирующего полимера.

### **Глава 3 Субмикросферы для опалоподобных структур с повышенной стабильностью**

Свойства сферических частиц ПММА, полученных классическим методом в водной дисперсионной среде, хорошо изучены. Однако, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать методику полимеризации и получить субмикрочастицы с улучшенными свойствами. В связи с этим часть диссертационной работы была направлена на изучение морфологической устойчивости сфер ПММА, полученных в различных дисперсионных средах.

#### **3.1 Модификация метода синтезирования сферических монодисперсных субмикрочастиц полиметилметакрилата**

Классическим подходом к синтезу частиц ПММА считается эмульсионная безэмульгаторная полимеризация в водной среде. Свойства таких субмикросфер хорошо изучены. Однако, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать [124, 222] методику синтеза полимеризации и получать частицы с переменными свойствами [125]. В связи с вышеизложенным было принято решение о разработке модифицированной технологии изготовления сферических полимерных субмикрочастиц ПММА. Для синтеза СЧ выбраны дисперсионные среды с различной вязкостью: на основе замещения некоторого количества воды ацетоном или диметилсульфоксидом (ДМСО).

Таким образом, методом цепной радикальной безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата были синтезированы одиннадцать партий высококачественных ПММА-субмикросфер А, В и Д с очень узкой полидисперсностью, где «А» – водно-ацетоновый коллоид, «В» – водный коллоид, «Д» – коллоид на основе дисперсионной среды вода-ДМСО. Средние диаметры в партиях варьировались между 237 и 447 нм. Скорость перемешивания во всех экспериментах была одинаковой и составила 700 об/мин.

В качестве контрольного образца методом классической безэмульгаторной полимеризации получены субмикрочастицы ПММА в водной среде (100 мл ММА и 620 мл дистиллированной воды, образец 4 в таблице 3.1) [223]. Для синтеза частиц с переменными свойствами выбраны дисперсионные среды с добавлением ДМСО (100 мл ММА, 550 мл дистиллированной воды, 70 мл ДМСО, образец 8 в таблице 3.1) и ацетона (100 мл ММА, 550 мл дистиллированной воды, 70 мл ацетона, образец 6 в таблице 3.1). Т.о., объём ММА и суммарный объём эмульсии были постоянными: 100 и 720 мл, соответственно. Объёмные концентрации ацетона и ДМСО были взяты произвольно (нужно учесть растворимость ПММА в ацетоне и ДМСО – концентрация растворителя не должна быть слишком высокой, но в то же время концентрации должно хватить, чтобы появились требуемые физико-химические эффекты). Было установлено, что добавки существенно влияют на размер и степень усадки синтезируемых частиц.

В ходе экспериментальных исследований выяснилось, что образец 3 с низким содержанием мономера кипит уже при 75 °С, поскольку температура кипения ацетона (56,1 °С) значительно ниже, чем у воды (100 °С) и ММА (101 °С), Поэтому было принято решение снизить температуру синтеза до 72,7 °С для всех субмикросфер А с 70 мл ацетона для возможности последующего сравнения их между собой. Работы, посвящённые температуре синтеза полимеров [224, 225], подтверждают, что незначительное изменение температуры (3-5°) не оказывает сильного влияния на физико-химические свойства частиц. Фактически только время синтеза частиц А при температуре 72,7 °С становится больше на 10-15 мин по сравнению со временем синтеза частицами В и Д. Измерения вариаций температуры реакционной смеси проводились в режиме динамического наблюдения с использованием термостата «ВТ-25-2» и высокоточного температурного датчика «ЛТИ-Н» («Термэкс», Томск, Россия).

Оценочная объёмная концентрация частиц ПММА в водно-ацетоновой дисперсионной среде (образец №11) составила 15 об. % ( $1,6 \cdot 10^{15}$ ). Методика

расчёта концентрации СЧ приведена в подразделе «2.2 Контролируемый классический метод синтеза монодисперсных СЧ ПММА» (рисунок 2.5).

### 3.2 Сравнительный анализ стабильности сферических частиц полиметилметакрилата

РЭМ, ИК-спектроскопия и ДСК выявили различные свойства СЧ ПММА. Эти особенности обусловлены в первую очередь двумя факторами: вязкостью и взаимной растворимостью компонентов эмульсии. Для некоторых инженерных расчётов иногда необходимо оценить вязкость смеси из двух и более компонентов. В [226] сообщается, что существует около семнадцати правил смешивания, но наиболее часто используются методы Гамбилла, Грюнберга-Ниссана, Ратклиффа и Рефутаса [227]. Для оценки средней первоначальной вязкости дисперсионных сред мы использовали классическое правило смешивания Грюнберга-Ниссана для жидкой смеси:

$$\ln \mu_{mix} = \sum x_i \ln \mu_i, \quad (3.1)$$

где  $\mu_{mix}$  – вязкость жидкой смеси;  $\mu_i$  – вязкость жидкой компоненты  $i$ ;  $x_i$  – молярная фракция компоненты  $i$  в жидкой смеси.

Для удобства сравнения все экспериментальные и расчётные данные занесены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Параметрическая таблица образцов субмикросфер А, В и D

Номер образца	Объём ММА, мл	Объём воды, мл	Объём ацетона, мл	Объём ДМСО, мл	Масса инициатора, г	Температура синтеза, °С	Средний диаметр частиц до усадки, нм	Степень усадки, %	Средняя первоначальная вязкость дисперсионной 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

На основании этих данных построена зависимость средней степени усадки в партии при 100 мл ММА от первоначальной средней вязкости дисперсионной среды для различных дисперсионных сред: водной (образцы В), водно-ацетоновой (образцы А) и вода-ДМСО (образцы D) (рисунок 3.1). Красными символами обозначены экспериментальные данные, зелёная пунктирная кривая обозначает аппроксимацию, а синими засечками показаны среднеквадратичные отклонения.

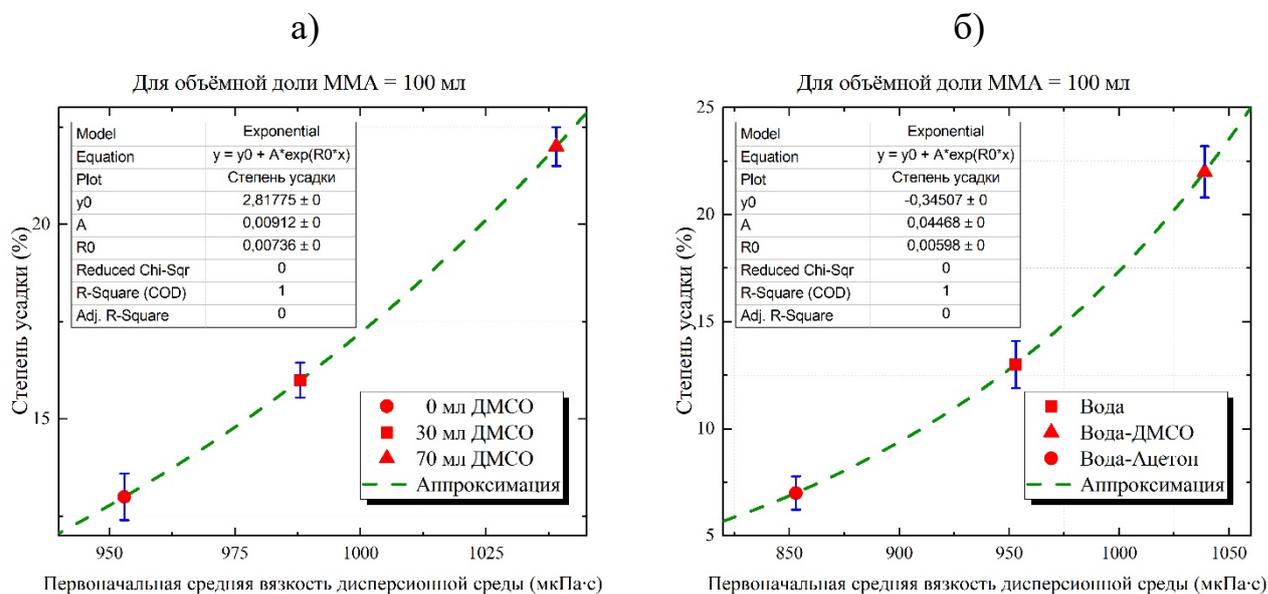


Рисунок 3.1 – Зависимость средней степени усадки в партии при 100 мл метилметакрилата от первоначальной средней вязкости дисперсионной среды для образцов: (а) D (0, 30, 70 мл ДМСО) и (б) А, В, D (при 70 мл)

Факт меньшей усадки СЧ А может быть обусловлен захватом в процессе синтеза большего количества воды из дисперсионной среды в случае водно-

ацетоновых образцов по сравнению с водными образцами. В [224] авторы пишут о получении микросфер в обогащённой метанолом водной среде. Они ожидали, что увеличение содержания метанола в воде приведёт к увеличению размера частиц. Было сделано предположение, что это явление часто наблюдается при дисперсионной полимеризации, когда мономер и инициатор хорошо растворяются в органической дисперсионной среде, такой как метанол, этанол, ацетон или ДМСО. На ранней стадии дисперсионной полимеризации олигомеры, образующиеся в гомогенной фазе (т.е. на этой стадии происходит полимеризация в растворе), растут до критической длины цепи, которая не может оставаться растворенной в среде, а выпадает из раствора с образованием первичных наночастиц – наноглобул [228]. Когда растворяющая способность среды выше, образуется меньшее количество первичных наноглобул, так как большинство олигомеров находятся в среде, что приводит к более крупным конечным СЧ. При такой эмульсионной безэмульгаторной полимеризации все компоненты растворимы в смеси метанол/вода; следовательно, начальная реакция начинается ещё в фазе раствора с образованием поверхностно-активных олигомерных форм, возникающих в результате разложения инициатора. В итоге они приходят к выводу, что размер частиц имеет тенденцию к росту. Однако, однородность размеров у них становится неудовлетворительной (рисунок 3.2).

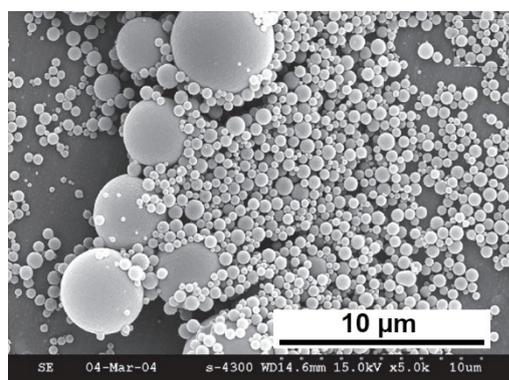


Рисунок 3.2 – Влияние добавок метанола в дисперсионную среду на образование микросфер ПММА, полученных безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией в течение 12 ч в смеси метанол:вода при 70 °С [224]

Мы полагаем, что водно-ацетоновая среда способствует увеличению концентрации растворённого мономера по сравнению с водной. Следовательно, более длинная полимерная цепь, которая осаждается из раствора и переходит в твёрдую фазу, захватывает больше дисперсионной среды (вода + ацетон + ММА). Кроме того, с увеличением количества ацетона увеличивается и растворимость ММА и его олигомеров, которые захватываются полимерной наноглобулой (рисунок 3.3) [190]. Это утверждение справедливо для концентраций ацетона в дисперсионной среде до 10 об. %

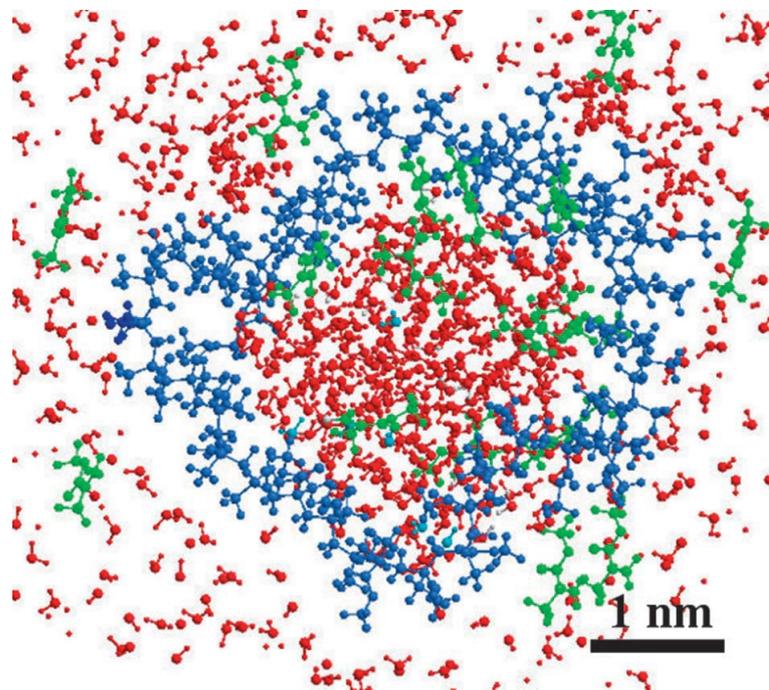


Рисунок 3.3 – Срез части глобулы ПММА (синего цвета) с молекулами воды (красного цвета) и ММА (зелёного цвета). Для простоты восприятия за пределами глобулы показаны только 10 % молекул [190]

Диффузию формирующихся первичных наноглобул можно описать с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (3.2)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $r$  – радиус наноглобулы. Снижение вязкости дисперсионной среды вследствие добавления ацетона влияет на подвижность первичных наночастиц. Что в свою очередь также влияет на рост СЧ ПММА.

Это приводит к тому, что на стадии золь-гель эффекта внутри частицы образуется большее количество полимера [229, 230]. Таким образом, к моменту гель-эффекта СЧ А содержат внутри себя больше ММА и растущих олигомеров по сравнению со СЧ В. Кроме того, мы полагаем, что если не учитывать влияние твёрдой фазы (полимерных цепей, олигомеров, наноглобул), то в наноразмерном масштабе вязкость дисперсионной среды во время гель-эффекта изменяется незначительно от добавления инициатора. Резюмируя всё вышеизложенной, можно сделать однозначный вывод: замещение некоторого количества воды на ацетон приводит к формированию в водно-ацетоновой среде более крупных и плотных частиц.

