

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧЕРЕЖДЕНИЕ «ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ
ФИЗИКИ им. Б. П. КОНСТАНТИНОВА»

На правах рукописи

Чумакова Александра Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ
ОПАЛОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ
ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Григорьев С. В.

Санкт-Петербург 2014

Оглавление

Введение		6
1 Коллоидные кристаллы и методы исследования их структуры		15
1.1 Коллоидные кристаллы как искусственные опалоподобные структуры		16
1.2 Получение коллоидных кристаллов и инвертированных кристаллов на их основе		19
1.2.1 Электрохимическое осаждение		22
1.3 Методы исследования структуры коллоидных кристаллов в прямом и обратном пространстве		23
1.3.1 Исследование структуры коллоидных кристаллов в прямом пространстве		23
1.3.2 Исследование структуры коллоидных кристаллов в обратном пространстве		26
1.4 Применение коллоидных кристаллов		28
2 Теория Вильсона. Особенности дифракции на слоистых структурах		30
2.1 Основные понятия и законы рентгеновской дифракции		30
2.2 Структурный фактор		34

2.2.1	Структурный фактор единичного слоя	34
2.2.2	Межслоевой структурный фактор	37
2.2.3	Структурный фактор брэгговских стержней	42
2.2.4	Структурный фактор брэгговских стержней для бес- конечного числа слоёв	45
2.2.5	Структурный фактор брэгговских стержней для ко- нечного числа слоёв	49
2.2.6	Структурный фактор брэгговских отражений	53
2.3	Интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на сло- истых структурах	54
3	Образцы и экспериментальные методы исследования	60
3.1	Обоснование выбора объектов и методов исследования	61
3.2	Синтез образцов	61
3.3	Методы исследования	63
3.3.1	Методы исследования структуры коллоидных кри- сталлов в прямом пространстве	63
3.3.2	Малоугловая дифракция синхротронного излучения с микрорадианным разрешением	65
3.3.3	Широкоугольная (порошковая) дифракция синхро- тронного излучения	67
4	Исследование структуры опалоподобных кристаллов и ин- вертированных опалов	70
4.1	Влияние типа подложки на структуру	70
4.1.1	Исследование структуры в прямом пространстве	71

4.1.2	Исследование структуры в обратном пространстве . . .	72
4.1.3	Количественная аттестация структуры и качества кристалла	75
4.1.4	Выводы	79
4.2	Влияние электростатических сил на рост кристалла и структуру	80
4.2.1	Исследование структуры в прямом пространстве . . .	81
4.2.2	Исследование структуры в обратном пространстве . .	83
4.2.3	Количественная аттестация структуры и качества кристалла	85
4.2.4	Выводы	90
4.3	Структура инвертированных опалоподобных кристаллов. Слоистая структура темплата	91
4.3.1	Исследование структуры в обратном пространстве . .	92
4.3.2	Аттестация инвертированных опалов. Применение модифицированной теории Вильсона для конечного числа слоев	93
4.3.3	Слоистая структура исходной матрицы	98
4.4	Сравнение структуры природных и искусственных опалов .	100
4.4.1	Малоугловая дифракция на искусственных и природных опалах	102
4.4.2	Трехмерная визуализация обратного пространства искусственного и природного опалов. Профили распределения интенсивности вдоль диффузионных стержней	102

4.4.3	Результаты применения модели Вильсона для бесконечного числа слоев	104
4.4.4	Выводы	106
5	Рентгенофазовый анализ инвертированных опалоподобных кристаллов	107
5.1	Атомная структура материала-заполнителя инвертированных опалоподобных кристаллов	107
5.1.1	Атомная структура инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля	109
5.1.2	Атомная структура инвертированных опалоподобных кристаллов на основе кобальта	112
5.1.3	Выводы	114
	Основные результаты и выводы	116
	Литература	122

Введение

Актуальность темы. Разработка и получение наноматериалов и нанокompозитов с заданными физико-химическими свойствами являются важной проблемой современного материаловедения. Динамичное развитие новых технологий в области материаловедения и методов исследования в области физики конденсированного состояния ставит интересные задачи перед исследователями и открывает новые горизонты познания. Мир нанообъектов становится все более доступным для изучения физических свойств, их понимания и применения в конкретных устройствах. Основой технологии являются знания о составе и структуре исследуемого объекта, которые в дальнейшем играют решающую роль в понимании его макроскопических свойств. Способность управлять физическими свойствами с высокой точностью на микро- и наномасштабах приводит к повышению эффективности высокотехнологичных устройств и технологий. Коллоидные кристаллы с опалоподобной структурой являются одним из классов материалов, физические свойства которых могут применяться во многих областях человеческой жизнедеятельности.

Коллоидные пленки, формируемые из суспензии коллоидных частиц, методом вертикального осаждения образуют кристаллические плотноупакованные структуры – так называемые опалоподобные структуры. Название было унаследовано от природных опалов, обладающих, как и их синтетические аналоги, оптическим эффектом – иризацией («игрой света»),

проявляющейся в виде радужного цветового сияния при ярком освещении на ровном сколе минералов, особенно после их полировки. В научной литературе можно встретить и другое определение этих структур – фотонные кристаллы. Это материалы с пространственно-периодической структурой, коэффициент преломления света в которых варьируется в масштабах длин волн света видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Главной особенностью фотонных кристаллов является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний фотонных запрещенных зон (ФЗЗ), благодаря чему фотонные кристаллы часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников, а значит – как основа принципиально новых устройств оптической передачи и обработки информации [1]. Методами инвертирования опалоподобных структур может быть получен новый класс материалов на основе металлов, полупроводников, диэлектриков [2]; такие материалы интересны благодаря взаимосвязи оптических, транспортных, электрических и магнитных свойств.

Свойства физического тела часто обусловлены его кристаллическим строением, т. е. взаимным расположением в трехмерном пространстве единичных элементов (в данном случае сферических частиц или пустот). Дефекты, формируемые в процессе роста кристалла и его инвертирования, влияют на физические свойства, улучшая или ухудшая их в зависимости от того, какие цели преследуются. Контроль качества кристаллов должен осуществляться на всех стадиях синтеза, но полностью оценить «совершенство» кристалла можно только по завершении синтеза.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических исследований, четких алгоритмов определения параметров упорядочения

трехмерной структуры опалоподобных кристаллов не приводится. В большинстве работ заключение о типе кристаллической структуры дается на основании данных сканирующей электронной микроскопии в локальной области на поверхности кристалла или его скола. Однако оптические эффекты связаны не столько с распространением волн на поверхности кристалла, сколько с распространением их внутри кристаллической структуры, поэтому необходимо исследовать внутреннюю структуру образца, используя методы рентгеновской дифракции.

Таким образом, целью настоящей диссертационной работы является изучение структуры опалоподобных кристаллов (прямых и инвертированных) методами малоугловой дифракции синхротронного излучения.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие основные задачи:

1. Апробировать способ аттестации структуры коллоидных пленок опалоподобных кристаллов, получаемых осаждением субмикронных монодисперсных сферических частиц на проводящих подложках, методом малоугловой дифракции синхротронного излучения. Предложить модель для описания дифракционных данных.
2. Провести исследование структуры опалоподобных кристаллов на основе монодисперсных полистирольных сферических частиц диаметром 450–550 нм методом малоугловой дифракции синхротронного излучения.
3. Исследовать влияние типа подложки и электростатического потенциала, прикладываемого к ней во время роста пленки, на структуру

кристаллов.

4. Провести исследование структуры инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта. Определить кристаллическую структуру материала-заполнителя. Установить взаимосвязь между субструктурой инвертированного опала и атомной структурой материала-заполнителя.
5. Исследовать и сравнить структуры природного и искусственного опалов.

В качестве объектов исследования были выбраны

- искусственные опалоподобные кристаллы на основе полистирола, полиметилметакрилата;
- инвертированные опалоподобные кристаллы на основе никеля и кобальта.

Научная новизна. Представленные в данной работе основные результаты экспериментальных исследований опалоподобных прямых и инвертированных кристаллов были получены впервые и заключаются в следующем:

1. С помощью малоугловой дифракции синхротронного излучения проведено исследование структуры опалоподобных кристаллов. Показано, что сферические частицы образуют упорядоченную структуру, стремящуюся к гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре. Разработанный способ аттестации опалоподобных кристаллов коли-

чественно описывает степень несовершенства структуры на основе численного расчета по модели Вильсона.

2. Исследована послойная укладка гексагональных слоев сфер, образующих опалоподобный кристалл. Показано, что первые слои (менее пяти) опалоподобной кристаллической пленки образуют случайную гексагональную плотноупакованную (СГПУ) последовательность, а при увеличении числа слоев формируется структура состоящая преимущественно из ГЦК мотива.
3. Методом малоугловой дифракции синхротронного излучения проведено исследование структуры природных опалов. По сравнению с искусственно созданными опалоподобными кристаллами природный опал сформирован частично деформированными сферическими частицами. В природном опале присутствуют сдвиговые деформации.
4. Методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения определена атомная структура никеля и кобальта инвертированных опалоподобных образцов и обнаружена текстура атомной кристаллической упаковки. Найдена взаимосвязь между атомной структурой материала-заполнителя и структурой опала.

Научная и практическая ценность. Разработанная методика аттестации субмикронной структуры методами малоугловой рентгеновской дифракции может широко применяться для определения и оценки несовершенства подобных структуры. Преимуществом такого подхода является его простота интерпретации и информативность. Кроме того, полученную информацию о формируемой структуре можно использовать для разработки

новых технологий получения и определения оптимальных условий синтеза для массового производства.

Исследованные пленочные образцы опалоподобных коллоидных кристаллов и инвертированные структуры на их основе могут быть использованы в качестве активных элементов при создании оптических и магнито-оптических устройств нового поколения, волноводов, солнечных батарей и т. д.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в учебном процессе в качестве частей лекционных курсов и/или практических работ, в частности, по изучению субмикронных структур малоугловыми дифракционными методами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Пленки опалоподобных кристаллов на основе сферических частиц диаметром 520 ± 10 нм и 450 ± 10 нм, полученные методом вертикального осаждения, имеют случайную гексагональную плотнейшую упаковку с тенденцией к образованию гранцентрированной кубической структуры, период которой составляет 750 ± 20 нм и 640 ± 15 нм соответственно.
2. Метод малоугловой дифракции синхротронного излучения с применением бериллиевых линз улучшает разрешение установки от 10^{-2} до 6×10^{-4} нм $^{-1}$ и обеспечивает измерение структурных свойств пленок опалоподобных кристаллов и коллоидных кристаллов с субмикронной и микронной периодичностью. Трехмерная визуализация обратного пространства показывает наличие диффузионных брэгговских

стержней в направлении перпендикулярном плоскости подложки, демонстрируя направление послойной укладки и степень упорядочения.

3. Степень упорядочения опалоподобных кристаллических пленок зависит от типа подложки. На подложках с тонким полупроводниковым слоем индий-оловянного оксида формируется слоистая случайная гексагональная плотноупакованная структура, а на подложках слюды с тонким металлическим слоем золота формируется слоистая структура, состоящая с вероятностью 75 % из мотива ГЦК .
4. В процессе формирования опалоподобной пленки методом вертикального осаждения, первые плотноупакованные гексагональные слои, осаждаемые на подложку образуют СГПУ последовательность, но при дальнейшем увеличении числа слоев (более 20) структура стремится к формированию ГЦК упаковки.
5. Структура кристаллической пленки модифицируется изменением величины и знака электростатического потенциала, прикладываемого к подложке при вертикальном осаждении. На подложке с отрицательным потенциалом формируются опалоподобные структуры с высокой вероятностью образования ГЦК мотива $\sim 0,8$. С увеличением напряжения толщина синтезируемой пленки уменьшается, в предельном случае образуя плотноупакованный гексагональный монослой сферических частиц. На подложке с положительным знаком потенциала формируются разупорядоченные массивы сферических частиц. С увеличением напряжения толщина синтезируемой пленки возрастает, размер структурного домена уменьшается, возрастает мозаичность

пленки.

6. Природный опал сформирован частично деформированными сферами диаметром ~ 500 нм, форма которых сказывается на распределении интенсивности вдоль диффузных стержней. В процессе формирования природного опала имеют место сдвиговые деформации, которые не наблюдаются при синтезе пленки искусственного опала методом вертикального осаждения.

Апробация работы. Результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XLII–XLVII Зимних школах ПИЯФ «Физика конденсированного состояния» (Санкт-Петербург, 2008–2013 гг.); XX, XXII Совецаниях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, РНИКС (Гатчина, 13–19 октября 2008 г., 15–19 октября 2012 г.); Конференции по рассеянию поляризованных нейтронов и рентгеновского излучения для исследования вещества, PNSXM-2009 (Бонн, Германия, 1–5 августа 2009 г.); Международной конференции по малоугловому рассеянию, SAS (Оксфорд, Великобритания, 13–18 сентября 2009 г., Сидней, Австралия, 18–23 ноября 2012 г.); Национальной конференции «Рентгеновское синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, Био-, Инфо- и Когнитивные технологии», РСНЭ – НБИК (Москва, 16–21 ноября 2009 г., 14–18 ноября 2011 г.); Научном совещании по опалоподобным структурам (Санкт-Петербург, 12–14 мая 2010 г.); Ежегодной международной конференции Days of Diffraction (Санкт-Петербург, 30 мая – 3 июня 2011 г.); Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные

структуры» (Санкт-Петербург, 23–25 мая 2012 г.); XIX Национальной конференции по использованию синхротронного излучения «СИ-2012», Всероссийской молодежной конференции «Использование синхротронного излучения» (Новосибирск, 25–28 июня 2012 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 11 работах в российских и зарубежных изданиях, из них 10 работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и в 31-м тезисе докладов международных и национальных научных конференций и школ.