Способом, предложенным в разделе 2.5.2, исследованы морфологические особенности образцов СЧ ПММА, полученных в дисперсионных средах вода-ацетон и вода-ДМСО. Оценивались размеры частиц, их сферичность, степень усадки, а также монодисперсность. Так, рисунки 2.29, 2.30 демонстрируют очень узкую полидисперсность в отличие от [224, 231, 232].

Вышеизложенным способом исследованы СЧ образцов D, полученных в дисперсионной среде вода-ДМСО. Так, в ходе электронно-микроскопических экспериментов выяснилось, что СЧ ПММА по-прежнему демонстрируют высокую степень монодисперсности, но при этом высокую степень усадки. На рисунке 3.4 представлены электронные микрофотографии СЧ ПММА образца D (с замещением 30 мл воды диметилсульфоксидом). Верхний ряд представляет собой снимки образца при малом увеличении до и после воздействия электронным зондом на увеличении  $\times 10k$ . Нижний ряд – это увеличенная область одной и той же СЧ до и после усадки. Таким образом, усадка в образце составила  $\Delta = 27\%$ .

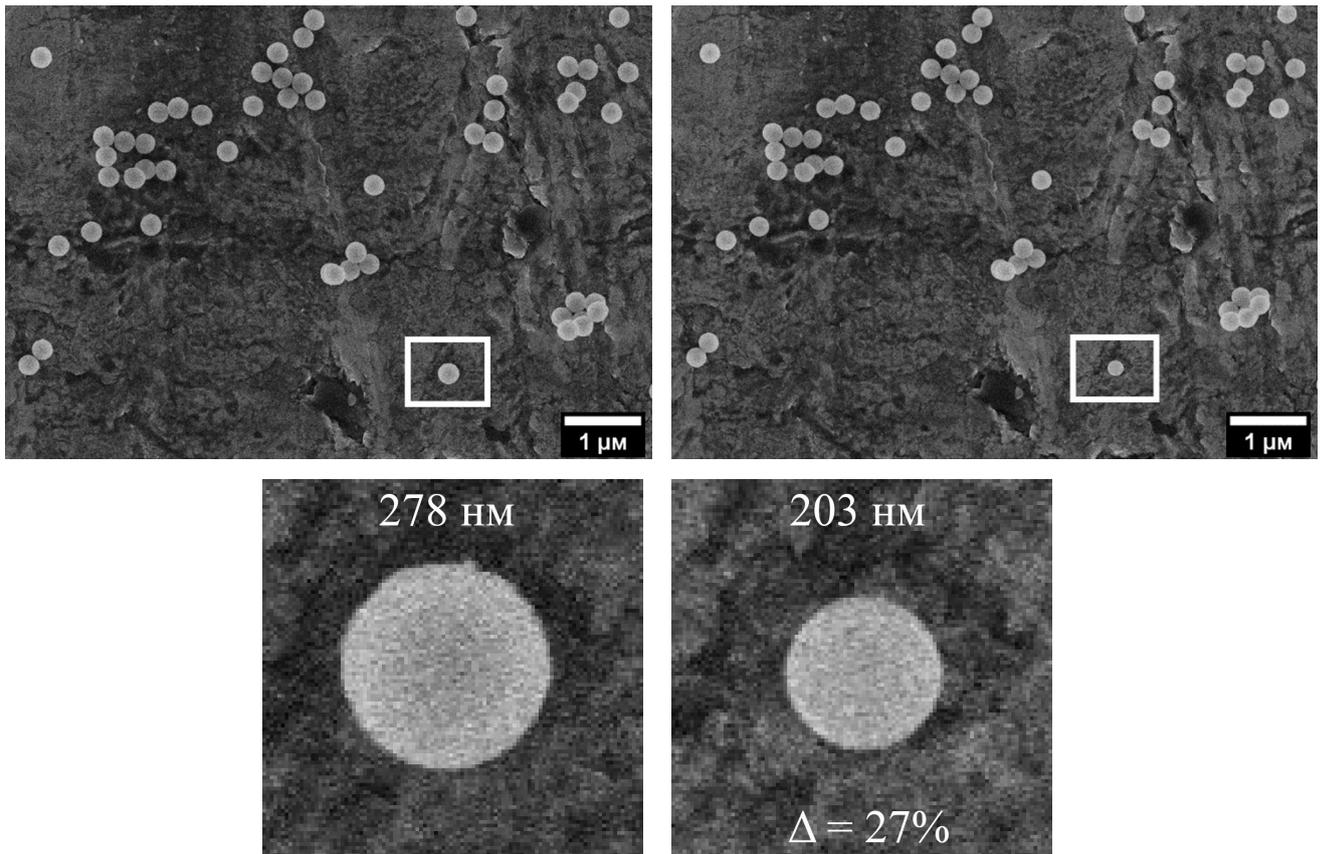


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения сферических частиц полиметилметакрилата, полученных в дисперсионной среде вода-ДМСО. Сверху – обзорные снимки при малом увеличении, снизу – увеличенные области выбранной частицы до и после усадки. Левый столбец – снимки до воздействия электронным пучком на выбранную частицу. Правый столбец – снимки после воздействия электронным пучком на выбранную частицу

Следует отметить, что образцы на основе ДМСО «растекаются», деформируясь после длительного воздействия электронным пучком, теряя сферическую форму. На рисунке 3.5 представлены электронные микрофотографии образца D, сделанные с разной выдержкой при увеличении  $\times 250k$ : 0, 10 и 30 с, соответственно. Рисунок демонстрирует потерю сферической формы частицей ПММА после 30 с сканирования электронным зондом на увеличении  $\times 250k$ .

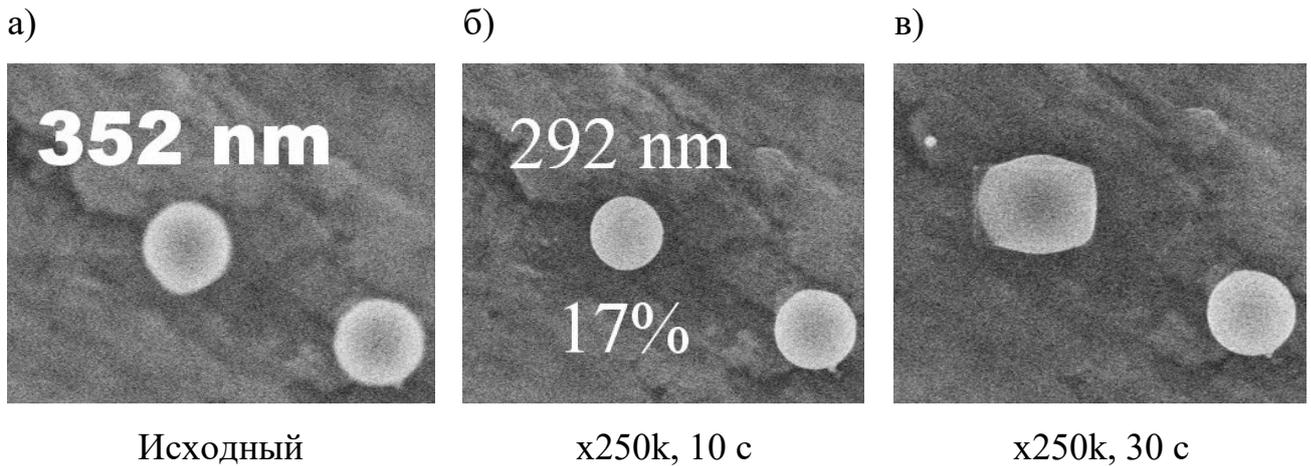


Рисунок 3.5 – РЭМ- изображения сферических частиц полиметилметакрилата, полученных в дисперсионной среде вода-ДМСО. (а) до воздействия электронным пучком; (б) после воздействия электронным пучком в течение 10 с при увеличении x250k; (в) воздействие в течение 30 с при увеличении x250k

В ходе электронно-микроскопических экспериментов выяснилось, что субмикросферы А (полученные в водно-ацетоновой дисперсионной среде) менее подвержены повреждениям как во время пробоподготовки, так и при сканировании электронным пучком (рисунок 3.6 а-б). Как правило, СЧ ПММА – очень мягкие, пластичные, из-за чего они легко повреждаются при подготовке к РЭМ, переставая быть сферическими. Например, на рисунках 3.6 с, d отчётливо видны несферические частицы.

Также на рисунке 3.6 показана усадка СЧ водно-ацетоновых образцов (а, б, е, f, l) и водных образцов (с, d, i, k, m) для сравнения. На рисунке видно, что усадка субмикросфер В достигает 25%, в то время как субмикросфер А всего лишь 7%. В случае водной дисперсии СЧ проявляют свойства более пластичных и мягких частиц по сравнению с водно-ацетоновой дисперсией. Субмикросферы А (образцы 2, 3, 5, 6, 10, 11) более жёсткие и твёрдые, что подтверждается РЭМ-исследованиями. Они меньше сжимаются (рисунки 3.6 б, f, l), а также меньше повреждаются при пробоподготовке (рисунки 3.6а) [233].

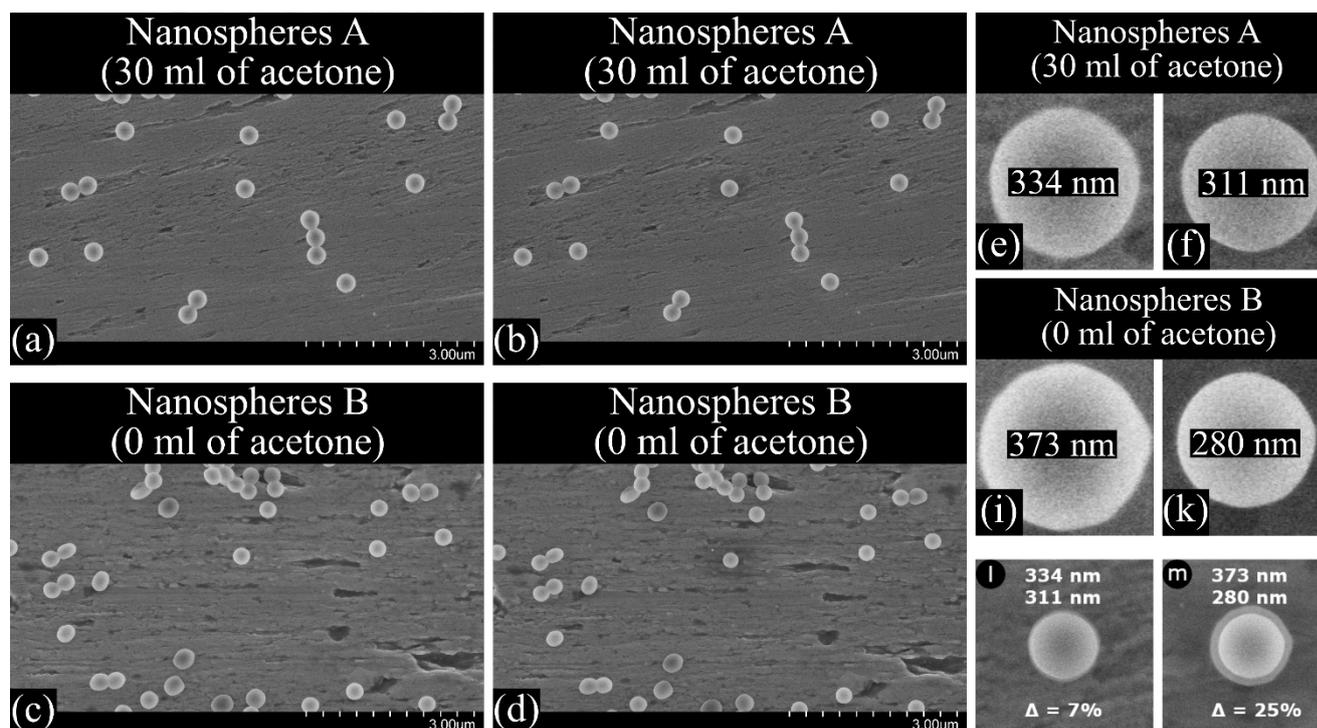


Рисунок 3.6 – РЭМ-изображения частиц полиметилметакрилата; **(a)** Субмикросферы А. Свежеприготовленный образец, демонстрирующий высокую монодисперсность и сферичность частиц; **(b)** Субмикросферы А после воздействия на одну из частиц электронным зондом при увеличении  $\times 250k$  в течение 10 с; **(c)** Субмикросферы В. Свежеприготовленный образец, демонстрирующий высокую монодисперсность, но несферичность частиц: субмикросферы перестали иметь сферическую форму в результате повреждения во время пробоподготовки; **(d)** Субмикросферы В после воздействия на одну из частиц электронным зондом при увеличении  $\times 200k$  в течение 10 с; **(e-k)** субмикросферы А и В, снятые при увеличении  $\times 250k$  до и после усадки; **(l)** наложение двух электронных микрофотографий одной и той же субмикросферы А до и после усадки; **(m)** наложение двух электронных микрофотографий одной и той же субмикросферы В до и после усадки

На основании данных, полученных в ходе электронно-микроскопических исследований образцов А, В и D в таблицу 3.1 были внесены размеры СЧ до усадки и, непосредственно, степень  $\Delta$  самой усадки.

Как показано в таблице 3.1 и на рисунке 3.4, образцы D имеют максимальную усадку из всех исследованных образцов. Средняя степень усадки в партии (для всех ДМСО-образцов) составила 20% (максимальная реально измеренная степень усадки достигает 28%). Наименьшая усадка показана у образца А: всего лишь 7%. Кроме того, СЧ, полученные в разных условиях, деформировались в разной степени при механической пробоподготовке (рисунки 3.6 с, d).