Вклад автора в разработку проблемы. В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, проведенных автором в период с 2007 по 2013 г. Работа выполнена на базе ФГБУ ПИЯФ НИЦ КИ. Экспериментальный материал был получен на установках Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Франция) при участии Н. А. Григорьевой, А. В. Петухова, Д. Белова, W. G. Bouwman, К. С. Напольского и А. А. Елисеева. При этом автор непосредственно принимал участие в подготовке и проведении экспериментов, а также самостоятельно обрабатывал и анализировал экспериментальные данные, подготавливал статьи к печати.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00634а) и Федерального агентства по науке и инновациям (государственные контракты № 02.513.11.3318 и 02.513.11.3120).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 129 наименований. Работа изложена на 139 страницах, содержит 43 рисунка и 3 таблицы.

1. Коллоидные кристаллы и методы исследования их структуры

Коллоиды - это дисперсная система, представляющая собой субстанцию, состоящую из малых частиц или капель, в диапазоне размеров от нескольких нанометров до нескольких микрометров, которые диспергированы в другую среду. Типичными примерами коллоидных систем являются молоко (капельки жира диспергированы в воде), смог (частицы сажи в воздухе) или пенопласт (воздушные пузырьки в твердой полимерной матрице). Коллоидные растворы разнообразны и классифицируются по типу материала частицы, ее формы и взаимодействию с растворителем. Коллоиды широко распространены в технологических процессах от производства продуктов питания, изготовления красителей до флотации руд [3].

Коллоидные кристаллы - это материалы с трехмерным упорядочением коллоидных частиц. В идеальном случае они состоят из частиц, которые расположены в узлах кристаллической решетки, т.е. материалы имеют периодическую структуру во всех трех измерениях и две точки, перемещенные в материале на вектор примитивной трансляции из любой другой начальной точки, будут совпадать. Для формирования таких высоко упорядоченных структур, коллоидные частицы должны быть моодисперсными относительно формы и размера, а также взаимодействий [4].

Исследуемые коллоидные плёнки представляют собой опалоподоб-

ные структуры многослойных упаковок монодисперсных сферических частиц, которые также называют коллоидными кристаллами. Основной целью представленной работы является определение параметров плёнок опалоподобных кристаллов с помощью дифракционных методов синхротронного излучения.

1.1. Коллоидные кристаллы как искусственные опалоподобные структуры

Интерес, наблюдаемый со стороны исследователей, к коллоидным кристаллам может быть обусловлен с одной стороны тем, что коллоидные кристаллы интенсивно изучаются как модель атомной системы. С другой стороны, коллоидные кристаллы имеют различные области технологических применений, и наиболее интенсивно развивается направление, связанное с их использованием в качестве фотонных материалов.

Рассматривая коллоидные кристаллы как модель атомных кристаллов, исследователи имеют возможность воспроизводить с помощью коллоидной суспензии фазовое состояние атомных и молекулярных систем. В отличие от своих молекулярных аналогов, коллоиды обладают рядом преимуществ, таких как экспериментально доступные временные промежутки и размеры частиц, температуры реакций и т.д., поэтому они являются идеальной модельной системой для количественной оценки динамики образования кристаллических зародышей, роста кристаллов и их плавления. Кроме того, контроль над взаимодействием частиц позволяет изучать кинетику переходов между различными фазами. Коллоидные суспензии были тщательно изучены в контексте понимания процессов кристаллизации [5,6].

Фотонные кристаллы (ФК), созданные на основе коллоидов, являются пространственно-периодическими упорядоченными структурами, диэлектрическая проницаемость которых модулируется с периодом, сравнимым с длиной волны света. ФК обладают оптической запрещенной зоной, возникающей в следствии брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости [7]. В зависимости от изменения коэффициента преломления, который является пространственно периодическим в одном, двух или трех измерениях, ФК разделяют на одномерные, двухмерные и трехмерные.

Периодическое изменение показателя преломления создает специфическое взаимодействие рассеянных волн, в результате наблюдается радужная игра света при освещении его источником белого света. В природе также можно встретить фотонные материалы, например, опалы [8] или радужные крылья определенных видов бабочек [9, 10] и жуков [11]. Вследствие этого, в частном случае ФК называют еще искусственными опалоподобными структурами.

В настоящее время существует большое число методов получения трехмерных фотонных кристаллов [12–19]. Условно их разделяют на два класса, это так называемые методы «сверху – вниз» и методы «снизу – вверх». К первому типу относятся технологии заимствованные из полупроводниковой промышленности: травление [13, 14], литография [12, 14, 15], голография [16, 20–22]. Ко второму типу относят методы, основанные на самосборке коллоидных частиц [4, 17] – процессе самоорганизации частиц или молекул при определенных условиях в упорядоченные массивы под действием внутренних сил системы.

Основными преимуществами первой группы методов являются высокая воспроизводимость и достаточно высокое качество формируемой структуры (малое количество дефектов). Недостатками же являются ограничения на период получаемой структуры и размеры образца, поэтому широкое распространение получили методы второй группы.

В результате большинства методов самосборки формируются плотноупакованные коллоидные кристаллы, т. е. гранецентрированные кубические (ГЦК), гексагонально плотноупакованные (ГПУ) или случайные плотноупакованные массивы частиц. Возможность использования частиц различных размеров, форм, химического состава, а также мотива упаковки приводит к многообразию формируемых структур. Простота технологии и низкая коммерческая себестоимость делают их доступными для широкого применения. Однако существенным недостатком является большое количество структурных дефектов, которые могут сказываться на оптических свойствах кристалла.

Детальные описания технологических подходов для получения фотонных материалов можно найти в обзорах [23, 24]. Основными условиями для формирования высокоупорядоченных массивов частиц являются хорошо контролируемый размер и свойства поверхности коллоидных сфер [4]. Монодисперсные сферы с индексом полидисперсности $\leq 3\%$, могут быть получены эмульсионной полимеризацией при использовании полистирола $((-C_8H_8-)_n)$ [25], полиметилметакрилата $((-CH_2-C(CH_3)-)_nCOOCH_3)$ [26], а также контролируемым осаждением в случае неорганических оксидов, например диоксида кремния (SiO_2) [27, 28], или приобретены коммерчески. Варьирование параметров синтеза коллоидных частиц позволяет

контролируемо изменять диаметр сфер от 50 нм до 1,5 мкм.

1.2. Получение коллоидных кристаллов и инвертированных кристаллов на их основе

Наиболее простым методом самосборки является естественная седиментация, осаждение частиц дисперсной фазы в жидкости или газе на подложку или дно сосуда под действием гравитационного поля или центробежных сил. Увеличение концентрации частиц около дна приводит к образованию плотноупакованных слоев, которые расположены параллельно подложке, т. е. к образованию преимущественно ГЦК структуры с направлением [111], перпендикулярным к подложке [29]. Число дефектов упаковки гексагональных плоскостей, определяется скоростью роста кристалла [29]. Осаждение на подложку с определенным узором, позволяет задавать направление кристаллического роста, т. е. ориентацию кристалла и снижает риск образования поликристаллической структуры [30,31]. Однако поверхность кристаллов, полученных седиментацией всегда неоднородна.

Второе место по распространенности занимает конвективная самосборка. Существуют различные варианты этого метода, общей особенностью которого является, движение мениска коллоидной суспензии по гидрофильной поверхности. Процесс сборки рассматривается как двухстадийный процесс [32, 33]. На первом этапе сборка коллоидных частиц происходит под действием капиллярных сил [34, 35] в тонком слое при высыхании на краю мениска. Мениски между частицами облегчают испарение воды, и растворитель начинает течь в направлении частичной сборки. Этот конвективный поток тащит последующие частицы к трехфазной точке (воз-

дух – жидкость – твердое тело). На втором этапе коллоидные частицы упорядочиваются под действием не только капиллярных сил, но и давления потока. Такое описание механизма роста характерно для образования монослоя. Схематическая иллюстрация процесса образования кристалла приведена на рис. 1.1(а). В случае образования трехмерных коллоидных кристаллов детального описания механизма формирования структуры не существует [36]. При перемещении подложки, однородный слой, возможно, получить, если скорость роста равна скорости движения подложки. Уравнение, описывающее самосборку коллоидного кристалла, было предложено в работах [37, 38]:

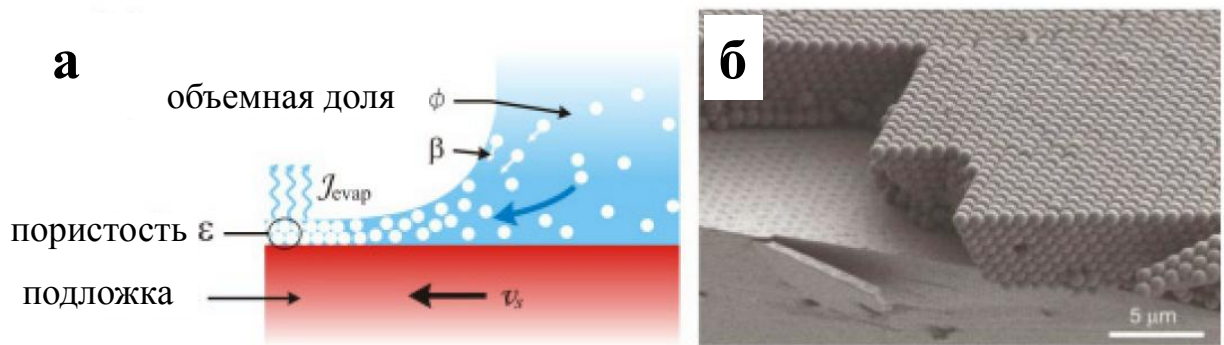


Рис. 1.1. (а) Схема конвективной самосборки. (б) СЭМ изображение поперечного среза коллоидного кристалла, состоящего из кремниевых микросфер диаметром 855 нм, полученного методом вертикального осаждения [19].

$$v_{g,s} = \frac{\beta J_{evap} \phi}{H(1 - \varepsilon)(1 - \phi)}, \quad (1.1)$$

Уравнение связывает скорость роста пленки и движения подложки $v_{g,s}$ с пористостью ε , высотой H образованного слоя, с соотношением объем-

ной доли частиц в суспензии ϕ и суммарной скоростью испарения воды на единицу длины переднего края массива частиц J_{evap} , а также с коэффициентом, описывающим скорость растворителя и скорость частицы β ($0 < \beta < 1$). Фундаментальные отношения между различными факторами, участвующими в Уравнении (1.1) были подтверждены исследованиями [39–41]. Из Уравнения (1.1) следует, что толщину и структуру плёнки можно контролировать с помощью трех основных параметров процесса: скорость движения подложки v_s , концентрация частиц ϕ и скорость испарения растворителя J_{evap} .

Выделяют три реализации метода конвективной самосборки. Это вертикальное осаждение – сборка коллоидных частиц осуществляется на вертикально закрепленной подложке погруженной в суспензию [39]. На рис. 1.1(б) показан пример, соответствующий осаждению коллоидного кристалла из частиц SiO_2 диаметром 855 нм [19]. Метод имеет ограничение по размеру частиц, они не должны превышать 1 мкм. Результаты применения различных растворителей, гладких и структурированных подложек, а также повышение температуры испарения представлены в работах [42–47]. Кроме того можно равномерно вытягивать подложку из коллоидного раствора и контролировать таким образом перемещение мениска, т. е. скорость осаждения [38, 40].

При горизонтальном расположении подложки [48] рост кристалла происходит в результате движения мениска, который тянется лезвием. Преимуществом этого метода является малое количество требуемого коллоидного раствора и высокое качество образуемых кристаллов.

В целом методами конвективной самосборки могут быть получены об-

разцы с одинаковой ориентацией кристаллитов на площадях до нескольких сантиметров [19, 38–40, 45], при этом в некоторых случаях удается контролировать толщину пленки [39]. Однако в большинстве случаев наблюдается осцилляция толщины пленки [49, 50].

1.2.1. Электрохимическое осаждение

Электрохимические методы позволяют получать макропористые металлы, сплавы, полупроводники. Для получения инвертированных опалоподобных кристаллов данным методом необходимо, чтобы матрица (коллоидный кристалл) изначально была осаждена на проводящую подложку (стекло с тонким слоем золота, ИТО). При осаждении, в качестве катода используется пленка ФК на проводящей подложке, а в качестве вспомогательного электрода используется платиновая проволока. Электрохимическое осаждение проводят в гальваностатическом или потенциостатическом режимах. Метод позволяет с высокой точностью контролировать однородность и степень заполнения пустот матрицы ФК. Методом электрохимического осаждения могут быть получены инвертированные опалоподобные структуры на основе: CdS, CdSe [51], ZnO [52], Au [53], SnCo [54].

Основными достоинствами данного метода являются: универсальность и возможность получения широкого спектра материалов; контроль количества внедренного вещества на основе метода Фарадея, и расчета толщины пленки по хроноамперограммам [55]; возможность контролируемого создания структур с различной морфологией с помощью изменения потенциала осаждения; отсутствие деформаций и разрушения структуры матрицы в процессе ее заполнения.

Создание металлических магнитных инвертированных опалоподобных структур (ИОПС) сложная технологическая задача, поэтому количество публикаций по этой теме крайне мало. Исследования структуры и магнитных свойств ИОПС является актуальной и перспективной задачей.

В заключение этого параграфа следует отметить, что методы получения коллоидных кристаллов постоянно совершенствуются, технологии развиваются, и сегодня уже получают мало дефектные коллоидные кристаллы площадью более 1 см^2 .

1.3. Методы исследования структуры коллоидных кристаллов в прямом и обратном пространстве

1.3.1. Исследование структуры коллоидных кристаллов в прямом пространстве

Наиболее широко для исследования структуры коллоидных кристаллов, обладающих упорядочением на субмикронном масштабе, применяют методы атомно силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [56,57]. Достоинствами этих методов являются доступность, высокое разрешение и возможность быстро получить результат. Типичные примеры микрофотографий опалоподобного кристалла и инвертированного опалоподобного кристалла представлены на рис. 1.2(а–г). СЭМ микрофотографии кристаллов на основе РММА сфер, полученных естественной седиментацией демонстрируют ГЦК структуру рис. 1.2(а) и домены рис. 1.2(б), состоящие из блоков с ориентацией (111) и (100), видно, что сферы неплотно прилегают друг к другу.

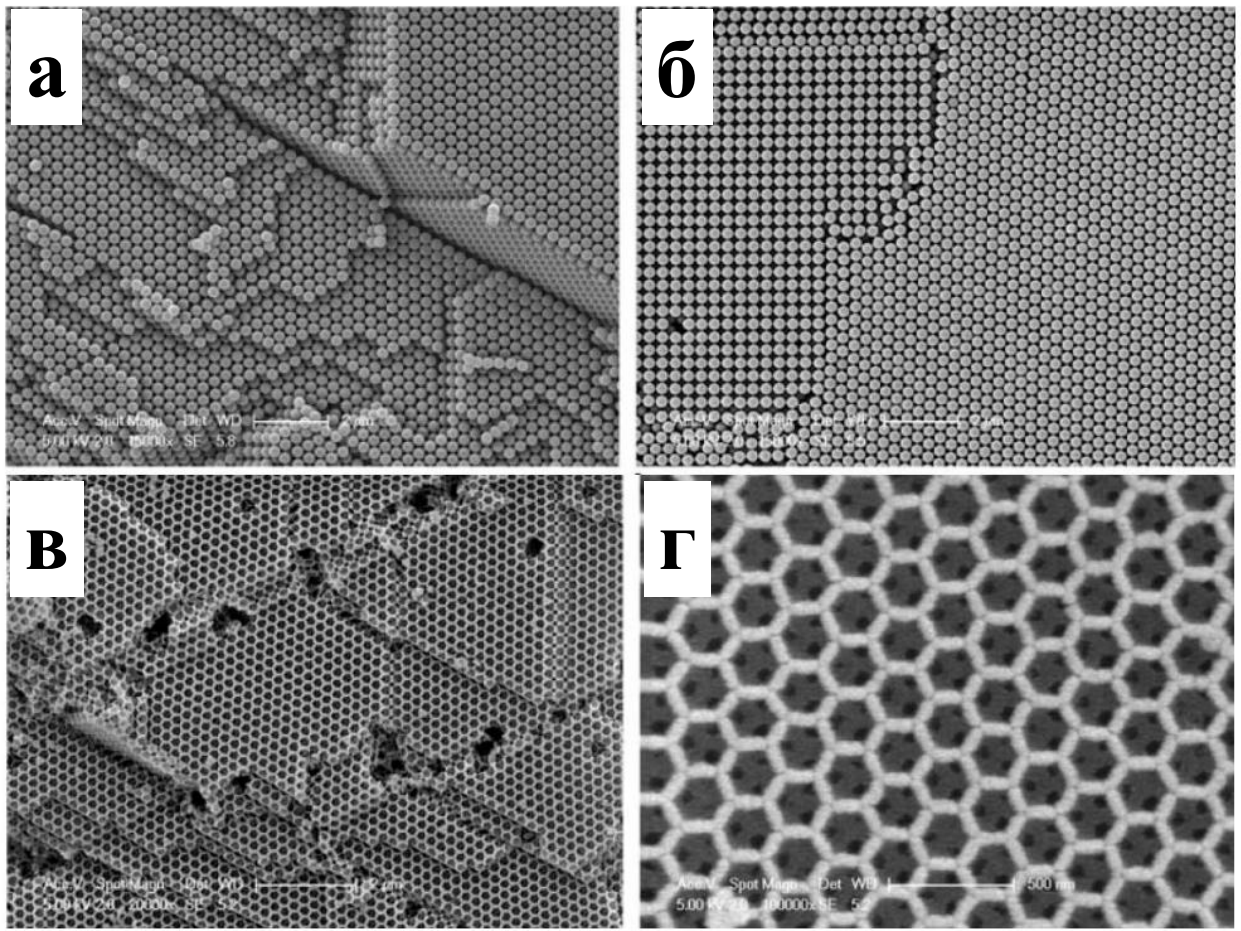


Рис. 1.2. СЭМ микрофотографии коллоидных кристаллов на основе РММА сфер, полученных естественной седиментацией (а) с ГЦК структурой, (б) с доменной структурой, состоящей из блоков с ориентацией (111) и (100). (в, г) Микрофотографии инвертированного опалоподобного кристалла на основе SiO_2 , в качестве исходной матрицы использовались РММА коллоидные кристаллы.

Серьёзными недостатками микроскопических методов являются:

- локальность, т.е. ограниченная статистика получаемой информации;
- необходимость подготовки образцов (нанесение проводящего покрытия, приготовление сколов), приводящая к изменению или даже разрушению образца при исследовании его структуры;

– невозможность получить информацию сразу со всего объёма образца. Следовательно, полное исследование физических свойств таких образцов становится невозможным.

Одним из направлений применения микроскопических методов стало проведение *in-situ* экспериментов по изучению механизмов роста коллоидных кристаллов [38, 57–59]. Прямая видеосъемка позволила непосредственно наблюдать процесс роста кристалла, оценить кинетические параметры и влияние условий синтеза, что явилось существенным вкладом в оптимизацию технологий получения коллоидных кристаллов. Создание специальных ячеек для исследований, ограниченность области наблюдения не позволяют в полной мере оценить структуру кристалла, хотя и дают богатую информацию о процессах, происходящих на краю и вблизи мениска. На основе этих исследований было показано, что капиллярные силы являются движущей силой при образовании массива коллоидных частиц [33, 38]. Установлено, что область изменения толщины пленки, где растущий кристалл переходит от n к $n+1$ слою, при конвективной самосборке, может играть важную роль в кристаллизации коллоидных кристаллов, которую ранее не учитывали. Такие переходные области могут генерировать специфические кристаллические структуры [32]. С помощью лазерной конфокальной микроскопии было показано, что кристаллографические направления роста массива сфер можно изменять, варьируя скорость роста [57]. При малых скоростях роста частицы упорядочиваются в направлении [112] ГЦК структуры, при средних скоростях - кристалл растет в направлении [110]. Однако при высоких скоростях роста образуются неупорядоченные массивы сфер. Установлено, что поверхностный заряд частиц и дополни-

тельные поверхностно - активные вещества могут оказывать существенное влияние на самоорганизацию коллоидных частиц [61].

Наиболее универсальными методами аттестации структуры коллоидных кристаллов, как и в случае обычных кристаллов, являются дифракционные методы. С помощью малоугловой рентгеновской дифракции можно изучать внутреннее строение опалоподобных пленок, при этом не возникает принципиальных ограничений ни на число слоев, ни на параметры структуры и подготовку образца к исследованиям.

1.3.2. Исследование структуры коллоидных кристаллов в обратном пространстве

Монокристалльная дифракция рентгеновского излучения была впервые зарегистрирована на коллоидных опалоподобных кристаллах в работе [62], а на инвертированных опалах в работе [53]. Дифрактограммы, полученные группой В. Воса (W. L. Vos), были интерпретированы в терминах ГЦК структуры рис.1.3. Отличительной особенностью этой работы является отсутствие в исследуемом образце двойников и дефектов упаковки, что свидетельствует о высоком качестве коллоидного кристалла.

В настоящее время разрешение рентгеновских установок достаточно для детектирования высоких порядков идеальных кристаллов [63]. Существует целый ряд работ, направленных на изучение структуры коллоидных кристаллов, особенностей упаковки и дефектов [63–66]. Кроме того существуют работы, направленные на изучение характерных особенностей, возникающих при дифракции рентгеновского излучения на упорядоченной структуре коллоидных кристаллов [67,68] и создании новых методов исследе-

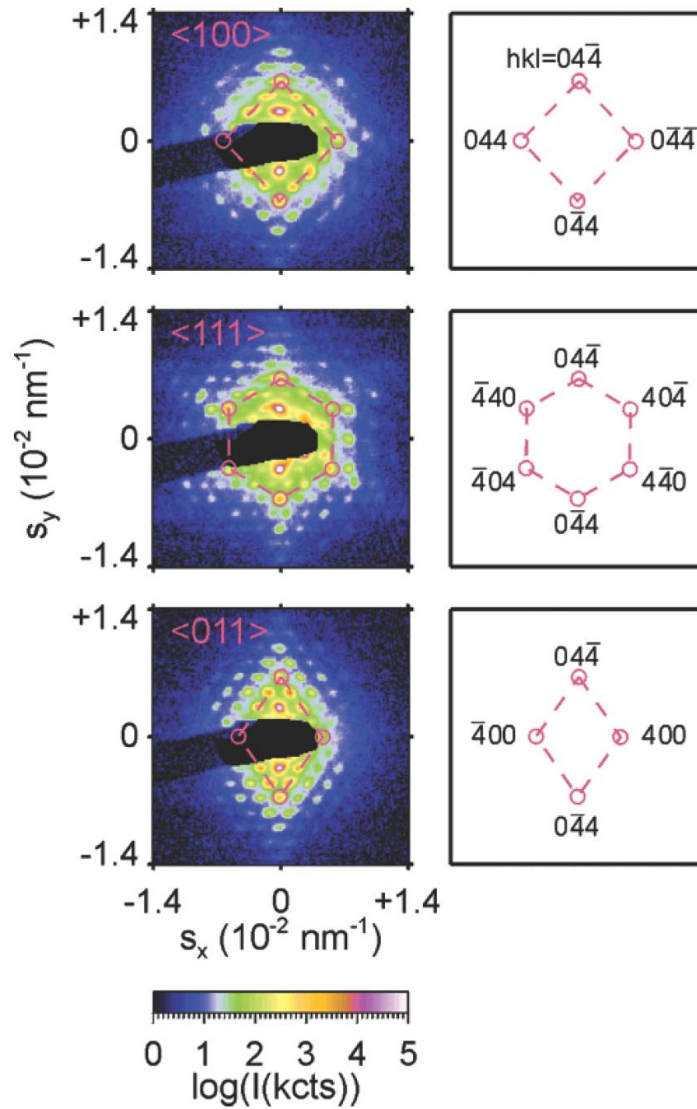


Рис. 1.3. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы для монокристалла инвертированного опала на основе TiO_2 с ГЦК структурой, параметр решетки которой составляет $a_0 = 861 \pm 12$ нм. Угол между нормалью к плоскости образца и направлением распространения рентгеновского излучения равен -53° , 0 и $+35^\circ$.

дования таких как, микро радианная малоугловая дифракция, малоугловая дифракция в режиме скользящей геометрии.

Малоугловая дифракция в режиме скользящей геометрии первона-

начально была предложена для исследования механизмов роста тонких атомных пленок [69] и с тех пор широко используется в этой области [70–74]. Совсем недавно, этот метод стали применять для исследований структуры тонких полимерных пленок, что привело к обнаружению большого разнообразия различных типов структур [75–78]. Полимерные и кремниевые решетки на поверхности плёнки также были охарактеризованы методом малоугловой дифракции в режиме скользящей геометрии [61]. Этот метод широко распространен для изучения нанобъектов. В частности он используется для исследований расположения самоорганизующихся наночастиц на подложке [79–81] и трехмерного упорядочения наночастиц в кристаллитах [82,83]. Кроме того, стало возможным проведение *in-situ* экспериментов по росту наночастиц и наноструктур [74, 81, 84].

1.4. Применение коллоидных кристаллов

Исследования коллоидных кристаллов интенсивно ведутся в области фотонных кристаллов, обладающих полной фотонной запрещенной зоной в видимой или ближней инфракрасной области. Материалы с фотонной запрещенной зоной имеют много интересных технологических применений. Совершенные кристаллы могут быть интересны как трехмерные зеркала и высокоэффективные светоизлучающие диоды (ВСД). На основе селективного введения линейных дефектов могут быть созданы волноводы [85]. Определенные дефекты в фотонных кристаллах могут сыграть важную роль в создании лазеров и новых оптических элементов [86, 87]. В целом, фотонные кристаллы могут реализовать мечту об оптических чипах в будущем [1].

Было показано, что инвертированные опалоподобные кристаллы усиливают эффективность солнечных батарей [88]. Предложено их использовать в качестве электродов в аккумуляторах, при этом индикатором заряженного состояния является их цвет [89], а также как макропористые материалы и красители [90]. Коллоидные массивы окрашенных сфер были предложены для увеличения пространственного разрешения носителей памяти с высокой плотностью записи [91–93]. Инвертированные опалоподобные кристаллы могут быть использованы как теплоотводы паразитного действия термоэмиссионных токов [94], термофотогальванические устройства [12], как пьезоэлектрические датчики и коротковолновые эмиттеры [95], газовые сенсоры [96].

2. Теория Вильсона. Особенности дифракции на слоистых структурах

2.1. Основные понятия и законы рентгеновской дифракции

Коллоидные частицы с характерными размерами 10 – 1500 нм обладают способностью к самоорганизации вплоть до образования трехмерных структур со строгой периодичностью. Такие структуры демонстрируют различные типы упорядочения частиц. Самыми распространенными типами упаковок таких кристаллов являются гранецентрированная кубическая (ГЦК) упаковка, гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) или случайная смесь этих упаковок, называемая случайной гексагональной плотнейшей упаковкой (СГПУ) [97, 98, 115]. В результате взаимодействия света, рентгеновских лучей с упорядоченным массивом коллоидных частиц мы наблюдаем рефлексы, которые называются брэгговскими рефлексами. Они могут быть видны глазом, если мы облучаем образец, например, лазером, или же зарегистрированы детектором, если используется рентгеновское излучение.

При взаимодействии со светом или рентгеновскими лучами, каждая сфера ведет себя как рассеиватель. Падающие волны зеркально отражаются от параллельных плоскостей сфер, при этом от каждого рассеивателя отражается малая доля падающего излучения. Дифракция на исследуемом объекте возможна только при выполнении условий Вульфа - Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

где λ – длина волны падающего излучения, d – расстояние между слоями, 2θ – угол между падающей и отраженной волной, а n – целое число. На рис. 2.1(а) показана дифракция рентгеновских лучей, как отражение монохроматической рентгеновской волны от стопки атомных плоскостей интерферирующих с взаимным усилением.