Также немаловажную роль играют поверхностное натяжение и показатель растворимости дисперсионной среды. Т.о., подбирая баланс между вышеперечисленными параметрами, представляется возможным получать субмикрочастицы ПММА с переменными свойствами.

### Выводы к главе 3

В третьей главе представлены 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 на ацетон или диметилсульфоксид) и взаимной растворимостью компонентов эмульсии;
- 3) уменьшение вязкости дисперсионной среды приводит к образованию более крупных и плотных сферических частиц.

## Глава 4 Спектральные свойства трёхмерных опалоподобных структур в зависимости от степени их упорядочения

### 4.1 Спектры брэгговского отражения опалоподобных структур, полученных гибридным методом самосборки

Образец 3 показал максимальный коэффициент отражения менее 4% по абсолютной шкале (рисунок 4.1). Для сравнения на рисунке 4.1 приведены спектры отражения от образцов 1, 2 и 3, снятые при одном угле падения  $\theta = 12^\circ$  к нормали.

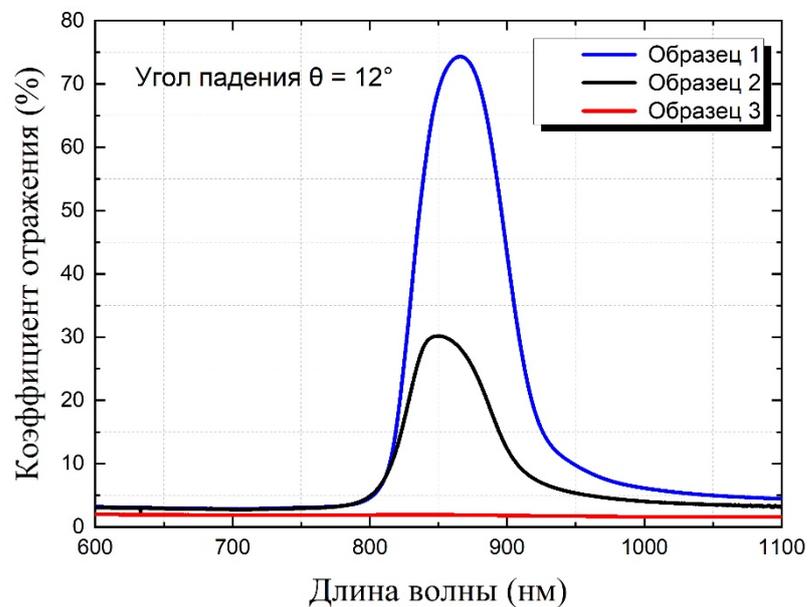


Рисунок 4.1 – Коэффициент отражения поверхности (111) образцов 1, 2 и 3 при угле падения  $\theta = 12^\circ$  к нормали

Для каждого из образцов 1 и 2 опала было снято по 37 спектров отражения с переменным углом. На рисунке 4.2 приведён пример всех 37-ми спектров отражения для образца 1.

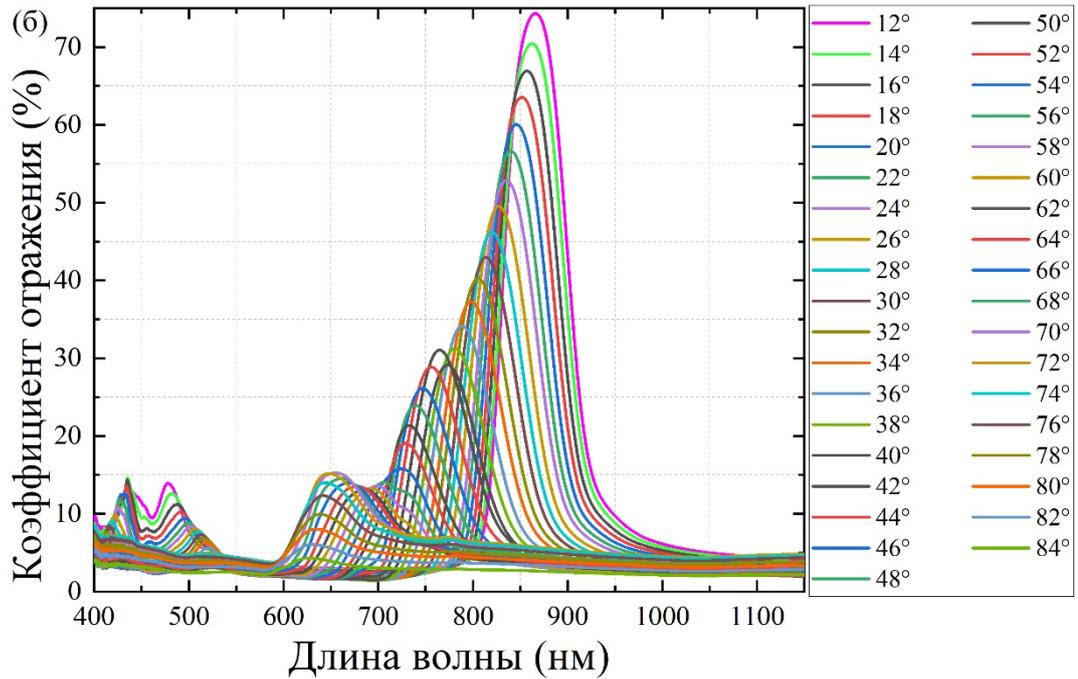


Рисунок 4.2 – Зависимость интенсивности отражения от длины волны падающего под переменным углом света. Вставка справа отображает угол падения  $\theta$  по отношению к нормали. Высокоупорядоченный опал, образец 1

Такое обилие спектров, как на рисунке 4.2, накладывается друг на друга, затрудняя чтение и идентификацию спектральных особенностей. Поэтому в программе *SigmaPlot* выполнено иное представление результатов измерений угловых зависимостей спектров оптического отражения для каждого образца – в виде цветных контурных карт (рисунок 4.3).

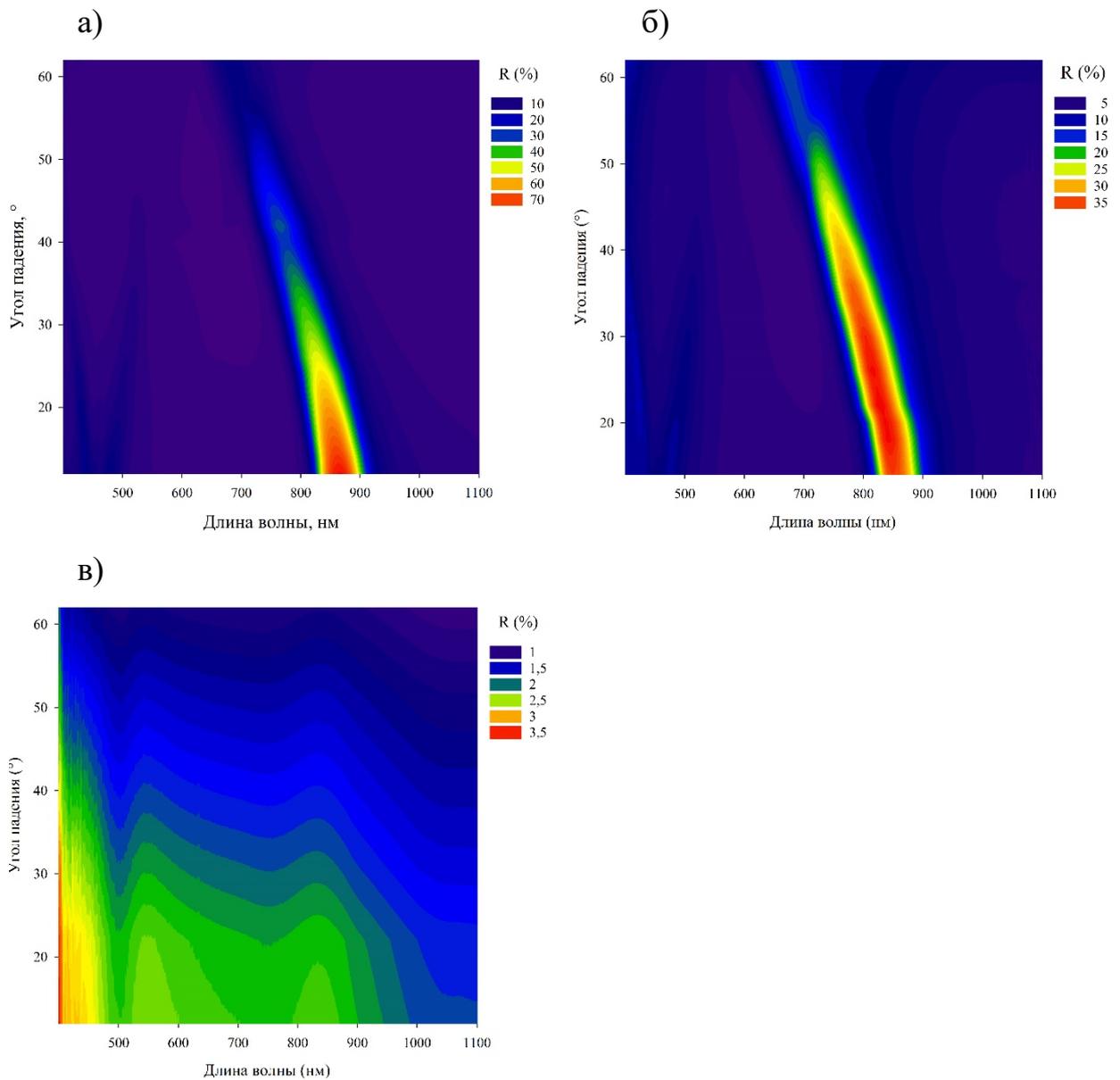


Рисунок 4.3 – Угловые и спектральные свойства абсолютного коэффициента отражения для трех различных типов опаловой поверхности: (а) образца 1, (б) образца 2 и (в) образца 3. Вставки отображают абсолютный коэффициент отражения в %

Из рисунков 4.2 и 4.3 видно: длина волны максимума отражения смещается в сторону длинных волн (красное смещение) при уменьшении угла падения. Чтобы охарактеризовать математически зависящие от длины волны «структурные цвета», наблюдаемые в коллоидных кристаллах, или опалах, можно воспользоваться модифицированным выражением Брэгга-Снеллиуса. Таким

образом, для оценки длины волны  $\lambda_{max}$  максимума отражения при  $\theta = 0^\circ$  был выполнен расчёт зависимости длины волны максимума отражения от угла падения  $\theta$  с использованием уравнения (1.3) [234, 235]. Используя эффективный показатель преломления оптической среды  $n_{eff}$  и межплоскостное расстояние для направления (111)  $d_{111}$  как подгоночные параметры в выражениях (1.4) и (1.5), была построена теоретическая зависимость длины волны максимума отражения от угла падения и наложена на экспериментальные данные (рисунок 4.4, сплошная линия). По расчётным данным середина максимума отражения при угле падения  $\theta = 0^\circ$  к нормали составила  $\lambda_{max} = 869$  нм.

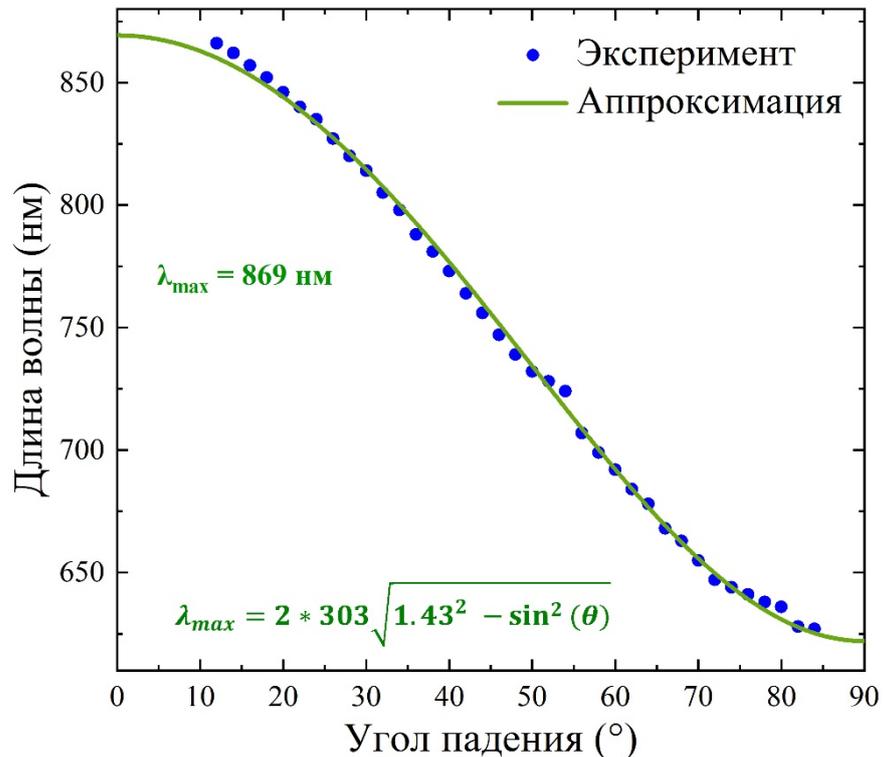


Рисунок 4.4 – Зависимость длины волны максимума отражения от угла падения по отношению к нормали для образца 1. Синие точки – экспериментальные результаты, зелёная кривая – аппроксимация, выполненная по представленному на рисунке уравнению

Таким образом, принимая во внимание выражения (1.4) и (1.5), на основании полученных экспериментальных данных из спектров оптического отражения с переменным углом падения света (рисунок 4.4) теоретически рассчитаны диаметр частиц и плотность объёмной упаковки кристаллической решётки опала [233]: 372 нм и 88%, соответственно. Для расчётов потребовалось знание показателя преломления ПММА  $n_{\text{ПММА}}$ . Это значение взято из литературных источников:  $n_{\text{ПММА}} = 1,48$  на длине волны 869 нм. Рассчитанный коэффициент заполнения для образца 1 существенно превышает значение 74% для жёстких сфер в идеальной бездефектной ГЦК-решётке. Однако, следует учитывать тот факт, что сферы ПММА достаточно пластичные, а не твёрдые и жёсткие, как принимается в модели физики конденсированного состояния вещества. Мы полагаем, что частицы находятся не в точечном контакте друг с другом (как бильярдные шары), а слегка прижаты (частично плоский контакт стенки, рисунок 4.5). СЧ перестают быть абсолютно сферическими: по форме они теперь напоминают шестиугольники, если смотреть на поверхность (111) двумерной микрофотографии опала. Это подтверждается недавними исследованиями [61, 66, 191]. Так, существует широкий спектр работ [69, 236, 237], посвящённых сушке полимерных плёнок и заявляющих, что деформация полимерных частиц играет существенную роль. Фурье-преобразование, полученное в ImageJ и представленное на вставке рисунка 4.5, демонстрирует монокристаллическую структуру коллоидного кристалла.