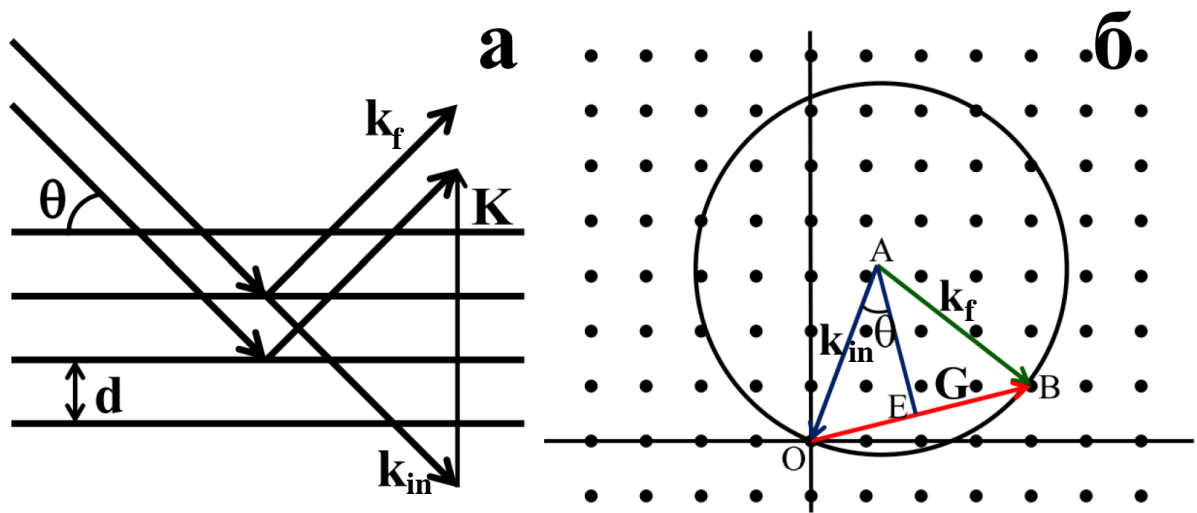


Рис. 2.1. (а) К выводу формулы Вульфа – Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$; здесь d – межплоскостное расстояние для семейства параллельных плоскостей; $2d \sin \theta$ – разность хода для лучей, отраженных от двух последовательных атомных плоскостей кристалла. Под системой параллельных плоскостей подразумевается произвольная система плоскостей, в которой каждая плоскость проходит, по крайней мере, через три неколлинеарных точки решетки. (б) Схематическое представление сферы Эвальда в обратном пространстве. \mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_f , $\mathbf{K} = \mathbf{Q}$ – соответственно, волновой вектор падающей волны, волновой вектор отраженной волны и дифракционный вектор.

Формула 2.1 может быть переписана для условий Лауэ [97, 99], тогда она примет вид:

$$2q \sin \theta = \frac{2\pi}{d}n \quad (2.2)$$

где q – это волновой вектор и он равен $2\pi/\lambda$.

Из геометрического построения на рис. 2.1(а), легко увидеть, что абсолютная величина так называемого дифракционного вектора $\mathbf{K} = \mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_{in}$, равна разнице между падающей \mathbf{k}_{in} и отраженной \mathbf{k}_f волнами. Условия Лауэ состоят в том, что дифракция может наблюдаться только тогда, когда дифракционный вектор $\mathbf{K} = \mathbf{Q}$ совпадает с нормалью системы параллельных кристаллических плоскостей отстоящих друг от друга на расстоянии d , и его абсолютная величина равна по модулю $|\mathbf{K}| = (2\pi/d)n$. Все волновые вектора \mathbf{K} , которые удовлетворяют условиям Лауэ, формируют обратную решетку.

Для описания эксперимента и визуализации геометрии рассеяния используется построение Эвальда или сфера Эвальда. Эта сфера строится на основании условий Лауэ и может быть описана следующим образом. Если изобразить сферу с радиусом $\frac{1}{\lambda}$, проходящую через начало координат обратной решетки, то условие Брэгга (2.1), будет выполняться для тех узлов обратной решетки, которые одновременно лежат на этой сфере (рис. 2.1(б)), т. е. будет наблюдаться дифракционный рефлекс. При этом $\mathbf{K} = \mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_{in}$, где \mathbf{k}_f , \mathbf{k}_{in} , $\mathbf{K} = \mathbf{Q}$ – соответственно, волновые вектора отраженной волны, падающей волны и дифракционный вектор.

Построение Эвальда можно использовать для определения кристаллической структуры. Это достигается либо изменением радиуса сферы

Эвальда, посредством варьирования длины волны входящего луча, или поворотом кристалла, при этом направление и энергия входящего монохроматического пучка остаются фиксированными. Метод вращения кристалла часто используется в экспериментах. В его основе лежит вращение кристалла относительно падающего пучка, что приводит к вращению прямой решетки кристалла, а также к вращению обратной решетки. Поскольку падающий пучок не меняется, сфера Эвальда остается постоянной, таким образом, получается, что только обратная решетка вращается вокруг сферы Эвальда. Тогда почти каждая точка обратной решетки может быть выведена в отражающее положение, что позволяет собрать информацию для определения кристаллической структуры.

Острые пики будут наблюдаться только в определенных направлениях и на определенных длинах волн, для которых рассеянные лучи интерферируют от всех точек решетки. Интенсивность этого рефлекса пропорциональна произведению форм-фактора и структурного фактора [99, 115]:

$$I(\mathbf{Q}) \sim F(Q)S(\mathbf{Q}) \quad (2.3)$$

\mathbf{Q} – дифракционный вектор. форм-фактор зависит от длины дифракционного вектора и для монодисперсных шаров он равен:

$$F(Q) = \left| 3 \frac{\sin(QR) - (QR) \cos(QR)}{(QR)^3} \right|, \quad (2.4)$$

где R радиус сферической частицы. форм-фактор также зависит от радиуса сфер, что можно использовать для определения размера частиц. В отличие от форм-фактора, структурный фактор $S(\mathbf{Q})$ зависит от положе-

ния этих шаров:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i} \right|^2, \quad (2.5)$$

где r_i - позиция i -го шара. Введем $s(\mathbf{Q})$ как

$$s(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^N e^{j\mathbf{Q}\mathbf{r}_j}$$

тогда получим

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} |s(\mathbf{Q})|^2 \quad (2.6)$$

Эта сумма может быть также переписана как:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (2.7)$$

Из Уравнения (2.7) следует, что расположение частиц относительно друг друга является важным параметром для структурного фактора $S(\mathbf{Q})$.

Нарушения в укладке слоев приводят к двум типам отражений, брэгговским рефлексам или брэгговским стержням. Стержни являются удлиненными отражениями в обратном пространстве. В тоже время рефлексы являются отражениями независящими от нарушения укладки слоев, которые всегда сохраняют острую форму пиков. Соответственно, структурные факторы для рефлексов и стержней будут разные.

2.2. Структурный фактор

2.2.1. Структурный фактор единичного слоя

Рассмотрим единичный плотноупакованный гексагональный слой.

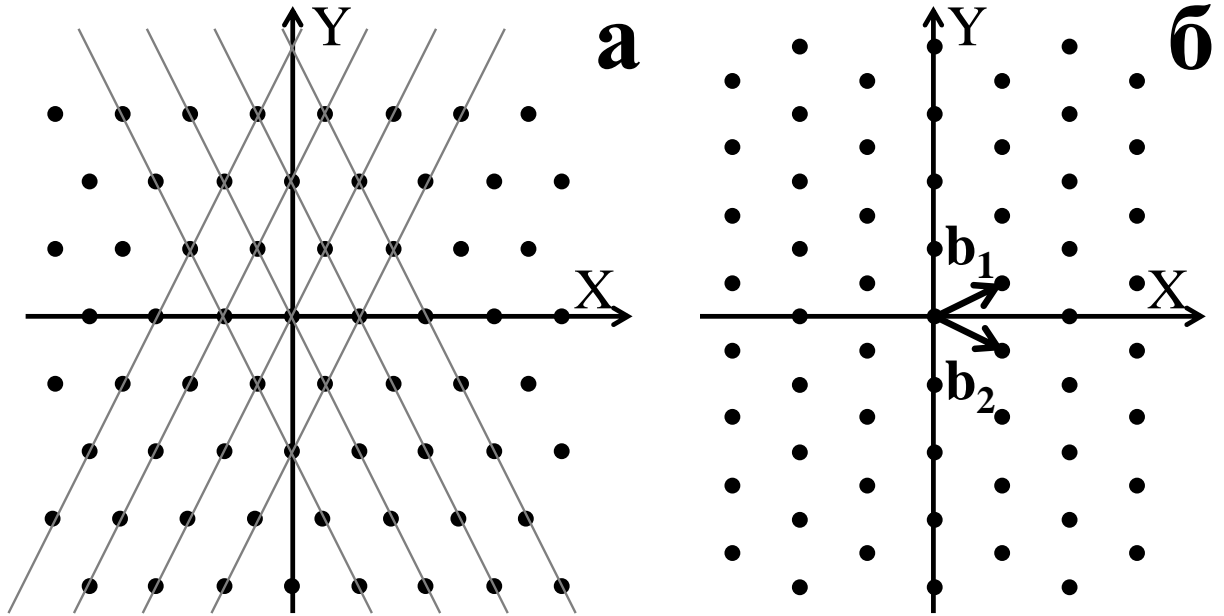


Рис. 2.2. Решетка гексагонального плотноупакованного слоя в прямом (а) и обратном (б) пространстве. \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 векторы обратной решетки, описывающие элементарную ячейку в обратном пространстве.

Связь между прямой и обратной решеткой показана на рис. 2.2(а, б), соответственно. Точки в прямом пространстве представляют центры коллоидных сфер. Линиями показаны плоскости перпендикулярные к плоскости листа, и проходящие через центры. Все шары можно тогда представить как набор параллельных плоскостей с конкретным расстоянием между ними. При отражении рентгеновских лучей от параллельных плоскостей происходит дифракция, и наблюдаются рефлексы, обозначенные точками, которые называются узлами обратной решетки рис. 2.2(б). Каждый набор атомных плоскостей соответствует набору узлов обратной решетки с волновыми векторами $2\pi/d$ в направлении, перпендикулярном плоскостям. Тонкими сплошными линиями на рис. 2.2(а) обозначены два возможных расположения шаров в параллельных плоскостях, межплоскостное рассто-

яние в обоих случаях составляет $d = a\sqrt{\frac{3}{2}}$, где a – расстояние между центрами ближайших шаров. Это периодическое расположение соответствует векторам \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 обратной решетки (рис. 2.2(б)), которые могут быть выбраны в качестве базисных векторов. Эти векторы имеют длину $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 2\pi/d = 4\pi/\sqrt{3}$ и их декартовы (x, y, z) компоненты могут быть записаны как $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a, -2\pi/a\sqrt{3}, 0)$ и $\mathbf{b}_2 = (2\pi/a, 2\pi/a\sqrt{3}, 0)$, где ось z расположена перпендикулярно плоскости рисунка.

С помощью этих базисных векторов, волновые векторы всех остальных отражений двумерной обратной решетки могут быть выражены как: $\mathbf{Q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, где h и k любые целые числа. Подставив это выражение в формулу структурного фактора (2.5), получим:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{i(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)\mathbf{r}_i} \right|^2,$$

при этом $(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)\mathbf{r}_i = 2\pi n$

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{i2\pi n} \right|^2$$

с $e^{i2\pi n} = 1$

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} N^2 = N, \quad (2.8)$$

где h, k – целые числа, а \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 – базовые вектора. Выражение (2.8) можно вывести иначе, как скалярное произведение волнового вектора \mathbf{Q} с вектором \mathbf{r}_i определяющим положение i -го шара, которое может быть записано как

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i = \left((h+k)\frac{2\pi}{a}, (k-h)\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, 0 \right) \cdot (\mathbf{r}_{i,1}, \mathbf{r}_{i,2}, \mathbf{r}_{i,3}) = 2\pi n \quad (2.9)$$

Так как вектора \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 были выбраны, чтобы выполнялись условия Лауэ (2.2), скалярное произведение 2.9 дает для $\mathbf{Q} = \mathbf{b}_1$ (тогда, $h = 1, k = 0$) и $\mathbf{Q} = \mathbf{b}_2$ ($h = 0, k = 1$) целое число (n) 2π раз, для всех сфер. Это условие выполняется для любых целочисленных значений h и k . Умножение и сложение целых чисел кратных 2π сохраняет результат как целое число (n) умноженное 2π раз. Тогда, значение показателя всегда будет равно 1. Таким образом, был получен структурный фактор единичного слоя.

2.2.2. Межслоевой структурный фактор

Если на существующий плотноупакованный гексагональный слой положить еще один слой, то структурный фактор изменится от выражения (2.5) к

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{i+N}} \right|^2 \quad (2.10)$$

где первая и вторая суммы пробегают, соответственно, по всем сферам в первом и втором слое с N сферами в каждом. Предположим, что первый слой находится в положении А, тогда положение второго слоя отличается от первого и называется В. Второй слой сдвигается на $a/\sqrt{3}$ в направлении оси y и на расстояние $d = \sqrt{2/3}a$ в направлении оси z (рис. 2.3). Третий слой может быть добавлен двумя различными способами: либо в положения А, формируя мотив ГПУ структуры АВА или в третье положение С, формируя мотив ГЦК структуры АВС.

На рис. 2.3(а) приведен трехмерный вид плотноупакованной ГПУ кристаллической структуры. В АВАВ укладке третий слой лежит точно над первым слоем, в результате смещения слоя в обратном направлении по

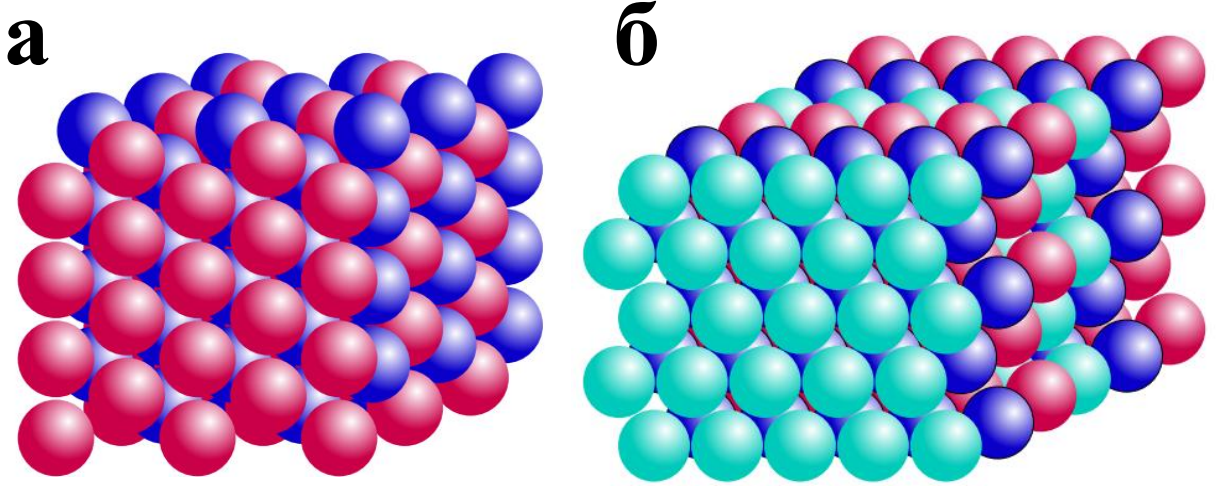


Рис. 2.3. (а) Трехмерный вид ГПУ кристалла и (б) ГЦК кристалла.

оси y , а именно в позиции, где $y = 0$.

АВСА упаковка (рис. 2.3(б)) реализуется в случае, когда третий слой смещается еще на $\frac{a}{\sqrt{3}}$ вдоль оси y . Тогда описание суммирования рефлексов от многослойной структуры можно представить так:

$$s(\mathbf{Q}) = \sum_{\forall ball} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} = \sum_j^N \sum_{i=1}^M e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.11)$$

с j – номер слоя и N – число слоев, i – номер шара в слое и M – число шаров в слое.

Таким образом, это суммирование описывает отражение от всех шаров, находящихся во всех слоях, которые являются, очевидно, суммой отражений всех шаров в кристалле. Формула (2.11) может быть переписана как

$$\sum_{\forall ball} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} = \sum_i^M e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}} \sum_j^N e^{i\mathbf{Q}_y \delta y_j} e^{i\mathbf{Q}_z \delta z_j}, \quad (2.12)$$

где выражение делится на две части. В первой части описывается сумма по i рефлексам от всех шаров (от 1 до M) в единичном слое. Как было показано в параграфе 2.2.1, эта сумма равна M для всех $\mathbf{Q}_{||} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$. Во

второй части описан вклад интерференции от различных слоев. Он состоит из двух частей, описывающих фазовые сдвиги, возникающие из латеральной укладки слоев δy_j и вертикального смещения δz_j . Когда слой находится в положении А, изменений в y направлении не происходит, поэтому $\delta y_j = 0$. Однако, когда слой находится в положение В или С, изменение в y направлении составляет $\delta y_j = a/\sqrt{3}$ или $\delta y_j = -a/\sqrt{3}$, соответственно. Таким образом, первая фаза равна 0 для А слоев и $\mathbf{Q} \cdot \delta y_j = \pm 2\pi(h - k)/3$ для В и С слоев. В случае, когда $h - k$ кратно 3, эта фаза является кратной 2π и результирующий множитель $e^{iQ_z \delta z_j}$ равен 1 независимо от укладки. Второй фазовый множитель $e^{iQ_z \delta z_j}$ равен 1 для всех $Q_z = l\mathbf{b}_3$, где l целое число и $\mathbf{b}_3 = 2\pi\sqrt{3}/a\sqrt{2}$, поэтому слои расположены периодически вдоль z , на расстоянии $\delta z_j = j\sqrt{2/3}a$. Тогда любой Q -вектор может быть записан как линейная комбинация векторов обратного пространства \mathbf{b}_i : $\mathbf{Q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Из выше сказанного следует что, когда $(h - k) = 3n$ и n – целое число, дифракция не зависит от укладки слоев, а происходит исключительно при целочисленных значениях l .

Если $(h - k)$ не кратно 3, то дифракция становится чувствительна к укладке слоев, начиная с первого фазового множителя $e^{iK_y \delta y_j}$ в Уравнении (2.13), который зависит от позиции слоев в плоскости. Например, в ГЦК кристалле слои уложены в последовательности АВСАВС... Для $h - k = 3n + 1$ первый множитель $\mathbf{Q} \cdot \delta y_j$ изменяется как $0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, 0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, \dots$, которые можно переписать как $0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, -360^\circ, -480^\circ$ и т.д., при этом 360° эквивалентно 0° . Однако, первый и второй множители могут быть объединены в одну экспоненту $e^{i\mathbf{Q}_y \delta y_j} e^{i\mathbf{Q}_z \delta z_j}$. Если l представляет собой сумму целого числа и $1/3$, то фазы будут компенсировать

друг друга, при этом вторая сумма в Уравнении (2.13) будет равна 1, что приводит к усилению интерференции между слоями. Точно также можно показать, что для $h - k = 3n + 2$ дифракционные пики будут наблюдаться при $l = m - 1/3$.

Таким образом, это суммирование описывает отражение от всех шаров, находящихся во всех слоях, которые являются, очевидно, суммой отражений всех шаров в кристалле. Формула (2.11) может быть переписана как

$$\sum_{\forall ball} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} = \sum_i^M e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}} \sum_j^N e^{i\mathbf{Q}_y\delta y_j} e^{i\mathbf{Q}_z\delta z_j}, \quad (2.13)$$

где выражение делится на две части. В первой части описывается сумма по i рефлексам от всех шаров (от 1 до M) в единичном слое. Как было показано в параграфе 2.2.1, эта сумма равна M для всех $\mathbf{Q}_{||} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$. Во второй части описан вклад интерференции от различных слоев. Он состоит из двух частей, описывающих фазовые сдвиги, возникающие из латеральной укладки слоев δy_j и вертикального смещения δz_j . Когда слой находится в положении А, изменений в y направлении не происходит, поэтому $\delta y_j = 0$. Однако, когда слой находится в положение В или С, изменение в y направлении составляет $\delta y_j = a/\sqrt{3}$ или $\delta y_j = -a/\sqrt{3}$, соответственно. Таким образом, первая фаза равна 0 для А слоев и $\mathbf{Q} \cdot \delta y_j = \pm 2\pi(h - k)/3$ для В и С слоев. В случае, когда $h - k$ кратно 3, эта фаза является кратной 2π и результирующий множитель $e^{i\mathbf{Q}_y\delta y_j}$ равен 1 независимо от укладки. Второй фазовый множитель $e^{i\mathbf{Q}_z\delta z_j}$ равен 1 для всех $\mathbf{Q}_z = l\mathbf{b}_3$, где l целое число и $\mathbf{b}_3 = 2\pi\sqrt{3}/a\sqrt{2}$, поэтому слои расположены периодически вдоль z , на расстоянии $\delta z_j = j\sqrt{2/3}a$. Тогда любой \mathbf{Q} -вектор может быть записан как линейная комбинация векторов обратного пространства \mathbf{b}_i :

$\mathbf{Q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Из выше сказанного следует что, когда $(h - k) = 3n$ и n – целое число, дифракция не зависит от укладки слоев, а происходит исключительно при целочисленных значениях l .

Если $(h - k)$ не кратно 3, то дифракция становится чувствительна к укладке слоев, начиная с первого фазового множителя $e^{iK_y \delta y_j}$ в Уравнении (2.13), который зависит от позиции слоев в плоскости. Например, в ГЦК кристалле слои уложены в последовательности ABCABC... Для $h - k = 3n + 1$ первый множитель $\mathbf{Q} \cdot \delta y_j$ изменяется как $0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, 0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, \dots$, которые можно переписать как $0^\circ, -120^\circ, -240^\circ, -360^\circ, -480^\circ$ и т.д., при этом 360° эквивалентно 0° . Однако, первый и второй множители могут быть объединены в одну экспоненту $e^{i\mathbf{Q}_y \delta y_j} e^{i\mathbf{Q}_z \delta z_j}$. Если l представляет собой сумму целого числа и $1/3$, то фазы будут компенсировать друг друга, при этом вторая сумма в Уравнении (2.13) будет равна 1, что приводит к усилению интерференции между слоями. Точно также можно показать, что для $h - k = 3n + 2$ дифракционные пики будут наблюдаться при $l = m - 1/3$.

Для случайно упакованных кристаллов $\mathbf{Q} \cdot \delta y_j$ не происходит периодических изменений, поэтому полного усиления интерференции никогда не наблюдается. Конечную величину интенсивности можно наблюдать для любых действительных значений l , в результате формируется стержень [62, 100, 101, 115]. Профиль структурного фактора брэгговских стержней описываются в следующем разделе.

2.2.3. Структурный фактор брэгговских стержней

До сих пор мы не предполагали, что укладка слоев происходит случайно с вероятностью α . Следуя предположению Вильсона, введем вероятность α , описывающую нахождение ГЦК мотива из трех последовательно уложенных слоев, которая может принимать любые значения в диапазоне от 0 до 1. Если $\alpha = 1$, то мы имеем мотив идеального ГЦК-кристалла, а при $\alpha = 0$, мы будем иметь мотив идеального ГПУ кристалла. Ниже приведена теория Вильсона для бесконечно больших кристаллов. Сначала рассмотрим теорию для более простого случая, когда $\alpha = 0,5$, затем для любого значения α . После чего теория Вильсона будет расширена для любого значения α с конечным числом слоев.

Пусть вероятность того, что существующий n -ый дополнительный слой занимает позицию А, будет A_n , позицию В слоя, будет B_n , а С слоя, будет C_n .

Рассмотрим простой пример, для этого введем игру вероятностей, чтобы объяснить ситуацию. Вероятность $\alpha = 0.5$ означает, что нет никакой предпочтительной укладки слоев, пока позиции двух соседних слоев не совпадут. Пусть 0-ой слой находится в позиции А. Тогда следующий слой имеет равные шансы быть в позиции В или С, а именно 50 % и 0 % вероятности быть в таком же положении, как и раньше. Предположим, что 1-й слой находится в позиции В, тогда вероятность для последующего слоя составляет 50 %, чтобы быть в А или С-положении. Для случая, когда 1-й слой находится в позиции С, вероятность снова составляет 50 % для последующего слоя, чтобы оказаться в А или В-положении. Таким образом,

легко увидеть, что вероятность 2-го слоя быть в позиции А составляют 50 %, а чтоб в позиции В и С – 25 %. Если продолжить подсчитывать эту вероятность для бесконечного кристалла, то окажется, что вероятности нахождения слоев в позициях А, В или С равны и составляют $1/3$. Это также описывается формулами, представленными ниже.

Если $\alpha = 0,5$, то вероятности A_n , B_n и C_n будут:

$$A_n = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\left(-\frac{1}{2}\right)^{|n|} \quad (2.14)$$

поскольку $B_n = \frac{1}{2}(1 - A_n)$, тогда B_n будет

$$B_n = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{2}\right)^{|n|} \quad (2.15)$$

и поскольку $A_n + B_n + C_n = 1$, тогда C_n будет

$$B_n = C_n$$

Когда n стремиться к бесконечности, вероятности $A_n \rightarrow \frac{1}{3}$, $B_n \rightarrow \frac{1}{3}$ и $C_n \rightarrow \frac{1}{3}$. В этом случае, вероятности для всех трех слоев равны. Этот результат ожидаем, так как $\alpha = 0,5$. Однако, если α может принимать любые значения в интервале от 0 до 1, то описание может стать довольно сложным, что и будет показано позднее.

Формула структурного фактора (2.5), если мы учтем эту вероятность, изменится и приобретет следующий вид:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} N \sum_{i=1}^N e^{i(\text{phase})} \quad (2.16)$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(A_n e^{iQ_z dn} + B_n e^{iQ_z dn + i\frac{2\pi}{3}} + C_n e^{iQ_z dn - i\frac{2\pi}{3}} \right)$$

где фаза А соответствует e^{i0} , фаза В – $e^{i\frac{2\pi}{3}}$, а С – $e^{-i\frac{2\pi}{3}}$ и межплоскостное расстояние составляет $d = \sqrt{\frac{2}{3}}a$.

Это строгое суммирование можно разделить на

$$S(Q) = [\dots]_0 + [\dots]_{n=-\infty}^{-1} + [\dots]_{n=1}^{\infty} \quad (2.17)$$

Выражение в скобках не было переписано, так как это заняло бы слишком много места, однако, оно все же соответствует выражению (2.16). Видно, что последние два слагаемых в Уравнении (2.17) комплексно сопряжены друг с другом, поэтому выражение можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} S(Q) &= [\dots]_0 + 2Re[[\dots]_{n=1}^{\infty}] \\ S(Q) &= 1 + 2Re\left[\sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n e^{iQ_z dn} + B_n e^{iQ_z dn + i\frac{2\pi}{3}} + C_n e^{iQ_z dn - i\frac{2\pi}{3}} \right]_{n=1}^{\infty} \right] \\ &= 1 + 2Re\left[\sum_{n=1}^{\infty} (A_n - B_n) e^{iQ_z dn} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

так как $e^{i\frac{2\pi}{3}} + e^{-i\frac{2\pi}{3}} = -1$

Тогда, используя геометрическую прогрессию, конечное уравнение приобретает вид:

$$S(Q) = \frac{3}{5 + 4 \cos(Q_z d)} \quad (2.19)$$

Выражение (2.19) описывает структурный фактор для случайной укладки плотноупакованных гексагональных слоев с равными шансами образования ГЦК или ГПУ – укладки, или для $\alpha = 0, 5$. Этот структурный фактор для брэгговских стержней представлен на рис. 2.4, как зависимость нормированной z -компоненты волнового вектора $l = K_z/b_3$ в диапазоне от -1 до 1. Максимум интенсивности структурного фактора находится при $l = \pm 0, 5$.