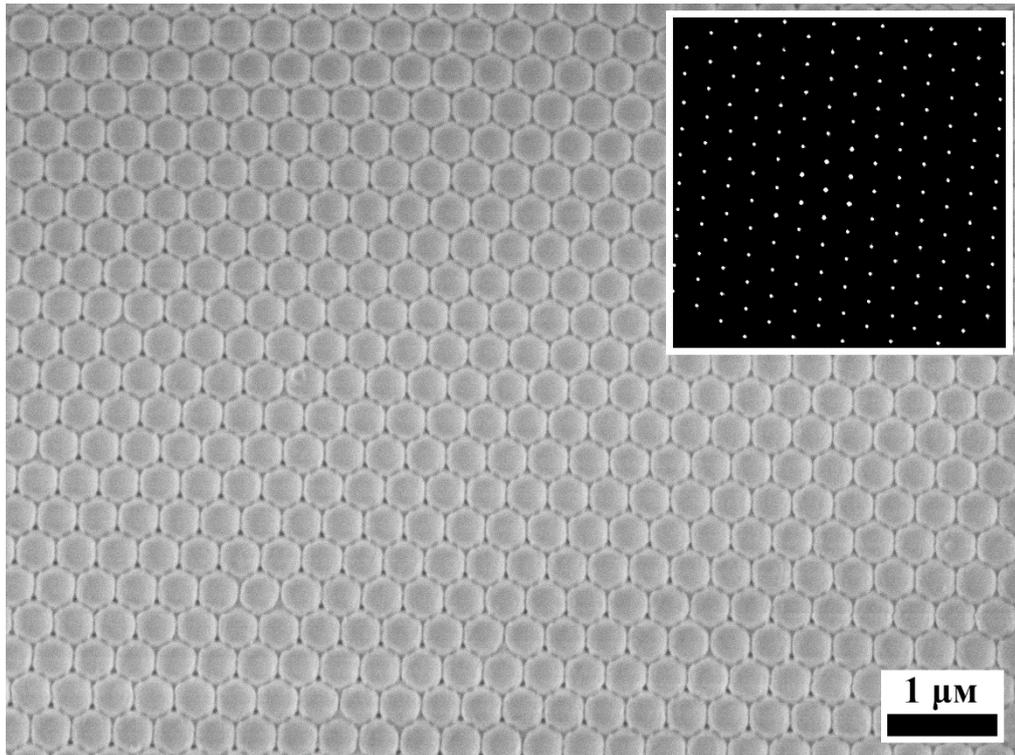


Рисунок 4.5 – Поверхность (111) трёхмерного высокоупорядоченного опала, выращенного гибридным методом. Диаметр сферических частиц полиметилметакрилата 360 нм. На вставке представлено Фурье-преобразование, полученное в программе ImageJ и демонстрирующее монокристаллическую структуру

Рассмотрим детально спектр отражения от высокоупорядоченного образца 1 (см. рисунок 4.2), представленный на рисунке 4.6 отдельно для угла падения  $\theta = 12^\circ$  к нормали.

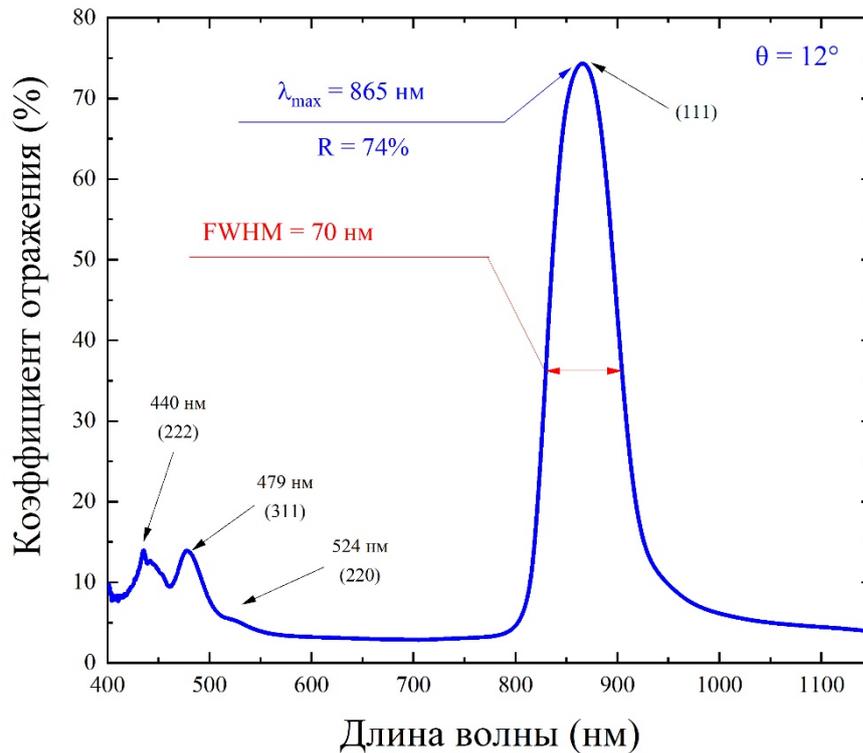


Рисунок 4.6 – Спектр оптического отражения высокоупорядоченного опала при угле падения  $12^\circ$  к нормали. Образец 1. На спектре показаны спектральные положения пиков отражения от различных плоскостей симметрии (обозначены в скобках), а также максимальный коэффициент отражения и полная ширина пика, соответствующего плоскости 111, на полувысоте

На спектре присутствуют четыре характерных брэгговских пика, соответствующие трём кристаллографическим плоскостям: (111), (220), (311) и (222). Так, пик (111) демонстрирует максимальный коэффициент отражения  $R = 74\%$  и полную ширину пика на полувысоте (FWHM)  $\Delta\lambda = 70$  нм. Центр фотонной запрещённой зоны расположен на  $\lambda_{max} = 865$  нм. Поскольку экспериментально невозможно снять спектр отражения при нормальном падении, то для оценки максимального коэффициента отражения от поверхности (111) образца 1 при нормальном падении выполнена аппроксимация зависимости максимального коэффициента отражения от угла падения, согласно данным, представленным на рисунке 4.2. Для этого координаты каждой экспериментально полученной вершины максимумов отражения были помещены на отдельную координатную

плоскость (рисунок 4.7). Используя программное обеспечение *OriginPro*, получена теоретическая подгоночная зависимость по экспериментальным данным, согласно которой максимум отражения при прямом падении для образца 1 составляет 81% по нормированной шкале. Экстраполированное до угла падения  $\theta = 0^\circ$  значение коэффициента отражения получено с использованием соотношения  $R = R_0 + A \cdot \sin(\text{Pi} \cdot (\theta - x_c) / w)$ , где  $R_0$ ,  $A$ ,  $x_c$ ,  $w$  – подгоночные параметры.

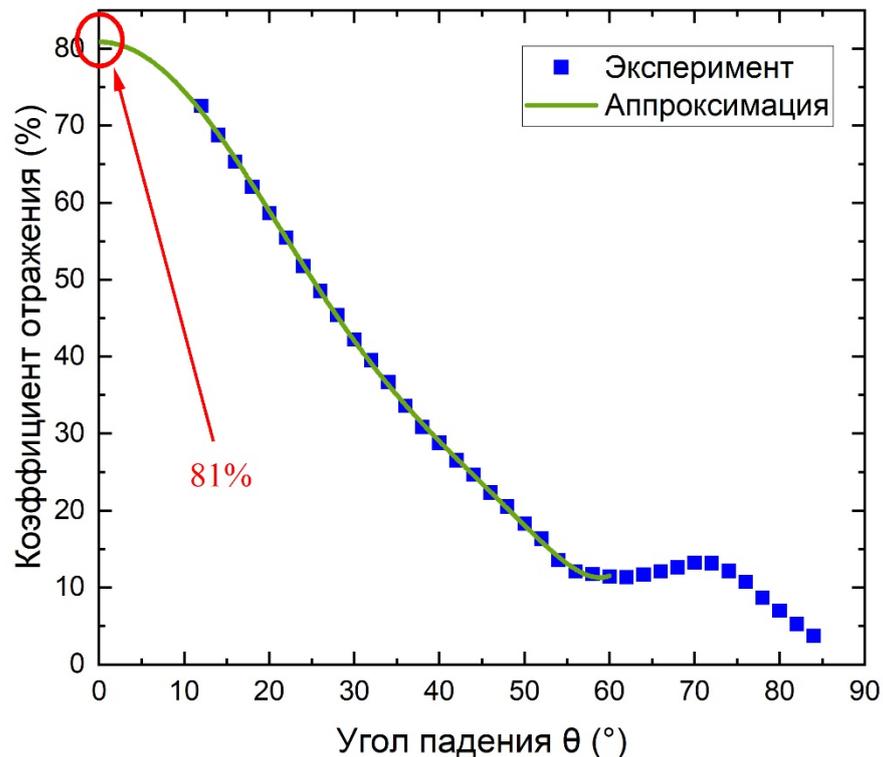


Рисунок 4.7 – Зависимость максимального коэффициента отражения от угла падения для образца 1. Синие точки – экспериментальные результаты, зелёная кривая – аппроксимация.

## 4.2 Оптические спектры множественной брэгговской дифракции

Следует отдельно рассмотреть спектр отражения при угле падения близком к  $55^\circ$  по отношению к нормали [238]. При этом угле наблюдается эффект множественной брэгговской дифракции (multiple Bragg diffraction), когда одновременно проявляются пики от нескольких плоскостей симметрии [64].

Внутренний угол между плоскостями (111) и (200) равен  $55^\circ$ . Как следует из рисунка бб, 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, а его 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. На рисунке 4.8 изображён экспериментальный спектр оптического отражения с характерными подписанными стоп-зонами. Под длиной волны центра ФЗЗ в круглых скобках располагаются названия кристаллографических плоскостей, на которых происходит дифракция в данном коллоидном кристалле при данном угле падения.

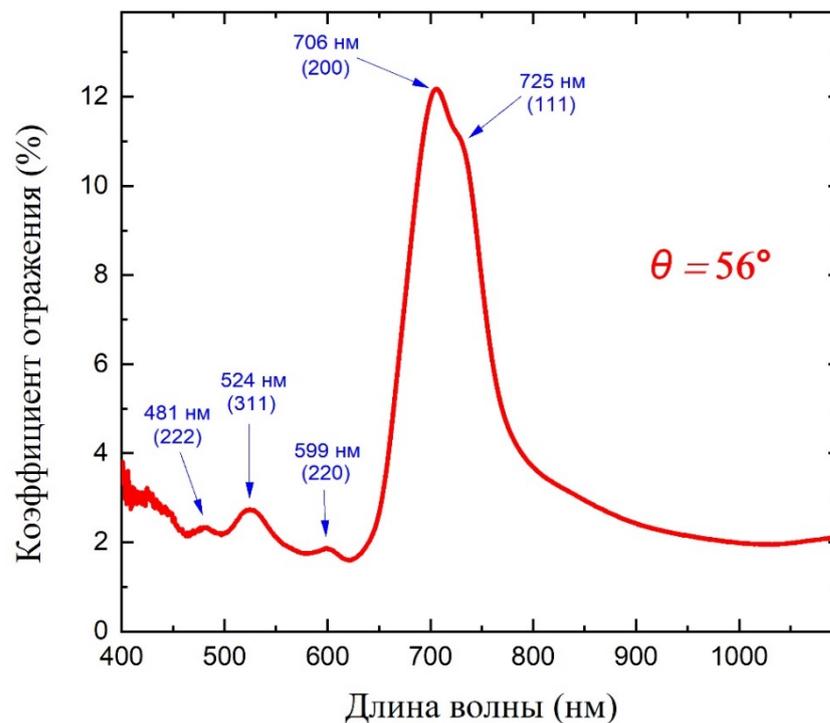


Рисунок 4.8 – Спектр оптического отражения высокоупорядоченного опала при угле падения  $56^\circ$  к нормали. Образец 1. Наблюдается эффект наложения друг на друга двух пиков, соответствующих плоскостям симметрии 200 и 111.

Подписаны центры фотонных запрещённых зон. Под ними, в круглых скобках, – названия кристаллографических плоскостей, на которых происходит

## дифракция при данном угле падения

Форма спектра на рисунке 4.8 свидетельствует о высококачественном трёхмерном опале [64], состоящем не менее, чем из 67-ми слоёв (рисунок 1.20 в Главе 1) [67].

Аналогичным образом были проанализированы угловые зависимости спектров оптического отражения для образца 2 (рисунок 4.9), выращенного на мениске. Построены соответствующие зависимости: зависимость коэффициента отражения при  $12^\circ$  и при  $56^\circ$ , максимума отражения и длины волны максимума отражения от угла падения. Анализируя полученные зависимости, рассчитаны средний диаметр частиц, плотность упаковки кристаллической решётки, максимум отражения и длина волны максимума отражения при прямом падении. На основании вышеизложенных экспериментальных и расчётных данных составлена таблица 4.1.

Ключевые параметры, экспериментально определённые с помощью РЭМ и оптической спектроскопии, а также теоретически рассчитанные данные, были занесены в таблицу 4.1 для более удобного сравнения.

Таблица 4.1 – 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 $12^\circ$ , %	74	30	4
Экстраполированное нормированное отражение при $0^\circ$ , %	81	41	–
Ширина пика на полувысоте (FWHM) при $12^\circ$ , нм	70	76	203

## Выводы к главе 4

В четвёртой главе приведены результаты исследования угловых зависимостей спектров оптического отражения трёхмерных коллоидных кристаллов – опалов, полученных гибридным методом самосборки из сферических частиц полиметилметакрилата. Исследованы образцы с различной степенью упорядочения: от идеально упорядоченных периодических коллоидных кристаллов до аморфных неупорядоченных структур.

1. Экспериментальные спектры отражения под переменным углом падения от трёхмерных опалов в диапазоне углов  $12 \div 84^\circ$ , полученные на ИК-Фурье спектрометре выявили следующие особенности:

- 1.1. самый разупорядоченный образец показал наименьший коэффициент отражения, в то время как высокоупорядоченный кристалл – максимальный;
- 1.2. длина волны максимума отражения смещается в сторону длинных волн (красное смещение), а коэффициент отражения увеличивается при уменьшении угла падения;
- 1.3. в высокоупорядоченном образце опалоподобной структуры на основе сферических частиц полиметилметакрилата наблюдается множественная брэгговская дифракция. Форма полученных спектров и положения пиков свидетельствует о высококачественном трёхмерном опале, состоящем более, чем из 67-ми высокоупорядоченных слоёв.

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

- 2.1 спектральное положение фотонной запрещённой зоны при нормальном ( $\theta = 0$ ) падении света на поверхность (111) опала;
- 2.2. максимальный коэффициент отражения при нормальном падении света на поверхность (111) опала;
- 2.3. диаметр частиц;

2.4. плотность упаковки ГЦК-структуры коллоидных кристаллов.

3. 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 сокращений и условных обозначений**

- ГПУ – гексагональная плотноупакованная (решётка)
- ГЦК – гранецентрированная кубическая (решётка)
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИО – инверсный опал
- ММА – метилметакрилат
- НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение
- ПКС – периодическая коллоидная система
- ПММА – полиметилметакрилат
- ПО – программное обеспечение
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СЧ – сферическая частица
- ФК – фотонный кристалл / фотонно-кристаллический
- ФЗЗ – фотонная запрещённая зона
- ATR-FTIR (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy) – ИК Фурье-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения
- GIMP (GNU Image Manipulation Program) – свободно распространяемый растровый графический редактор
- FFT (fast Fourier transform) – быстрое преобразование Фурье
- FE-SEM (field emission scanning electron microscope) – сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией.

## Благодарности

Подводя итоги, я хочу выразить свою благодарность всем людям, оказавшим моральное и физическое содействие, поддержку и помощь в написании данной работы. Особую безграничную благодарность я выражаю своему научному руководителю – профессору Виктору Яковлевичу Зырянову за проявленное колоссальное терпение и мудрое руководство, за беспощадную и сокрушительную, но всегда справедливую критику, чьё постоянное внимание, многочисленные советы и консультации принесли мне неоценимую пользу и позволили подготовить диссертацию. Также выражаю искреннюю и безмерную благодарность академику Василию Филипповичу Шабанову за тактичное, дипломатичное и мотивирующее наставничество. Я благодарен всем своим соавторам, без участия которых диссертационное исследование не состоялось бы.

Этот труд стал возможен благодаря современному научному оборудованию и компетентному, сильному научному коллективу Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Считаю своим долгом отдельно поблагодарить коллектив нашей небольшой научной группы:

– Ольгу Вильгельмовну и Александра Васильевича Шабановых за содействие в разработке и изменении технологии синтеза субмикронных и наноразмерных сферических частиц, «генерирование» бесконечного количества идей и подходов по формированию свехупорядоченной структуры опала полиметилметакрилата, помощь в написании статей, ценные замечания и конструктивную критику;

– Анатолия Михайловича Жижаева, Валерия Фёдоровича Каргина и Елену Валентиновну Мазурову за значимые замечания и периодические консультации в области электронной микроскопии.

Я благодарен Александру Анатольевичу Иваненко и Николаю Петровичу Шестакову за неоценимую помощь в получении и интерпретации спектров оптического отражения, Александру Владимировичу Черепяхину за проведение исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии и

интерпретацию полученных результатов.

Я признателен Ивану Владимировичу Тимофееву и Игорю Анатольевичу Тамбасову за стоящие советы и помощь при выполнении математической обработки экспериментальных физических результатов на всех этапах выполнения исследований.

Я глубоко признателен Виктору Григорьевичу Мягкову и Людмиле Евгеньевне Быковой за ценные обсуждения полученных результатов и за искреннюю родительскую поддержку при оформлении печатных трудов.

И, наконец, я благодарен своей семье: без их терпения и понимания я бы не имел такой возможности – написать диссертационную работу.

С уважением,

Иван Немцев.

**Список используемой 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. – C.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. – C.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. – C.1349–1354.
- [4] Baryshev, A.V. Bragg diffraction of light in high-quality synthetic opals / A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, K.B. Samusev, D.E. Usvyat // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2003. – Vol.17, Is.1–4. – C.426–428.
- [5] Baryshev, A.V. Photonic band-gap structure: From spectroscopy towards visualization / A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2004. – Vol.70, Is.11. – C.113104.
- [6] Mazurenko, D.A. Ultrafast optical switching in three-dimensional photonic crystals / D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A. V. Akimov, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, A. V. Sel'kin // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol.91, Is.21. – C.213903.
- [7] Astratov, V.N. Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals / V.N. Astratov, A.M. Adawi, S. Fricker, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, P.N. Pusey // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2002. – Vol.66, Is.16. – C.1–13.
- [8] Golubev, V.G. Three-dimensional ordered silicon-based nanostructures in opal

- matrix: Preparation and photonic properties / V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A. V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2002. – Vol.299–302, Is.PART 2. – C.1062–1069.
- [9] Vlasov, Y.A. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Y.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris // *Nature*. – 2001. – Vol.414, Is.6861. – C.289–293.
- [10] Driel, H.M. van. Multiple Bragg wave coupling in photonic band-gap crystals / H.M. van Driel, W.L. Vos // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2000. – Vol.62, Is.15. – C.9872–9875.
- [11] Zakhidov, A.A. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths / A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko // *Science*. – 1998. – Vol.282, Is.5390. – C.897–899.
- [12] Vlasov, Y.A. Existence of a photonic pseudogap for visible light in synthetic opals / Y.A. Vlasov, V. Astratov, O. Karimov, A. Kaplyanskii, V. Bogomolov, A. Prokofiev // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1997. – Vol.55, Is.20. – C.R13357–R13360.
- [13] Bogomolov, V.N. Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals / V.N. Bogomolov, S. V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N. V. Gaponenko, A. V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 1997. – Vol.55, Is.6. – C.7619–7625.
- [14] Vlasov, Y.A. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals / Y.A. Vlasov, V.N. Astratov, A. V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov // *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics*. – 2000. – Vol.61, Is.5B. – C.5784–93.
- [15] Wijnhoven, J.E.G.J. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania / J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos // *Science*. – 1998. – Vol.281, Is.5378. – C.802–804.
- [16] Holland, B.T. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids / B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein // *Science*.

– 1998. – Vol.281, Is.5376. – C.538–540.

[17] 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. – C.678–705.

[18] Tahrin, R.A.A. Preparation and properties of PMMA nanoparticles as 3 dimensional photonic crystals and its thin film via surfactant-free emulsion polymerization American Institute of Physics, 2017. – 1885c.

[19] 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. – C.1800493.

[20] 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. – C.1095–1098.

[21] 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. – C.2045–2047.

[22] 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. – C.4197–4200.

[23] 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. – C.179–184.

[24] Armstrong, E. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage / E. Armstrong, C. O'Dwyer // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – Vol.3, Is.24. – C.6109–6143.

[25] Fathi, F. Photonic crystal based biosensors: Emerging inverse opals for biomarker detection / F. Fathi, M.R. Rashidi, P.S. Pakchin, S. Ahmadi-Kandjani, A. Nikniazi //

Talanta. – 2021. – Vol.221, – С.121615–121630.

[26] Zhao, Q. Bio-inspired sensing and actuating materials / Q. Zhao, Y. Wang, H. Cui, X. Du // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Vol.7, Is.22. – С.6493–6511.

[27] Yang, P. The Chemistry of Nanostructured Materials / P. Yang / под ред. 2003 World Scientific. – – New Jersey-London-Singapore-Shanghai-Hongkong-Taipei-Bangalore: WORLD SCIENTIFIC, 2003.– 396с.

[28] Shpak, A.P. Nanomaterials and supramolecular structures: Physics, chemistry, and applications / A. P. Shpak, P. Gorbyk – Springer Netherlands, 2010.– 1–420с.

[29] КАРПОВ, С.В. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем / С.В. КАРПОВ, И.Л. ИСАЕВ, А.П. ГАВРИЛЮК, В.С. ГЕРАСИМОВ, А.С. ГРАЧЕВ // Коллоидный журнал. – 2009. – Vol.71, Is.3. – С.314–329.

[30] Меньшикова, А.Ю. Прямые опалоподобные структуры из монодисперсных полимерных частиц и синтез инвертированных структур на их основе / А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко, И.В. Бугаков, А.В. Якиманский, А.В. Селькин – 2011. – Vol.53, Is.6. – С.1091–1096.

[31] Marlow, F. Opals: Status and prospects // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2009. – Т. 48. – № 34. – 6212–6233с.

[32] Aguirre, C.I. Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals / C.I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein // Advanced Functional Materials. – 2010. – Vol.20, Is.16. – С.2565–2578.

[33] Schrodin, R. Inverse Opal Photonic Crystals: A Laboratory Guide / R. Schrodin, N. Balakrishnan – Minnesota: University of Minnesota, 2001.– 32с.

[34] Gao, W. Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals / W. Gao, M. Rigout, H. Owens // Journal of Nanoparticle Research. – 2016. – Vol.18, Is.12. – С.1–10.

[35] Vignolini, S. Analysing photonic structures in plants / S. Vignolini, E. Moyrout, B.J. Glover, U. Steiner // Journal of the Royal Society Interface. – 2013. – Vol.10, Is.87. – С.20130394.

- [36] Yoshioka, S. Effect of macroscopic structure in iridescent color of the peacock feathers / S. Yoshioka, S. Kinoshita // *FORMA-TOKYO-*. – 2002. – Vol.17, Is.2. – C.169–181.
- [37] Vukusic, P. Photonic structures in biology / P. Vukusic, J.R. Sambles // *Nature*. – 2003. – Vol.424, Is.6950. – C.852.
- [38] Teyssier, J. Photonic crystals cause active colour change in chameleons / J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel, M.C. Milinkovitch // *Nature Communications*. – 2015. – Vol.6, – C.6368.
- [39] Das, S. Review: Potential of biomimicry in the field of textile technology / S. Das, N. Shanmugam, A. Kumar, S. Jose // *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*. – 2017. – Vol.6, Is.4. – C.224–235.
- [40] Jones, J.B. Structure of opal / J.B. Jones, J. V. Sanders, E.R. Segnit // *Nature*. – 1964. – Vol.204, Is.4962. – C.990–991.
- [41] *Geology and Earth Science News, Articles, Photos, Maps and More* [Электронный ресурс]. URL: <https://geology.com/> (accessed: 14.05.2021).
- [42] Allan W. Eckert. *The World of Opals* / Allan W. Eckert – John Wiley & Sons Inc, 1997. Вып. 1st editio– 464с.
- [43] Joannopoulos, J.D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* / J. D. . Joannopoulos, R. D. . Meade, S. G. . Johnson, J. N. Winn – Princeton: Princeton University Press, 1995. Вып. 1-st First.
- [44] John, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices / S. John // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol.58, Is.23. – C.2486–2489.
- [45] Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics / E. Yablonovitch // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol.58, Is.20. – C.2059–2062.
- [46] John, S. Quantum electrodynamics near a photonic band gap: Photon bound states and dressed atoms / S. John, J. Wang // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol.64, Is.20. – C.2418–2421.
- [47] Lin, S.Y. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths /

- S.Y. Lin, J.G. Fleming, D.L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K.M. Ho, M.M. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, J. Bur, J. J. // *Nature*. – 1998. – Vol.394, Is.6690. – C.251–253.
- [48] Noda, S. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths / S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan // *Science*. – 2000. – Vol.289, Is.5479. – C.604–606.
- [49] Ho, K.M. Photonic band gaps in three dimensions: New layer-by-layer periodic structures / K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas // *Solid State Communications*. – 1994. – Vol.89, Is.5. – C.413–416.
- [50] Imhof, A. Ordered macroporous materials by emulsion templating / A. Imhof, D.J. Pine // *Nature*. – 1997. – Vol.389, Is.6654. – C.948–951.
- [51] Velev, O.D. Porous silica via colloidal crystallization / O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff // *Nature*. – 1997. – Vol.389, Is.6650. – C.447–448.
- [52] Subramania, G. Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems / G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M.M. Sigalas, K.M. Ho // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol.74, Is.26. – C.3933–3935.
- [53] Sanders, J. V. Colour of precious opal / J. V. Sanders // *Nature*. – 1964. – Vol.204, Is.4964. – C.1151–1153.
- [54] Synthetic & Imitation Opals — Opal Academy [Электронный ресурс]. URL: <https://www.opal.academy/synthetic-imitation-opals> (accessed: 14.10.2020).
- [55] Zhang, J. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids / J. Zhang, Z. Sun, B. Yang // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol.14, Is.2. – C.103–114.
- [56] Jamnik, I. Artificial opals / I. Jamnik / под ред. University of Ljubljana. – Ljubljana: Faculty of Mathematics and Physics, Department of Mathematics, 2006. – 19c.
- [57] Li, H. Improving the luminescence performance of quantum dot-based photonic crystals for white-light emission / H. Li, Z. Xu, B. Bao, N. Sun, Y. Song // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – Vol.4, Is.1. – C.39–44.
- [58] Lozano, G. Relation between growth dynamics and the spatial distribution of

intrinsic defects in self-assembled colloidal crystal films / G. Lozano, H. Míguez // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol.92, Is.9. – C.091904.