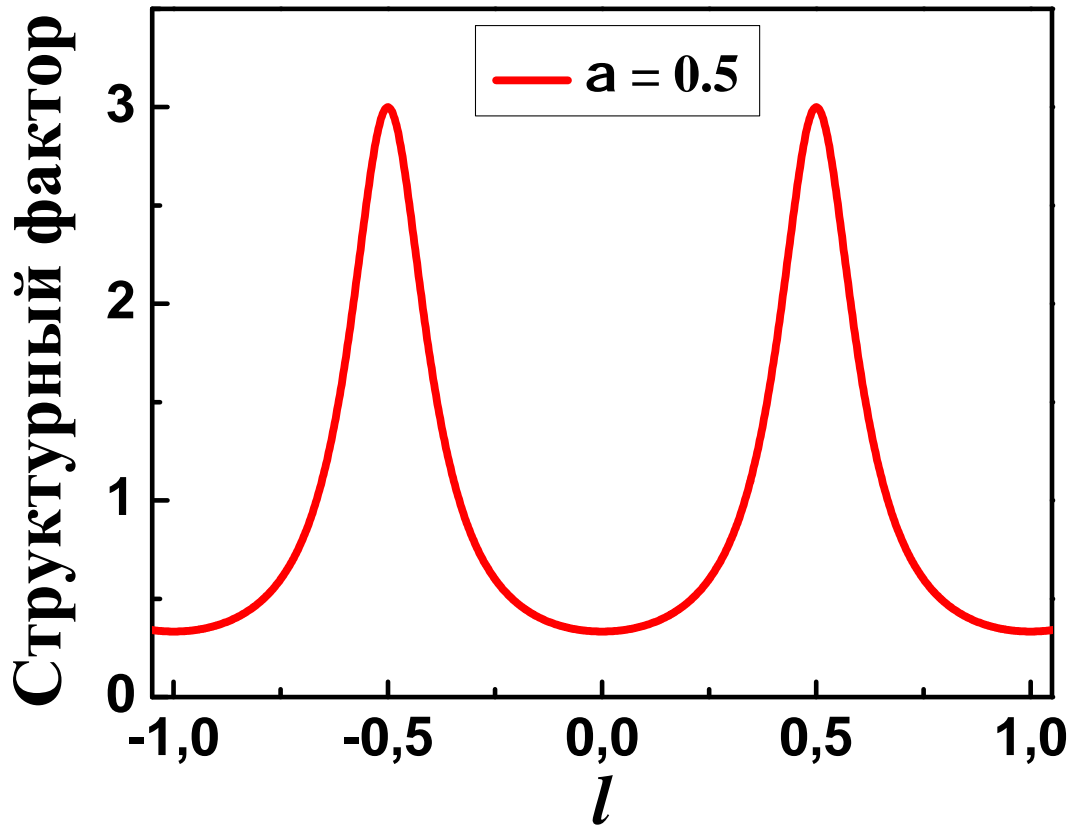


Рис. 2.4. Профиль структурного фактора брэгговских стержней вдоль l для $\alpha = 0,5$ и бесконечного числа слоев

2.2.4. Структурный фактор брэгговских стержней для бесконечного числа слоёв

Ошибки в укладке слоев коллоидных кристаллов аналогичны ошибкам укладки слоев, которые происходят в гексагональном кобальте [115] (рис. 2.5). Это означает, во-первых, что два слоя, которые расположены рядом друг с другом, должны иметь различные укладки. Так, $(n + 2)$ -ой и $(n + 1)$ -ый слои должны быть разными тогда вероятность равна 0 (рис. 2.5). Во-вторых, все ошибки в гексагональном кобальте означают, что есть вероятность того, что α $(n + 2)$ -го слоя не соответствует укладке n слоя (так как $(1 - \alpha)$ является вероятностью того, что это та же самая укладка).

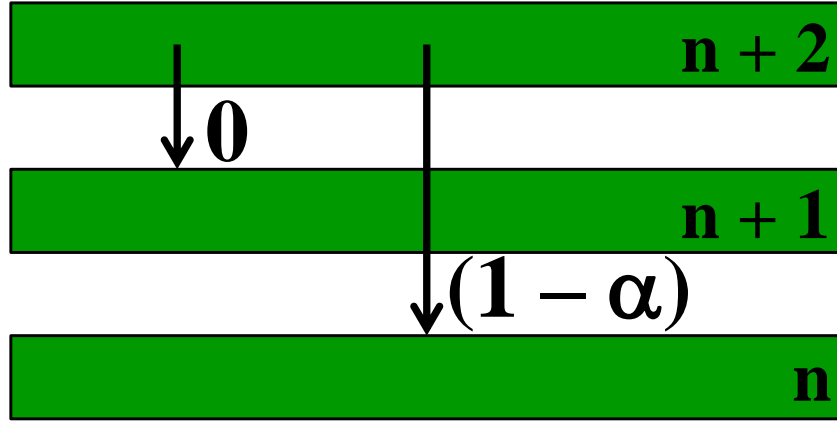


Рис. 2.5. Иллюстрация ошибок укладки слоев, которые происходят в гексагональном кобальте (аналогично укладку слоев коллоидных кристаллов). Вероятность того, что $(n + 2)$ -ой слой занимает такую же позицию, что и слой $(n + 1)$ -ый, равна нулю. Вероятность того, что $(n + 2)$ -ой слой имеет ту же позицию, что и n -ый слой равна $(1 - \alpha)$

Шанс n -го слоя, находящегося в положении А составляет A_n , поэтому шанс, что $(n + 2)$ находится в том же положении А [115], составляет:

$$A_{n+2} = (1 - \alpha)A_n + 0 \cdot A_{n+1} + \alpha(1 - A_n - A_{n+1}) \quad (2.20)$$

Вывод этого выражения (2.20) основан на следующем объяснении. Шанс того, что $(n + 2)$ -ой слой имеет укладку А зависит от того, что n -й слой не находится в положении А (первый член в (2.20)) и, что $(n + 1)$ -й слой не уложен так же как $(n + 2)$ -й слой (второй член в (2.20)) и, наконец, он зависит также от вероятности того, что два предыдущих слоя не были в положении А (третий член (2.20)).

Учтем вышесказанное и предположим, что $A_0 = 1$, тогда вероятности могут быть записаны:

$$A_n = \frac{1}{3} + H_e \rho_e^n + H_0 \rho_0^n, \quad B_n = \frac{1}{3} + R_e \rho_e^n + R_0 \rho_0^n = C_n \quad (2.21)$$

$$\rho_e^n = \left(\frac{-\alpha + \sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}}{2} \right)^n, \quad \rho_0^n = \left(\frac{-\alpha - \sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}}{2} \right)^n$$

$$H_e = \frac{1 + 2\rho_0}{3(\rho_0 - \rho_e)}, \quad H_0 = \frac{1 + 2\rho_e}{3(\rho_e - \rho_0)}, \quad \text{с} \quad H_e + H_0 = \frac{2}{3}$$

$$R_e = \frac{1 + 2\rho_0}{6(\rho_e - \rho_0)} = -\frac{1}{2}H_e, \quad R_0 = \frac{1 + 2\rho_e}{6(\rho_0 - \rho_e)} = -\frac{1}{2}H_0 \quad (2.22)$$

Когда α больше чем 0,536, выражение становится комплексным. Тогда ρ_0 и ρ_e становятся также комплексными величинами как и H_e , H_0 , R_e и R_0 будут комплексными. Однако, это будет доказывать, что вероятности A_n и B_n будут по-прежнему оставаться реальной величиной.

Структурный фактор тогда изменится:

$$\begin{aligned} S(K) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} (A_n - B_n) e^{iQ_z d n} \\ &= \frac{3}{2}H_e + \frac{3}{2}H_0 + Re 3H_e \frac{\rho_e e^{iQ_z d}}{1 - \rho_e e^{iQ_z d}} + Re 3H_0 \frac{\rho_0 e^{iQ_z d}}{1 - \rho_0 e^{iQ_z d}} \\ &= 1 + 3Re \left[H_e \frac{\rho_e e^{iQ_z d}}{1 - \rho_e e^{iQ_z d}} + H_0 \frac{\rho_0 e^{iQ_z d}}{1 - \rho_0 e^{iQ_z d}} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

где была использована сумма геометрической прогрессии (2.21).

На рис. 2.6 представлен структурный фактор для случайно упакованного кристалла, $\alpha = 0,5$, (красной линией) по сравнению с почти ГПУ кристаллом, $\alpha = 0,1$, (рис. 2.6(а)) и почти ГЦК кристаллом, $\alpha = 0,9$, (рис. 2.6(б)).

Когда α переходит в 0, последовательность слоев формирует ГПУ структуру. Когда α стремиться к 1, то последовательность слоев становиться ГЦК структурой. Причина в том, что α является вероятностью ошибки

в ГПУ-укладке [115], поэтому, когда вероятность сделать ошибку в укладке слоев равна 0, то последовательность укладки слоев должна соответствовать ГПУ, а когда есть шанс совершить ошибку, т. е. вероятность равна 1, тогда формируется ГЦК.

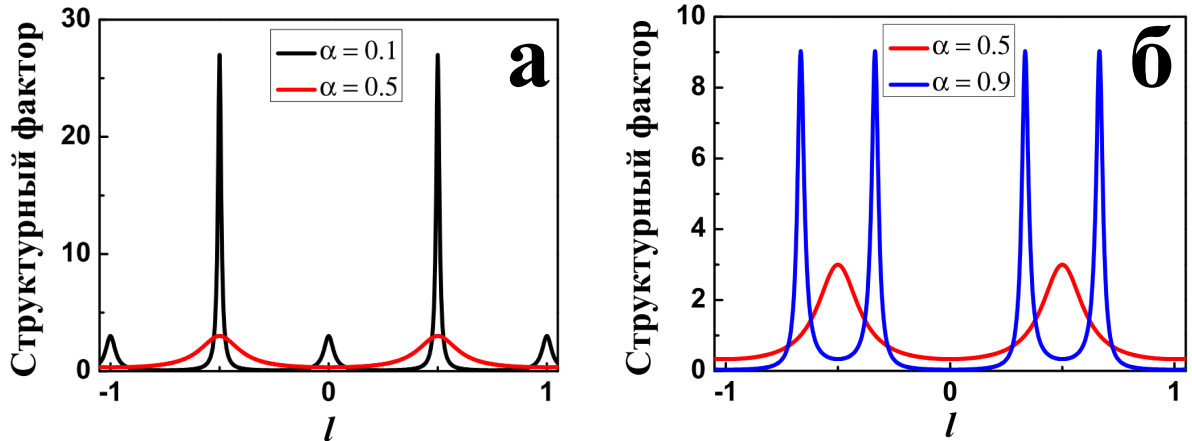


Рис. 2.6. Структурный фактор для любой величины α в диапазоне $0 < \alpha < 1$ (для брэгговских стержней). (а) Структурный фактор для ГПУ ($\alpha = 0, 1$) и СГПУ ($\alpha = 0, 5$) кристаллов. (б) Структурный фактор для ГЦК ($\alpha = 0, 9$) и СГПУ ($\alpha = 0, 5$) кристаллов.

Структурный фактор для вероятности $\alpha = 0, 5$ такой же, как и рассчитанный с помощью выражения 2.19, т. е. $\alpha = 0, 5$ является частным случаем.

Из рис. 2.6(а) видно, что структурный фактор бесконечного числа слоев, где $0 < \alpha < 1$ имеет максимумы интенсивности для ГПУ-упаковки при $l = 1/2$ и более слабые максимумы можно увидеть при $l = 0, 1$. Для ГЦК-упаковки (рис. 2.6(б)) максимумы наблюдаются при $l = 1/3$ и $l = 2/3$, что является следствием двух различных последовательностей укладки слоев АВСАВС... и АСВАСВ..., т. е. наличия двойников. Отметим, что при

$\alpha \rightarrow 1$, эта модель всегда дает результаты соответствующие двум ГЦК доменам.

2.2.5. Структурный фактор брэгговских стержней для конечного числа слоёв

До сих пор предполагалось, что существует бесконечное (очень большое) число слоев в кристалле, теперь мы будем считать, что существует конечное число слоев, так что N это конечное число ($N < 50$).

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{i\phi_n} e^{iQ_z d n} \right|^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N e^{i(\phi_n - \phi_m)} e^{iQ_z d(n-m)} \quad (2.24)$$

где n, m представляют различные слои, а ϕ_n является фазовым смещением, индуцируемым боковой укладкой слоев n . Последнее выражение (2.24) обозначим как $F(n, m)$ [115].

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N F(n, n) + \sum_{n=1}^{N-1} [F(n, n+1) + F(n+1, n)] + \dots \right]^2 \quad (2.25)$$

Интерференция слоев описывается функцией $F(n, m)$, поскольку существует N слоев, то мы будем иметь N раз $F(n, m)$, т. е. интерференция описывает взаимодействие каждого слоя с самим собой. $F(n, n-1)$ описывает взаимодействие смежных слоев, и так как взаимодействие в обоих направлениях, это взаимодействие будет учитываться дважды. В следующих выражениях, всегда будет на один промежуточный слой больше, пока он не достигнет последнего взаимодействия, а именно взаимодействия между первым и последним N -м слоем.

В случайном плотноупакованном кристалле с конечным числом слоев, вероятность укладки α не является достаточным условием для одно-

значного описания дифракции. Кристалл может состоять из кристаллитов, каждый из которых имеет определенную последовательность укладки слоев. Каждый из этих кристаллитов имеет свой собственный профиль структурного фактора $S(Q)$. В очень большом ($N \rightarrow \infty$) СГПУ кристалле с конкретным значением α структурный фактор $S(Q)$ сходится к одной кривой из-за внутреннего усреднения по кристаллитам с различной укладкой. В дальнейшем мы вычислим структурный фактор $S(Q)$ для СГПУ кристалла конечных размеров, который усредняется по всем возможным вариантам упаковки для заданного значения α .