[59] Palacios-Lidón, E. Optical and morphological study of disorder in opals / E. Palacios-Lidón, B.H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol.97, Is.6. – C.063502.

[60] Tang, B. Heat-resistant PMMA photonic crystal films with bright structural color / B. Tang, C. Wu, T. Lin, S. Zhang // *Dyes and Pigments*. – 2013. – Vol.99, Is.3. – C.1022–1028.

[61] Huang, Y. Colloidal Photonic Crystals with Narrow Stopbands Assembled from Low-Adhesive Superhydrophobic Substrates / Y. Huang, J. Zhou, B. Su, L. Shi, J. Wang, S. Chen, L. Wang, J. Zi, Y. Song, L. Jiang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol.134, Is.41. – C.17053–17058.

[62] Бычков, Р.М. Беседы о геометрической оптике / Р. М. Бычков, Ю. В. Чугуй – Новосибирск: СО РАН, 2011. – 480с.

[63] Maurin, I. Optics of an opal modeled with a stratified effective index and the effect of the interface / I. Maurin, E. Moufaret, A. Lalot, D. Bloch – 2015.

[64] Nair, R. V. Multiple Bragg diffraction at W point in the face centered cubic photonic crystals / R. V. Nair, B.N. Jagatap // *Journal of Nanophotonics*. – 2015. – Vol.9, Is.1. – C.093076.

[65] Nair, R. V. Bragg wave coupling in self-assembled opal photonic crystals / R. V. Nair, B.N. Jagatap // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. – 2012. – Vol.85, Is.1. – C.013829.

[66] Xia, T. Fabrication of Crack-Free Photonic Crystal Films on Superhydrophobic Nanopin Surface / T. Xia, W. Luo, F. Hu, W. Qiu, Z. Zhang, Y. Lin, X.Y. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol.9, Is.26. – C.22037–22041.

[67] Jiang, P. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness / P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol.11, Is.8. – C.2132–2140.

[68] Finlayson, C.E. Generating Bulk-Scale Ordered Optical Materials Using Shear-

- Assembly in Viscoelastic Media / C.E. Finlayson, J.J. Baumberg // *Materials* (Basel). – 2017. – Vol.10, Is.7. – C.688.
- [69] Zhao, Q. Nanoassembly of Polydisperse Photonic Crystals Based on Binary and Ternary Polymer Opal Alloys / Q. Zhao, C.E. Finlayson, C.G. Schaefer, P. Spahn, M. Gallei, L. Herrmann, A. V. Petukhov, J.J. Baumberg // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – Vol.4, Is.10. – C.1494–1500.
- [70] Duffel, B. Van. Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal / B. Van Duffel, R.H.A. Ras, F.C. De Schryver, R.A. Schoonheydt // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – Vol.11, – C.3333–3336.
- [71] Ge, J. Responsive Photonic Crystals / J. Ge, Y. Yin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol.50, Is.7. – C.1492–1522.
- [72] Scheid, D. Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films / D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol.2, Is.14. – C.2583.
- [73] Lee, J.-H. 25th Anniversary Article: Ordered Polymer Structures for the Engineering of Photons and Phonons / J.-H. Lee, C.Y. Koh, J.P. Singer, S.-J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein, E.L. Thomas // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol.26, Is.4. – C.532–569.
- [74] Schäfer, C.G. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films / C.G. Schäfer, M. Gallei, J.T. Zahn, J. Engelhardt, G.P. Hellmann, M. Rehahn // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol.25, Is.11. – C.2309–2318.
- [75] Paxton, T.R. Adsorption of emulsifier on polystyrene and poly(methyl methacrylate) latex particles / T.R. Paxton // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1969.
- [76] Gu, Z.Z. Self-assembly of monodisperse spheres on substrates with different wettability / Z.Z. Gu, Y.H. Yu, H. Zhang, H. Chen, Z. Lu, A. Fujishima, O. Sato // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2005. – Vol.81, – C.47–49.
- [77] Behbahani, F.A. Structure and dynamics of stereo-regular poly(methyl-methacrylate) melts through atomistic molecular dynamics simulations / F.A. Behbahani, S.M. Vaez Allaei, H.G. Motlagh, H. Eslami, V.A. Harmandaris // *Soft Matter*. – 2018. – Vol.14, – C.1449–1464.

- [78] Goseki, R. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. – 1702–1710c.
- [79] Berrahou, N. Investigation by molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and elastic properties of amorphous polymers PMMA, PMAAM and PMMA co PMAAM copolymers / N. Berrahou, A. Mokaddem, B. Doumi, S. Hiadsi, N. Beldjoudi, A. Boutaous // Polymer Bulletin. – 2016. – Vol.73, – C.3007–3017.
- [80] Adams, F. Metal-Catalyzed Group-Transfer Polymerization: A Versatile Tool for Tailor-Made Functional (Co)Polymers / F. Adams, P. Pahl, B. Rieger // Chemistry - A European Journal. – 2018. – Vol.24, – C.509–518.
- [81] Chen, Y. Fabrication, modification, and application of poly(methyl methacrylate) microfluidic chips / Y. Chen, L. Zhang, G. Chen // Electrophoresis. – 2008. – Vol.29, Is.9. – C.1801–1814.
- [82] Bouzigues, C. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles / C. Bouzigues, T. Gacoin, A. Alexandrou // ACS Nano. – 2011. – Vol.5, Is.11. – C.8488–8505.
- [83] Lazzari, S. Colloidal stability of polymeric nanoparticles in biological fluids / S. Lazzari, D. Moscatelli, F. Codari, M. Salmona, M. Morbidelli, L. Diomedea // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Vol.14, – C.920.
- [84] Kuo, W.-K. Photonic Crystal-Based Sensors for Detecting Alcohol Concentration / W.-K. Kuo, H.-P. Weng, J.-J. Hsu, H. Yu // Applied Sciences. – 2016. – Vol.6, Is.3. – C.67.
- [85] Bearzotti, A. Alcohol vapor sensory properties of nanostructured conjugated polymers / A. Bearzotti, A. MacAgnano, S. Pantalei, E. Zampetti, I. Venditti, I. Fratoddi, M. Vittoria Russo // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol.20, Is.47. – C.474207.
- [86] Gipson, K. Infrared spectroscopic characterization of photoluminescent polymer nanocomposites / K. Gipson, K. Stevens, P. Brown, J. Ballato // Journal of Spectroscopy. – 2015. – Vol.2015, – C.9.
- [87] Venditti, I. Gold nanoparticles in photonic crystals applications: A review / I.

Venditti // *Materials*. – 2017. – Vol.10, Is.2. – C.97.

[88] Hashim, H. Natural rubber-grafted with 30% poly(methylmethacrylate) characterization for application in lithium polymer battery Kuala Lumpur, Malaysia, 2010. – 485–488c.

[89] Lee, G. Bin. Microfabricated plastic chips by hot embossing methods and their applications for DNA separation and detection / G. Bin Lee, S.H. Chen, G.R. Huang, W.C. Sung, Y.H. Lin // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2001. – Vol.75, Is.1–2. – C.142–148.

[90] Xu, L. Increasing the Efficiency of Organic Dye-Sensitized Solar Cells over 10.3% Using Locally Ordered Inverse Opal Nanostructures in the Photoelectrode / L. Xu, C. Aumaitre, Y. Kervella, G. Lapertot, C. Rodríguez-Seco, E. Palomares, R. Demadrille, P. Reiss // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol.28, Is.15. – C.1706291.

[91] Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. / X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu // *Chemical Society reviews*. – 2013. – Vol.42, Is.1. – C.173–201.

[92] Wang, H.-Q. Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications / H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, C.J. Brabec // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol.23, Is.22–23. – C.2675–2680.

[93] Shao, B. Coupling of Ag Nanoparticle with Inverse Opal Photonic Crystals as a Novel Strategy for Upconversion Emission Enhancement of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Nanoparticles / B. Shao, Z. Yang, Y. Wang, J. Li, J. Yang, J. Qiu, Z. Song // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol.7, Is.45. – C.25211–25218.

[94] Bi, D. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21% / D. Bi, C. Yi, J. Luo, J.D. Décoppet, F. Zhang, S.M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel // *Nature Energy*. – 2016. – Vol.1, – C.16142.

[95] Assadi, M.K. Enhancing the efficiency of luminescent solar concentrators (LSCs) / M.K. Assadi, H. Hanaei, N.M. Mohamed, R. Saidur, S. Bakhoda, R. Bashiri, M. Moayedfar // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2016. – Vol.122, –

C.821.

[96] Perween, M. Polymer–graphite composite: A versatile use and throw plastic chip electrode / M. Perween, D.B. Parmar, G.R. Bhadu, D.N. Srivastava // *Analyst*. – 2014. – Vol.139, Is.22. – C.5919–5926.

[97] Sung, J.H. Nanofibrous membranes prepared by multiwalled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites / J.H. Sung, H.S. Kim, H.J. Jin, H.J. Choi, I.J. Chin // *Macromolecules*. – 2004. – Vol.37, Is.26. – C.9899–9902.

[98] Zhang, L. Core-shell nanospheres to achieve ultralow friction polymer nanocomposites with superior mechanical properties / L. Zhang, Y. Ren, S. Peng, D. Guo, S. Wen, J. Luo, G. Xie // *Nanoscale*. – 2019. – Vol.11, Is.17. – C.8237–8246.

[99] Wang, X. Facile surface modification of silica nanoparticles with a combination of noncovalent and covalent methods for composites application / X. Wang, P. Wang, Y. Jiang, Q. Su, J. Zheng // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol.104, Is.19. – C.1–8.

[100] Bettencourt, A. Poly(methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery // *J. Microencapsul.* – 2012. – T. 29. – № 4. – 353–367c.

[101] Venditti, I. Morphologies and functionalities of polymeric nanocarriers as chemical tools for drug delivery: A review / I. Venditti // *Journal of King Saud University - Science*. – 2019. – Vol.31, Is.3. – C.398–411.

[102] Liu, Q. Blue-Emissive Upconversion Nanoparticles for Low-Power-Excited Bioimaging in Vivo / Q. Liu, T. Yang, W. Feng, F. Li // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol.134, Is.11. – C.5390–5397.

[103] Li, X. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges / X. Li, F. Zhang, D. Zhao // *Nano Today*. – 2013. – Vol.8, Is.6. – C.643–676.

[104] Liu, Y. Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications / Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, X. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol.42, Is.16. – C.6924.

[105] Nyk, M. High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Doped Fluoride

Nanophosphors / M. Nyk, R. Kumar, T.Y. Ohulchansky, E.J. Bergey, P.N. Prasad // Nano Letters. – 2008. – Vol.8, Is.11. – C.3834–3838.

[106] Li, J. Low-temperature thermal bonding of PMMA microfluidic chips / J. Li, D. Chen, G. Chen // Analytical Letters. – 2005. – Vol.38, Is.7. – C.1127–1136.

[107] Glushko, O. Extraordinary transmission in metal hole array-photonic crystal hybrid structures / O. Glushko, R. Brunner, R. Meisels, S. Kalchmair, G. Strasser // Optics Express. – 2012. – Vol.20, Is.15. – C.17174.

[108] Nielsen, M.D. Low-loss photonic crystal fibers for transmission systems and their dispersion properties / M.D. Nielsen, C. Jacobsen, N.A. Mortensen, J.R. Folkenberg, H.R. Simonsen // Optics Express. – 2004. – Vol.12, Is.7. – C.1372.

[109] Zeng, L. Demonstration of enhanced absorption in thin film Si solar cells with textured photonic crystal back reflector / L. Zeng, P. Bermel, Y. Yi, B.A. Alamariu, K.A. Broderick, J. Liu, C. Hong, X. Duan, J. Joannopoulos, L.C. Kimerling // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.93, Is.22. – C.221105.

[110] Nishimura, S. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals / S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, Jao van de Lagemaat, A.J. Frank // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol.125, Is.20. – C.6306–6310.

[111] Wang, H. Luminescent photonic crystals with multi-functionality and tunability / H. Wang, X. Gu, R. Hu, J.W.Y. Lam, D. Zhang, B.Z. Tang, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, Y.-P. Li, Y.-G. Ma, H.-B. Sun, D. Zhang, D. Wiersma, G.A. Ozin // Chem. Sci. – 2016. – Vol.7, Is.9. – C.5692–5698.

[112] Zou, D. Model filled polymers. XI. Synthesis of monodisperse crosslinked polymethacrylonitrile beads / D. Zou, J.J. Aklonis, R. Salovey // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – Vol.30, Is.11. – C.2443–2449.

[113] Ruiz-Morales, J.C. Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres / J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, P. Núñez // Journal of Materials Chemistry. – 2006.