Структурный фактор $S(Q)$ однозначно определяется даже для конечных N . Усреднение проводится по всем кристаллитам и включает в себя статистический вес различных конфигураций слоёв. Выражение структурного фактора может быть переписано как:

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left[N + 2Re \left[\sum_{i=1}^N (N - n)(A_n - B_n)e^{iQ_z dn} \right] \dots \right] \quad (2.26)$$

Выражение (2.26) является суммой арифметическо-геометрической прогрессии. Используя вероятности представленные в Уравнении (2.21), выражение (2.26) можно привести к виду:

$$\begin{aligned} S(Q) &= 1 + \frac{1}{N} 3Re \left[H_e \left[\frac{(\rho_e e^{iQ_z d})^{N+1} - (N+1)\rho_e e^{iQ_z d} + N}{(1 - \rho_e e^{iQ_z d})^2} - N \right] + \right. \\ &\quad \left. + H_0 \left[\frac{(\rho_0 e^{iQ_z d})^{N+1} - (N+1)\rho_0 e^{iQ_z d} + N}{(1 - \rho_0 e^{iQ_z d})^2} - N \right] \right] \\ &= -1 + \frac{1}{N} 3Re \left[H_e \frac{(\rho_e e^{iQ_z d})^{N+1} - (N+1)\rho_e e^{iQ_z d} + N}{(1 - \rho_e e^{iQ_z d})^2} + \right. \\ &\quad \left. + H_0 \frac{(\rho_0 e^{iQ_z d})^{N+1} - (N+1)\rho_0 e^{iQ_z d} + N}{(1 - \rho_0 e^{iQ_z d})^2} \right] \quad (2.27) \end{aligned}$$

Это выражение описывает структурный фактор для конечного числа слоев и применяется для брэгговских стержней. Чтобы проиллюстрировать, как выглядит структурный фактор при определенных значениях α и для определенного количества слоев приведем несколько примеров. Структурный фактор для различных значений вероятности α ($\alpha = 0, 1, 0, 5, 0, 85$) с различным числом слоев N в диапазоне значений l от -1 до 1 представлен на рис. 2.7.

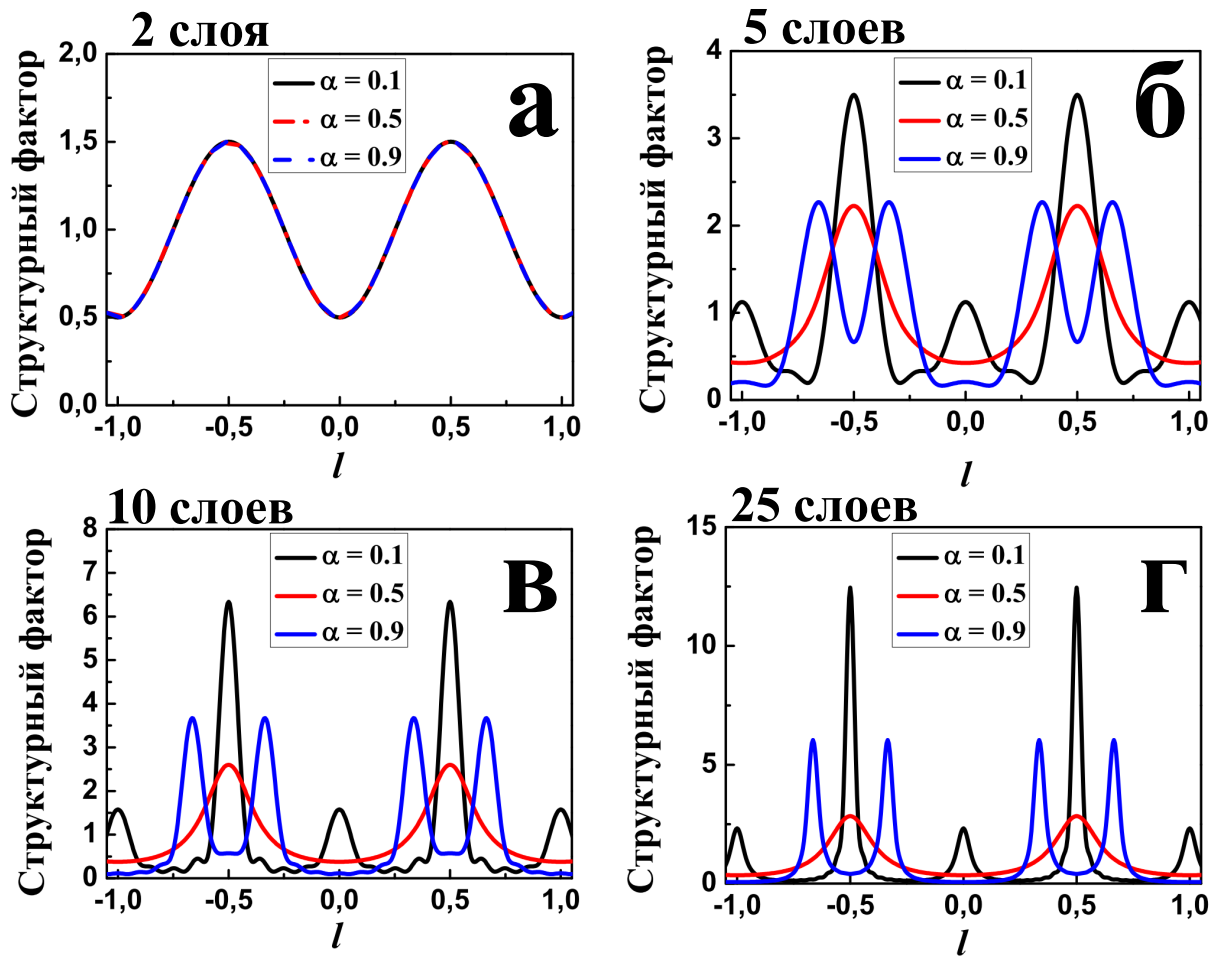


Рис. 2.7. Структурный фактор для величины $\alpha = 0.1, 0.5, 0.9$ построенный для различного числа слоев: (а) $N = 2$, (б) $N = 5$, (в) $N = 10$, (г) $N = 25$.

Когда есть один или два плотноупакованных гексагональных слоя, структурные факторы ГЦК и ГПУ не различимы, что и видно на рис.

2.7(а). Добавив несколько плотноупакованных гексагональных слоев, мы увидим, что структурные факторы начинают отличаться друг от друга (рис. 2.7(б)). Эта разница становится заметнее для 10 слойной системы (рис. 2.7(в)).

Сравнивая графики для конечного (рис. 2.7(г)) и бесконечного (рис. 2.6) числа слоев, становится очевидно, что чем больше слоев, тем больше сходства наблюдается между ними. Это связано с тем, что каждый слой вносит вклад в структурный фактор и для кристаллов с числом слоев больше $N > 20$, вклады от конечных слоев уже почти неразличимы от вкладов таких слоев для бесконечного кристалла. При дальнейшем увеличении числа слоев до $N = 50$, положения максимумов структурного фактора для конечного числа слоев совпадают с максимумами для бесконечного кристалла.

В ГЦК - укладке слои А, В, С могут укладываться или все вправо (АВСАВС...) или все влево (АСВАСВ...), как показано на рис. 2.8(а, б), соответственно.

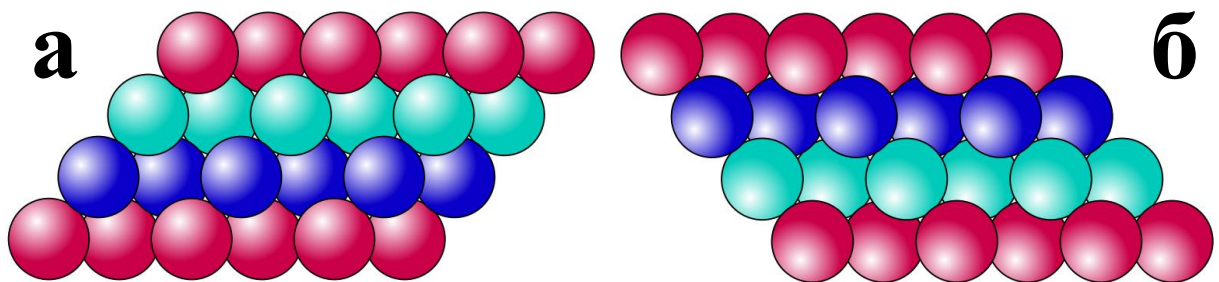


Рис. 2.8. (а) ГЦК упаковка слоев А, В, С, А со смещением вправо и (б) ГЦК упаковка слоев А, С, В, А со смещением влево.

Пики возникают, или при $l = 2/3$, или при $l = 1/3$, что непосред-

ственно видно из уравнений, представленных ниже.

$$S_{fcc}(l) = \frac{1}{N} \left(\frac{\sin[N\pi(l - \frac{2}{3})]}{\sin[\pi(l - \frac{2}{3})]} \right)^2 \quad (2.28)$$

$$S_{fcc}(l) = \frac{1}{N} \left(\frac{\sin[N\pi(l - \frac{1}{3})]}{\sin[\pi(l - \frac{1}{3})]} \right)^2 \quad (2.29)$$

Учитывая вероятности ГЦК- укладки как влево так и вправо, получим общую формулу:

$$S_{fcc}(l) = \frac{1}{2N} \left[\left(\frac{\sin[N\pi(l - \frac{1}{3})]}{\sin[\pi(l - \frac{1}{3})]} \right)^2 + \left(\frac{\sin[N\pi(l - \frac{2}{3})]}{\sin[\pi(l - \frac{2}{3})]} \right)^2 \right] \quad (2.30)$$

В этом выражении (2.30) структурные факторы обеих укладок суммируются, поэтому она должна быть разделена на 2, чтобы получилось среднее значение интенсивности.

До сих пор мы рассматривали структурный фактор для брэгговских стержней, далее мы рассмотрим структурный фактор брэгговских отражений.

2.2.6. Структурный фактор брэгговских отражений

Для $(h - k)$ кратных 3, дифракция не зависит от последовательности укладки плотноупакованных гексагональных слоев и дает интенсивные брэгговские отражения в обратной решетке даже для случайноупакованных кристаллов. Эти отражения аналогичны отражениям в кристаллах с полным трехмерной периодичностью. Структурный фактор при этом имеет вид [98]:

$$S_{spot}(l) = \frac{1}{N} \left(\frac{\sin(N\pi l)}{\sin(\pi l)} \right) \quad (2.31)$$

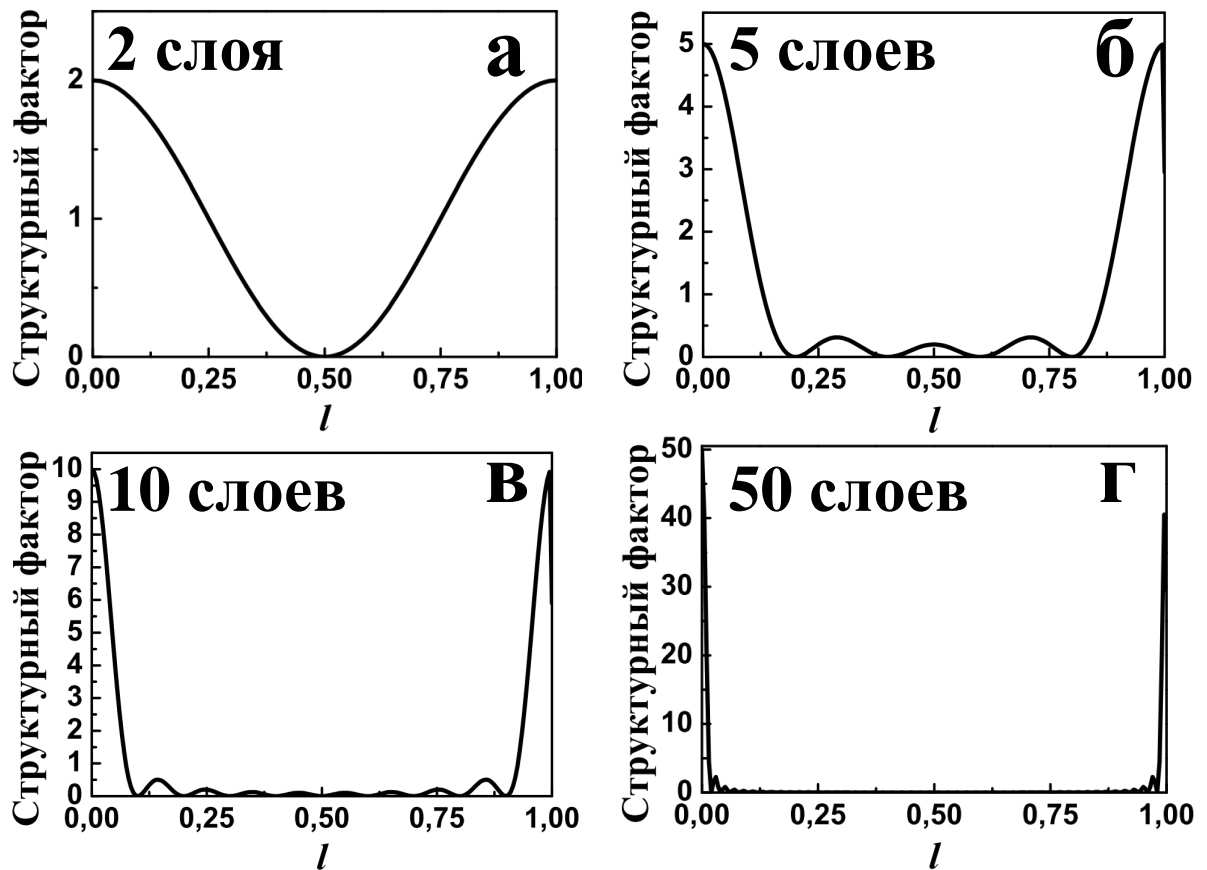


Рис. 2.9. (а) Структурный фактор брэгговских отражений для 2, 5, 10 и 50 плотноупакованных гексагональных слоев.