- [114] Lou, P.J. PMMA particle-mediated DNA vaccine for cervical cancer / P.J. Lou, W.F. Cheng, Y.C. Chung, C.Y. Cheng, L.H. Chiu, T.H. Young // *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*. – 2008.
- [115] Cuadrado-Collados, C. Well-defined meso/macroporous materials as a host structure for methane hydrate formation: Organic versus carbon xerogels / C. Cuadrado-Collados, J. Farrando-Pérez, M. Martínez-Escandell, L.A. Ramírez-Montoya, J.A. Menéndez, A. Arenillas, M.A. Montes-Morán, J. Silvestre-Albero // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol.402, – C.126276.
- [116] Li, C. Self-assembly of block copolymers towards mesoporous materials for energy storage and conversion systems / C. Li, Q. Li, Y.V. Kaneti, D. Hou, Y. Yamauchi, Y. Mai // *Chemical Society reviews*. – 2020. – Vol.49, Is.14. – C.4681–4736.
- [117] Wellia, D. V. *Mesoporous Materials for Degradation of Textile Dyes* Springer, Cham, 2020. – 255–288c.
- [118] Muramoto, N. Preparation of periodic mesoporous organosilica with large mesopores using silica colloidal crystals as templates / N. Muramoto, T. Sugiyama, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima // *Nanoscale*. – 2020.
- [119] Waterhouse, G.I.N. Achieving Color and Function with Structure: Optical and Catalytic Support Properties of ZrO<sub>2</sub>Inverse Opal Thin Films / G.I.N. Waterhouse, W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse // *ACS Omega*. – 2018. – Vol.3, Is.8. – C.9658–9674.
- [120] Gu, Z.Z. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness / Z.Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato // *Chemistry of Materials*. – 2002.
- [121] Liao, J. Enhancement of the up-conversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> or Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles by photonic crystals / J. Liao, Z. Yang, H. Wu, D. Yan, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Vol.1, Is.40. – C.6541.
- [122] Wang, Y. Effects of Microsphere Size on the Mechanical Properties of Photonic Crystals / Y. Wang, S. Dou, L. Shang, P. Zhang, X. Yan, K. Zhang, J. Zhao, Y. Li // *Crystals*. – 2018. – Vol.8, Is.12. – C.453.
- [123] Lee, C.S. Monolayer Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Inverse Opals as Multifunctional Sensors for Volatile

Organic Compounds / C.S. Lee, Z. Dai, S.Y. Jeong, C.H. Kwak, B.Y. Kim, D.H. Kim, H.W. Jang, J.S. Park, J.H. Lee // *Chemistry - A European Journal*. – 2016. – Vol.22, Is.21. – C.7102–7107.

[124] D'Amato, R. Growth control and long-range self-assembly of poly(methyl methacrylate) nanospheres / R. D'Amato, I. Venditti, M.V. Russo, M. Falconieri // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol.102, Is.5. – C.4493–4499.

[125] Angelis, R. De. From nanospheres to microribbons: Self-assembled Eosin Y doped PMMA nanoparticles as photonic crystals / R. De Angelis, I. Venditti, I. Fratoddi, F. De Matteis, P. Proposito, I. Cacciotti, L. D'Amico, F. Nanni, A. Yadav, M. Casalboni, M. V. Russo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol.414, – C.24–32.

[126] Matsuura, N. Development of highly-ordered, ferroelectric inverse opal films using sol-gel infiltration / N. Matsuura, S. Yang, P. Sun, H.E. Ruda // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2005. – Vol.81, – C.379–384.

[127] Shetty, P.P. Pack Aluminization Assisted Enhancement of Thermo-mechanical Properties in Nickel Inverse Opal Structures / P.P. Shetty, R. Zhang, J.P. Angle, P. V. Braun, J.A. Krogstad // *Chemistry of Materials*. – 2018.

[128] Wang, G. Fabrication of Elastic Macroporous Polymers with Enhanced Oil Absorbability and Antiwaxing Performance / G. Wang, T. Zhao, L. Chen, K. Liu, R. Fang, M. Liu // *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. – 2020. – Vol.36, Is.36. – C.10794–10802.

[129] García Schejtman, S.D. Redefining the chemistry of super-macroporous materials: When dendritic molecules meet polymer cryogels / S.D. García Schejtman, S. Marzini Irranca, C.I. Alvarez Igarzabal, M. Martinelli // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol.11, Is.27. – C.4507–4519.

[130] Son, Y. Calendering-Compatible Macroporous Architecture for Silicon–Graphite Composite toward High-Energy Lithium-Ion Batteries / Y. Son, N. Kim, T. Lee, Y. Lee, J. Ma, S. Chae, J. Sung, H. Cha, Y. Yoo, J. Cho // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol.32, Is.37. – C.2003286.

[131] Zhang, H. Immunotherapeutic silk inverse opal particles for post-surgical tumor

treatment / H. Zhang, Y. Liu, G. Chen, H. Wang, C. Chen, M. Li, P. Lu, Y. Zhao // *Science Bulletin*. – 2020.

[132] Zhang, H. Responsive drug-delivery microcarriers based on the silk fibroin inverse opal scaffolds for controllable drug release / H. Zhang, Y. Liu, C. Chen, W. Cui, C. Zhang, F. Ye, Y. Zhao // *Applied Materials Today*. – 2020.

[133] Dong, S. Beehive-Inspired Macroporous SERS Probe for Cancer Detection through Capturing and Analyzing Exosomes in Plasma / S. Dong, Y. Wang, Z. Liu, W. Zhang, K. Yi, X. Zhang, X. Zhang, C. Jiang, S. Yang, F. Wang, X. Xiao // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol.12, Is.4. – C.5136–5146.

[134] Sun, X. Intelligent drug delivery microparticles with visual stimuli-responsive structural color changes / X. Sun, L. Liu, H. Zou, C. Yao, Z. Yan, B. Ye // *International Journal of Nanomedicine*. – 2020.

[135] Kamitani, K. Fabrication of porous alumina ceramics having cell windows with controlled size by PMMA template method / K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol.45, Is.13. – C.3602–3609.

[136] Otoni, C.G. On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films / C.G. Otoni, M. V. Lorevice, M.R. d. Moura, L.H.C. Mattoso // *Carbohydrate Polymers*. – 2018.

[137] Diken, M.E. Biological properties of PMMA/nHAp and PMMA/3-APT-nHAp nanocomposites / M.E. Diken, S. Doğan, Y. Turhan, M. Doğan // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2018. – Vol.67, Is.13. – C.783–791.

[138] Rangel-Vázquez, N.A. Temperature effect in polyurethane/graphene/PMMA nanocomposites using quantum mechanics and Monte Carlo for design of new materials / под ред. V.K. Thakur, M.K. Thakur, K.G. Raju. Cambridge: Matthew Deans, 2017. – 307–330с.

[139] Alonso Ipiña, A. Thermal oxidative decomposition estimation combining TGA and DSC as optimization targets for PMMA / A. Alonso Ipiña, M. Lázaro Urrutia, D. Lázaro Urrutia, D. Alvear Portilla // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol.1107, Is.3. – C.032011.

- [140] Waterhouse, G.I.N. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization / G.I.N. Waterhouse, M.R. Waterland // *Polyhedron*. – 2007. – Vol.26, Is.2. – C.356–368.
- [141] Kedia, S. Photonic stop band effect in ZnO inverse photonic crystal / S. Kedia, R. Vijaya, A.K. Ray, S. Sinha // *Optical Materials*. – 2011. – Vol.33, Is.3. – C.466–474.
- [142] Zhu, Y. Enhanced rare earth photoluminescence in inverse opal photonic crystals and its application for pH sensing / Y. Zhu, S. Cui, Y. Wang, M. Liu, C. Lu, A. Mishra, W. Xu // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol.27, Is.40. – C.405202.
- [143] Lee, K.T. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries / K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S. Ergang, S.M. Oh, A. Stein // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol.15, Is.4. – C.547–556.
- [144] Al-Daous, M.A. Preparation and catalytic evaluation of macroporous crystalline sulfated zirconium dioxide templated with colloidal crystals / M.A. Al-Daous, A. Stein // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol.15, Is.13. – C.2638–2645.
- [145] Sung, I.K. Tailored macroporous SiCN and SiC structures for high-temperature fuel reforming / I.K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.P. Kim, P.J.A. Kenis // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol.15, Is.8. – C.1336–1342.
- [146] Tsang, M.-Y. Enhanced photocatalytic hydrogen generation using polymorphic macroporous TaON. / M.-Y. Tsang, N.E. Pridmore, L.J. Gillie, Y.-H. Chou, R. Brydson, R.E. Douthwaite // *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*. – 2012. – Vol.24, Is.25. – C.3406–9.
- [147] Schäfer, C.G. Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core–shell architectures / C.G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J.J. Baumberg, M. Gallei // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – Vol.3, Is.10. – C.2204–2214.
- [148] Puzzo, D.P. Electroactive Inverse Opal: A Single Material for All Colors / D.P. Puzzo, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol.48, Is.5. – C.943–947.
- [149] Fenzl, C. Photonic Crystals for Chemical Sensing and Biosensing / C. Fenzl, T.

Hirsch, O.S. Wolfbeis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol.53, Is.13. – C.3318–3335.

[150] Tétreault, N. Silicon Inverse Opal—A Platform for Photonic Bandgap Research / N. Tétreault, H. Míguez, G.A. Ozin // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol.16, Is.16. – C.1471–1476.

[151] Kubo, S. Anisotropic accelerated emission of the chromophores in photonic crystals consisting of a polystyrene opal structure / S. Kubo, A. Fujishima, O. Sato, H. Segawa // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol.113, Is.27. – C.11704–11711.

[152] Agarwal, D.C. Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation / D.C. Agarwal, R.S. Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, S.A. Khan, D.K. Avasthi, J.C. Pivin, M. Kumar, J. Ghatak, P. V. Satyam // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol.99, Is.12. – C.123105.

[153] Tang, W. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process / W. Tang, D.C. Cameron // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol.238, Is.1. – C.83–87.

[154] Nanto, H. Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications / H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, S. Takata // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol.55, Is.4. – C.1029–1034.

[155] Scharrer, M. Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals / M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R.P.H. Chang // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol.88, Is.20. – C.201103.

[156] Scharrer, M. Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition / M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, R.P.H. Chang // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol.86, Is.15. – C.151113.

[157] Yan, H. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition / H. Yan, Y. Yang, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, S. Fu, F. Li // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol.7, Is.11. – C.1117–1121.

[158] Xu-bin, L. Fabrication Techniques of Inverse Opal Structure Photonic Crystal / L. Xu-bin, Z. Yuzhou, L. Jing, H. Qiaoyan, J. Shaoji, C. Zhigang, L. Baojun // *JOURNAL*

OF SYNTHETIC CRYSTALS. – 2004. – Vol.33, Is.6. – C.1022–1030.

[159] Lange, B. Fabrication of Robust High-Quality ORMOCER® Inverse Opals / B. Lange, J. Wagner, R. Zentel // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2006. – Vol.27, Is.20. – C.1746–1751.

[160] Liu, L. TiO<sub>2</sub> inverse-opal electrode fabricated by atomic layer deposition for dye-sensitized solar cell applications / L. Liu, S.K. Karuturi, L.T. Su, A.I.Y. Tok // *Energy and Environmental Science*. – 2011. – Vol.4, Is.1. – C.209–215.

[161] Amrehn, S. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application / S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. – 2015.

[162] Joannopoulos J.D, Pierre R. Villeneuve, S.F. Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature*. – 1997. – T. 386. – 7c.

[163] Skibina, J.S. A chirped photonic-crystal fibre / J.S. Skibina, R. Iliew, J. Bethge, M. Bock, D. Fischer, V.I. Beloglasov, R. Wedell, G. Steinmeyer // *Nature Photonics* 2008 2:11. – 2008. – Vol.2, Is.11. – C.nphoton.2008.203.

[164] Kosaka, H. Photonic crystals for micro lightwave circuits using wavelength-dependent angular beam steering / H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami // [http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click\\_lx.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover\\_test/L-37/831642286/x01/AIP-PT/LakeShore\\_APLArticleDL\\_100417/APL-Materials\\_5-MeasurementPitfalls\\_1640x440.final.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x](http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click_lx.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover_test/L-37/831642286/x01/AIP-PT/LakeShore_APLArticleDL_100417/APL-Materials_5-MeasurementPitfalls_1640x440.final.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x). – 1999.

[165] Zhou, D. Synergistic Upconversion Enhancement Induced by Multiple Physical Effects and an Angle-Dependent Anticounterfeit Application / D. Zhou, D. Liu, W. Xu, X. Chen, Z. Yin, X. Bai, B. Dong, L. Xu, H. Song // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol.29, Is.16. – C.6799–6809.

[166] Xu, W. A novel strategy for improving upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er nanocrystals by coupling with hybrids of silver plasmon nanostructures and

poly(methyl methacrylate) photonic crystals / W. Xu, Y. Zhu, X. Chen, J. Wang, L. Tao, S. Xu, T. Liu, H. Song // *Nano Research*. – 2013. – Vol.6, Is.11. – C.795–807.

[167] Zhou, D. Modulation of upconversion white light emission in PMMA/NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> composite photonic crystals / D. Zhou, P. Zhou, D. Liu, W. Xu, Y. Zhu, S. Xu, Q. Dai, H. Song // *Optics Letters*. – 2014. – Vol.39, Is.15. – C.4619.

[168] Wang, H. Remarkable enhancement of upconversion luminescence on 2-D anodic aluminum oxide photonic crystals / H. Wang, Z. Yin, W. Xu, D. Zhou, S. Cui, X. Chen, H. Cui, H. Song // *Nanoscale*. – 2016. – Vol.8, Is.19. – C.10004–10009.

[169] Wright, P. The effect of occluded hydrogen on the electrical resistance of palladium / P. Wright // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. – 1950. – Vol.63, Is.7. – C.727–739.

[170] Birner, A. Silicon-Based Photonic Crystals / A. Birner, R.B. Wehrspohn, U.M. Gösele, K. Busch // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol.13, Is.6. – C.377–388.

[171] Schonbrun, E. Total internal reflection photonic crystal prism / E. Schonbrun, M. Abashin, J. Blair, Q. Wu, W. Park, Y. Fainman, C.J. Summers // *Optics Express*. – 2007. – Vol.15, Is.13. – C.8065.

[172] 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. – C.565–573.

[173] Knight, J.C. Photonic crystal fibres / J.C. Knight // *Nature*. – 2003. – Vol.424, Is.6950. – C.847–851.

[174] Shambat, G. Ultrafast direct modulation of a single-mode photonic crystal nanocavity light-emitting diode / G. Shambat, B. Ellis, A. Majumdar, J. Petykiewicz, M.A. Mayer, T. Sarmiento, J. Harris, E.E. Haller, J. Vučković // *Nature Communications*. – 2011. – Vol.2, – C.539.

[175] Yu, S.-P. Nanowire photonic crystal waveguides for single-atom trapping and strong light-matter interactions / S.-P. Yu, J.D. Hood, J.A. Muniz, M.J. Martin, R. Norte, C.-L. Hung, S.M. Meenehan, J.D. Cohen, O. Painter, H.J. Kimble // *Applied Physics*

Letters. – 2014. – Vol.104, Is.11. – C.111103.

[176] Pleasants, S. Photonic-crystal waveguides: Trapping single atoms / S. Pleasants // Nature Photonics. – 2014. – Vol.8, Is.6. – C.427–427.

[177] Otter, W.J. 100GHz ultra-high Q-factor photonic crystal resonators / W.J. Otter, S.M. Hanham, N.M. Ridler, G. Marino, N. Klein, S. Lucyszyn // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Vol.217, – C.151–159.

[178] Zhang, Y. Photonic crystal nanobeam lasers / Y. Zhang, M. Khan, Y. Huang, J. Ryou, P. Deotare, R. Dupuis, M. Lončar // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol.97, Is.5. – C.051104.

[179] Zhang, Y. Preferential self-assembly behavior of polydisperse silica particles under negative pressure / Y. Zhang, M. Quan, W. Zhao, Z. Yang, D. Wang, H. Cao, W. He // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol.529, – C.832–839.

[180] Stein, A. Sphere templating methods for periodic porous solids / A. Stein // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – Vol.44–45, – C.227–239.

[181] Rick C. Schrodén. Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals / Rick C. Schrodén, Mohammed Al-Daous, A. Christopher F. Blanford, A. Stein\* // Chemistry of Materials. – 2002. – Vol.14, Is.8. – C.3305–0015.

[182] Stein, A. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: Materials for photonics and beyond / A. Stein, R.C. Schrodén // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2001. – Vol.5, – C.553–564.

[183] Ginter, J. Tuning of the photocatalytic activity of thin titanium dioxide coatings by highly ordered structure and silver nanoparticles / J. Ginter, A. Kisielewska, K. Spilarewicz-Stanek, M. Cichomski, D. Batory, I. Piwoński // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016.

[184] Суйковская, Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская / под ред. отв. ред. Е.А. Подгорная. – «Химия», Л., 1971.– 200с.

[185] Yang, C. Superparamagnetic poly(methyl methacrylate) beads for nattokinase purification from fermentation broth / C. Yang, J. Xing, Y. Guan, H. Liu // Applied

Microbiology and Biotechnology. – 2006. – Vol.72, Is.3. – C.616–622.

[186] Shabanova, O.V. Research of conditions of synthesis of nanoscale monodisperse spherical particles of poly-methylmethacrylate / O.V. Shabanova, A.V. Shabanov, I.V. Nemtsev // Siberian Journal of Science and Technolog. – 2011. – Vol.4, Is.37. – C.201–205.

[187] Poon, W.C.K. On measuring colloidal volume fractions / W.C.K. Poon, E.R. Weeks, C.P. Royall // Soft Matter. – 2012. – Vol.8, – C.21–30.

[188] Antonopoulou, E. Numerical and experimental analysis of the sedimentation of spherical colloidal suspensions under centrifugal force / E. Antonopoulou, C.F. Rohmann-Shaw, T.C. Sykes, O.J. Cayre, T.N. Hunter, P.K. Jimack // Physics of Fluids. – 2018. – Vol.30, Is.3. – C.030702.

[189] Blanchette, F. Particle concentration evolution and sedimentation-induced instabilities in a stably stratified environment / F. Blanchette, J.W.M. Bush // Physics of Fluids. – 2005. – Vol.17, Is.7. – C.1–11.

[190] 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. – C.633–639.

[191] 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, – C.37–44.

[192] 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. Y. Zyryanov – Samara, 2020.– 608–614c.

[193] Yamasaki, T. Fabrication and optical properties of two-dimensional ordered arrays of silica microspheres / T. Yamasaki, T. Tsutsui // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. – 1999. – Vol.38, Is.10. – C.5916–5921.

[194] Lova, P. Core-shell silica-rhodamine B nanosphere for synthetic opals: From

fluorescence spectral redistribution to sensing / P. Lova, S. Congiu, K. Sparnacci, A. Angelini, L. Boarino, M. Laus, F. Di Stasio, D. Comoretto // RSC Advances. – 2020. – Vol.10, Is.25. – C.14958–14964.

[195] Lee, W. Nanoparticle-mediated epitaxial assembly of colloidal crystals on patterned substrates / W. Lee, A. Chan, M.A. Bevan, J.A. Lewis, P. V. Braun // Langmuir. – 2004. – Vol.20, Is.13. – C.5262–5270.

[196] Blaaderen, A. Van. Template-directed colloidal crystallization / A. Van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius // Nature. – 1997. – Vol.385, Is.6614. – C.321–323.

[197] Nozawa, J. Growth and One-Dimensional Heteroepitaxy of Binary Colloidal Crystals / J. Nozawa, S. Uda, A. Toyotama, J. Yamanaka, H. Niinomi, J. Okada // Crystal Growth and Design. – 2020. – Vol.20, Is.5. – C.3247–3256.

[198] Yoo, J.-H. Facile fabrication of a superhydrophobic cage by laser direct writing for site-specific colloidal self-assembled photonic crystal / J.-H. Yoo, H.-J. Kwon, D. Paeng, J. Yeo, S. Elhadj, C.P. Grigoropoulos // Nanotechnology. – 2016. – Vol.27, Is.14. – C.145604.

[199] Woodcock, L. V. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures / L. V. Woodcock // Nature. – 1997. – Vol.385, Is.6612. – C.141–143.

[200] Bolhuis, P.G. Entropy difference between crystal phases / P.G. Bolhuis, D. Frenkel, S.C. Mau, D.A. Huse, L. V. Woodcock // Nature. – 1997. – Vol.388, Is.6639. – C.235–236.

[201] Bellamy, L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules / L. J. Bellamy / под ред. I. John Willey & Sons. – New York: Springer Netherlands, 1975. Вып. 2nd ed. – 425с.

[202] Nakanishi, K. Infrared absorption spectroscopy, practical. / K. Nakanishi // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1963. – Vol.52, Is.7. – C.716.

[203] Tripathi, S.N. Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization / S.N. Tripathi, P. Saini, D. Gupta, V. Choudhary // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol.48, Is.18. – C.6223–6232.

- [204] Sharma, J. Biocompatible electrospun tactic poly(methyl methacrylate) blend fibers / J. Sharma, X. Zhang, T. Sarker, X. Yan, L. Washburn, H. Qu, Z. Guo, A. Kucknoor, S. Wei // *Polymer*. – 2014. – Vol.55, Is.15. – C.3261–3269.
- [205] Krevelen, D.W. van. Properties of Polymers, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions / D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis – Elsevier Science, 2009.– 1030c.
- [206] Fox, T.G. Crystalline polymers of methyl methacrylate / T.G. Fox, B.S. Garrett, W.E. Goode, S. Gratch, J.F. Kincaid, A. Spell, J.D. Stroupe // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – Vol.80, Is.7. – C.1768–1769.
- [207] Jha, K.C. Molecular structure of poly(methyl methacrylate) surface II: Effect of stereoregularity examined through all-atom molecular dynamics / K.C. Jha, H. Zhu, A. Dhinojwala, M. Tsiges // *Langmuir*. – 2014. – Vol.30, Is.43. – C.12775–12785.
- [208] Demir, M.M. PMMA/zinc oxide nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization / M.M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2006. – Vol.27, Is.10. – C.763–770.
- [209] Tzounis, P.N. Tacticity Effect on the Conformational Properties of Polypropylene and Poly(ethylene-propylene) Copolymers / P.N. Tzounis, D. V. Argyropoulou, S.D. Anogiannakis, D.N. Theodorou // *Macromolecules*. – 2018. – Vol.51, Is.17. – C.6878–6891.
- [210] Havriliak, S. The infra-red absorption characteristics of syndiotactic poly(methyl methacrylate) from 1050 cm<sup>-1</sup> to 1300 cm<sup>-1</sup> / S. Havriliak, N. Roman // *Polymer*. – 1966. – Vol.7, Is.8. – C.387–400.
- [211] Duan, G. Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template / G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang // *Nanoscale Research Letters*. – 2008. – Vol.3, Is.3. – C.118–122.
- [212] Немцев, И.В. Методы определения параметров кристаллической решётки опалоподобных структур / И. В. Немцев, И. А. Тамбасов, А. А. Иваненко, О. В. Шабанова, В. Я. Зырянов – Новосибирск, 2020.– С.113–114.
- [213] Немцев, И.В. Синтез опалов из частиц полиметилметакрилата в

дисперсионных средах с различной вязкостью / И. В. Немцев, О. В. Шабанова – Красноярск, 2020.– С.173–174.

[214] Канюков, В.Н. Методы исследования в биологии и медицине / В. Н. Канюков, А. А. Стадников, А. Д. Трубина, О. М. Стрекаловская – Оренбург: ОГУ, 2013.– 192с.

[215] Zhang, Z. In Situ Observation of Ice Formation from Water Vapor by Environmental SEM / Z. Zhang, L. Fei, Z. Rao, D. Liu, C.W. Leung, Y. Wang // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – Vol.18, Is.11. – С.6602–6608.

[216] Nemtsev, I.V. Electron microscopy investigation of polymethylmethacrylate spherical particles & artificial opals based on it / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, A.V. Shabanov // *Siberian Journal of Science and Technology*. – 2012. – Vol.1, Is.41. – С.126–129.

[217] O'Driscoll, K. Chain-length dependence of the glass transition temperature / K. O'Driscoll, R.A. Sanayei // *Macromolecules*. – 1991. – Vol.24, Is.15. – С.4479–4480.

[218] Ogden, S. Review on miniaturized paraffin phase change actuators, valves, and pumps / S. Ogden, L. Klintberg, G. Thornell, K. Hjort, R. Bodén // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2014. – Vol.17, Is.1. – С.53–71.

[219] Marsh, D. Structural and thermodynamic determinants of chain-melting transition temperatures for phospholipid and glycolipids membranes / D. Marsh // *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*. – 2010. – Vol.1798, Is.1. – С.40–51.

[220] Chang, L. Tacticity effects on glass transition and phase behavior in binary blends of poly(methyl methacrylate)s of three different configurations / L. Chang, E.M. Woo // *Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol.1, Is.2. – С.198–202.

[221] Liao, K.H. Influence of functionalized graphene sheets on modulus and glass transition of PMMA / K.H. Liao, S. Kobayashi, H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko // *Macromolecules*. – 2014. – Vol.47, Is.21. – С.7674–7676.

[222] 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,

– C.738–750.

[223] 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. – C.178–185.

[224] Shim, S.E. Preparation of ultra fine poly(methyl methacrylate) microspheres in methanol-enriched aqueous medium / S.E. Shim, E. Al., K. Kim, S. Oh, S. Choe, E. Al., et al. // Macromolecular Research. – 2004. – Vol.12, Is.2. – C.240–245.

[225] Liu, B. Initiator systems effect on particle coagulation and particle size distribution in one-step emulsion polymerization of styrene / B. Liu, Y. Wang, M. Zhang, H. Zhang // Polymers. – 2016. – Vol.8, Is.2. – C.55.

[226] Centeno, G. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends / G. Centeno, G. Sánchez-Reyna, J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, N. Cardona // Fuel. – 2011. – Vol.90, Is.12. – C.3561–3570.

[227] Hoang, M. Tuning of viscosity and density of non-Newtonian fluids through mixing process using multimodal sensors, sensor fusion and models / M. Hoang – Porsgrunn, Norway, 2016. – 156c.

[228] Shabanov, A. V. Synthesis of monodisperse submicron spherical poly(methylmethacrylate) particles and the molecular dynamics simulation / A. V. Shabanov, O. V. Shabanova, M.A. Korshunov // Colloid Journal. – 2014. – Vol.76, Is.1. – C.113–119.

[229] Barrett, K.E.J. Dispersion Polymerization in Organic Media New York: Wiley-Blackwell, 1974. – 322c.

[230] Fitch, R.M. Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory, 1971. – 73–102c.

[231] Tasker, A.L. The effect of surfactant chain length on the morphology of poly(methyl methacrylate) microcapsules for fragrance oil encapsulation / A.L. Tasker, J.P. Hitchcock, L. He, E.A. Baxter, S. Biggs, O.J. Cayre // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol.484, – C.10–16.

- [232] Aubry, J. Nanoprecipitation of polymethylmethacrylate by solvent shifting: 1. Boundaries / J. Aubry, F. Ganachaud, J.P.C. Addad, B. Cabane // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25, Is.4. – С.1970–1979.
- [233] 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. – С.12024.
- [234] Nair, R. V. Observation of higher-order diffraction features in self-assembled photonic crystals / R. V. Nair, R. Vijaya // *Physical Review A*. – 2007. – Vol.76, Is.5. – С.053805.
- [235] Немцев, И.В. Опалоподобные структуры на основе субмикросфер полиметилметакрилата / И.В. Немцев, О.В. Шабанова, И.А. Тамбасов, А.А. Иваненко, В.Я. Зырянов // *Ученые записки Физического факультета МГУ*. – 2020. – Vol.5, – С.2050101.
- [236] Zhao, Q. Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing / Q. Zhao, C.E. Finlayson, D.R.E. Snoswell, A. Haines, C. Schäfer, P. Spahn, G.P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P.A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J.J. Baumberg // *Nature Communications*. – 2016. – Vol.7, – С.11661.
- [237] Visschers, M.; Lavèn, Jozua; German, A.L. Current understanding of the deformation of latex particles during film formation / A.L. Visschers, M.; Lavèn, Jozua; German // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol.30, Is.1–2. – С.39–49.
- [238] Немцев, И.В. Методы определения параметров кристаллической решетки опалоподобных структур / И.В. Немцев, О.В. Шабанова, И.А. Тамбасов, А.А. Иваненко, А.В. Черепакхин, Н.П. Шестаков, В.Я. Зырянов // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Vol.62, Is.4. – С.684 – 693.