Иллюстрация этого выражения представлена на рис. 2.9 для нескольких значений N . Максимум структурного фактора равен N , в то время как ширина пика обратно пропорциональна N .

2.3. Интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на слоистых структурах

В начале главы 2, было упомянуто, что произведение структурного фактора с форм-фактором дает вероятность рассеяния, которая $I(\mathbf{Q}) \sim F(Q)S(\mathbf{Q})$.

Формула форм-фактора для упругих шаров с радиусом R представ-

лена следующим выражением (2.4). Длина дифракционного вектора Q вдоль брэгговского стержня низшего порядка ($10l$) изменяется как:

$$Q = \sqrt{b_1^2 + l^2 b_3^2}, b_1 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}}, b_3 = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{2}{3}}$$

где a – кратчайшее расстояние между двумя центрами соседних шаров. Для шаров находящихся в контакте $a = 2R$, тогда, $Q_z = b_3 \sqrt{\frac{8}{9} + l^2 b_3^2}$.

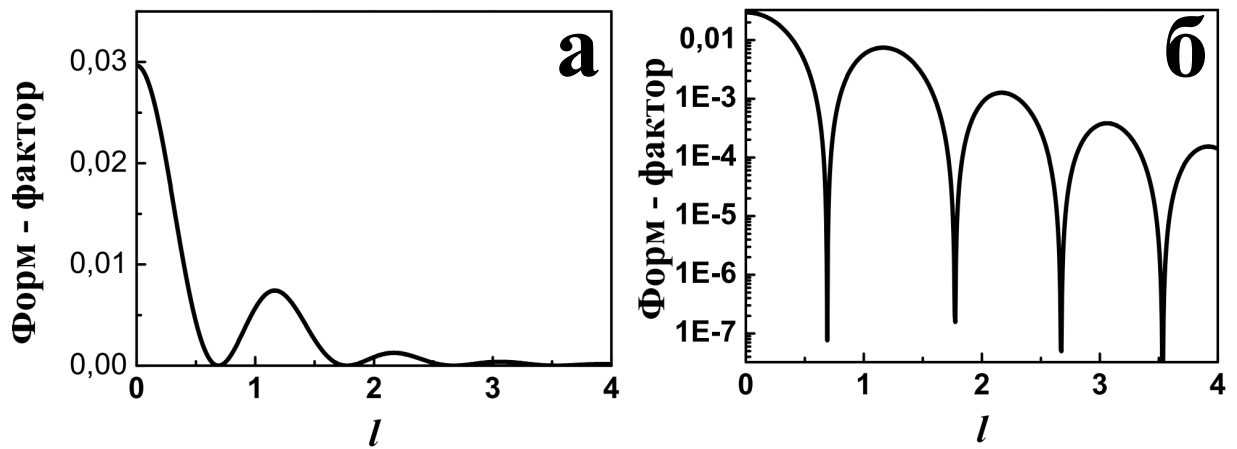


Рис. 2.10. форм-фактор шаров в диапазоне $0 < l < 4$ в (а) линейном и (б) логарифмическом масштабе.

На рис. 2.10 представлена зависимость форм-фактора от l , находящемся в диапазоне от 0 до 4. Рисунок показан в линейном и логарифмическом масштабе, в логарифмическом масштабе лучше видны минимумы форм-фактора.

Ниже представлены конечные формулы расчета интенсивности для рассмотренных выше значений α в бесконечном кристалле и кристалле, имеющим конечное число слоев.

1. Бесконечный кристалл с $\alpha = 0,5$. Формула интенсивности имеет

следующий вид:

$$I(Q) \sim F(Q)^2 \left[\frac{3}{5 + 4 \cos(Q_z d)} \right]. \quad (2.32)$$

На рис. 2.11 показана зависимость интенсивности рассеяния для $\alpha = 0,5$ для бесконечного числа слоев в (а) линейном и (б) логарифмическом масштабе.

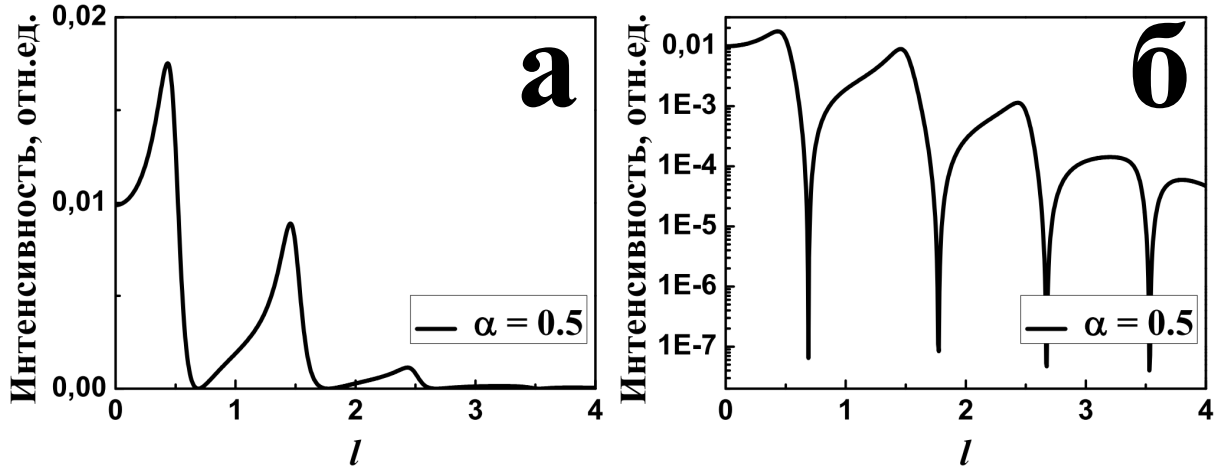


Рис. 2.11. Интенсивность рассеяния для $\alpha = 0,5$ для бесконечного числа слоев (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах

2. Бесконечный кристалл с $0 < \alpha < 1$ Формула интенсивности имеет следующий вид:

$$I(Q) \sim F(Q)^2 \left[1 + 3 \operatorname{Re} \left[H_e \frac{\rho_e e^{iQ_z d}}{1 - \rho_e e^{iQ_z d}} + H_0 \frac{\rho_0 e^{iQ_z d}}{1 - \rho_0 e^{iQ_z d}} \right] \right]. \quad (2.33)$$

На рис. 2.12 и рис. 2.15 показана зависимость интенсивности для $\alpha = 0,1$ и $\alpha = 0,9$ для бесконечного числа слоев (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах.

Видно, что с учетом форм-фактора вид кривой сильно изменяется. Для $\alpha = 0,1$ структурный фактор имел очень высокий пик при $l = 0,5$ (рис. 2.6(a)), но с учетом форм-фактора, интенсивность пика уменьшается

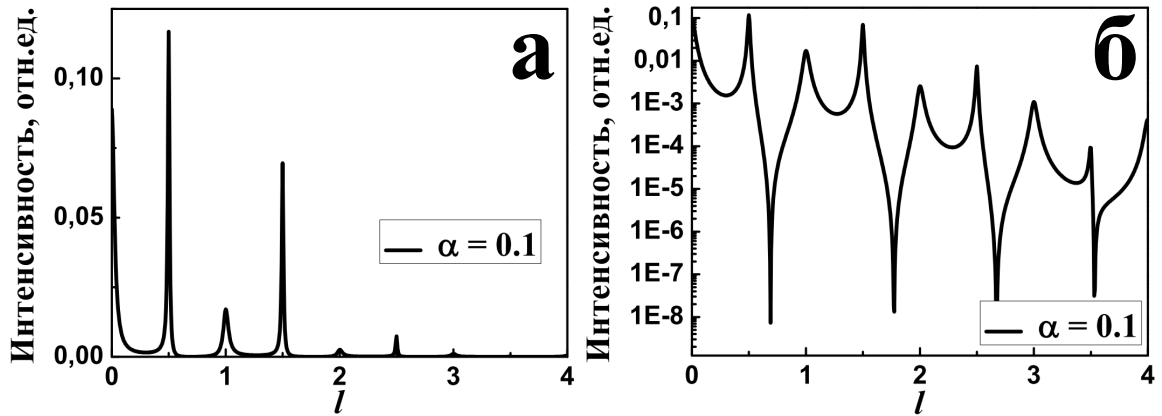


Рис. 2.12. Интенсивность рассеяния для $\alpha = 0,1$ для бесконечного числа слоев (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах

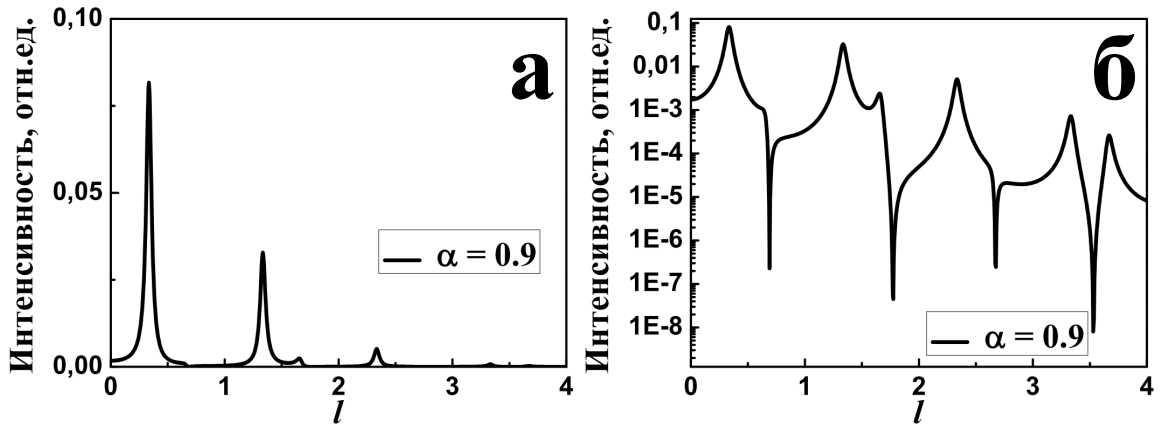


Рис. 2.13. Интенсивность рассеяния для $\alpha = 0,9$ для бесконечного числа слоев (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах.

с увеличением l . Для $\alpha = 0,9$ структурный фактор имеет два пика, один при $l/3$, а другой при $2l/3$ (рис. 2.6(б)). Благодаря форм-фактору, наблюдается только один пик. Второй пик находящийся при $l = 4/3$ почти виден, его можно лучше наблюдать в логарифмической шкале.

3. Конечное число слоев с $0 < \alpha < 1$ Формула интенсивности имеет

следующий вид:

$$I(Q) \sim F(Q)^2 \left[-1 + \frac{1}{N} 3Re \left[H_e \frac{(\rho_e e^{iQzd})^{N+1} - (N+1)\rho_e e^{iQzd} + N}{(1 - \rho_e e^{iQzd})^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + H_0 \frac{(\rho_0 e^{iQzd})^{N+1} - (N+1)\rho_0 e^{iQzd} + N}{(1 - \rho_0 e^{iQzd})^2} \right] \right]. \quad (2.34)$$

Когда имеется только один слой, вклад от структурного фактора будет незначительным. Интенсивность будет зависеть от форм-фактора частицы и представлять собой гладкую функцию. Однако, при добавлении второго слоя, на зависимости интенсивности появятся небольшие острые пики (за счет форм-фактора). Интенсивность для первых двух слоев является одинаковой для различных α . Причина в том, что для двух слоев, нет отличий между ГЦК и ГПУ укладкой. Интенсивность $I(Q)$ рассеяния для конечного кристалла с $N = 25$ для $\alpha = 0, 1$ и $\alpha = 0, 9$ представлены на рис. 2.14 и рис. 2.15, соответственно.

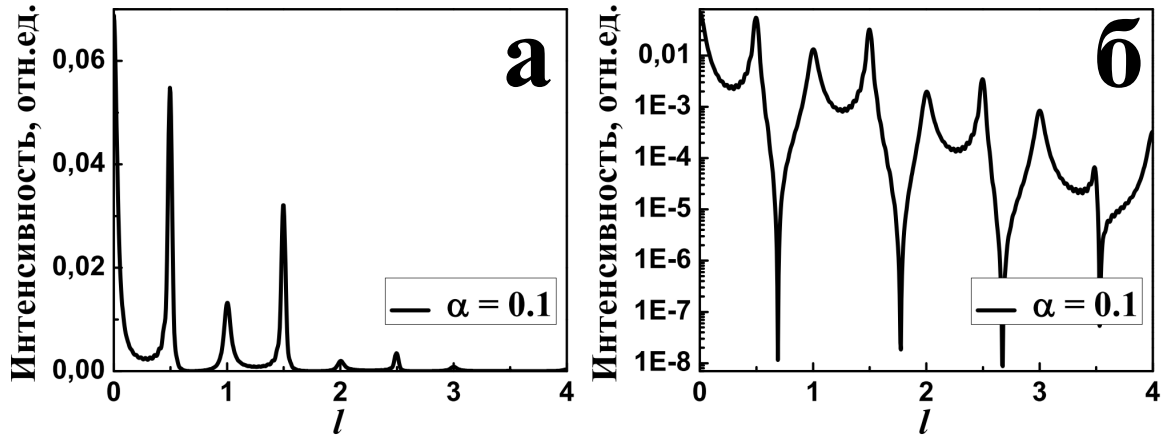


Рис. 2.14. Интенсивность рассеяния для $\alpha = 0, 1$ для конечного числа слоев $N = 25$ (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах

В главе представлена модель кристалла состоящего из шаров уложенных в гексагональные плотноупакованные слои. Получены выражения для

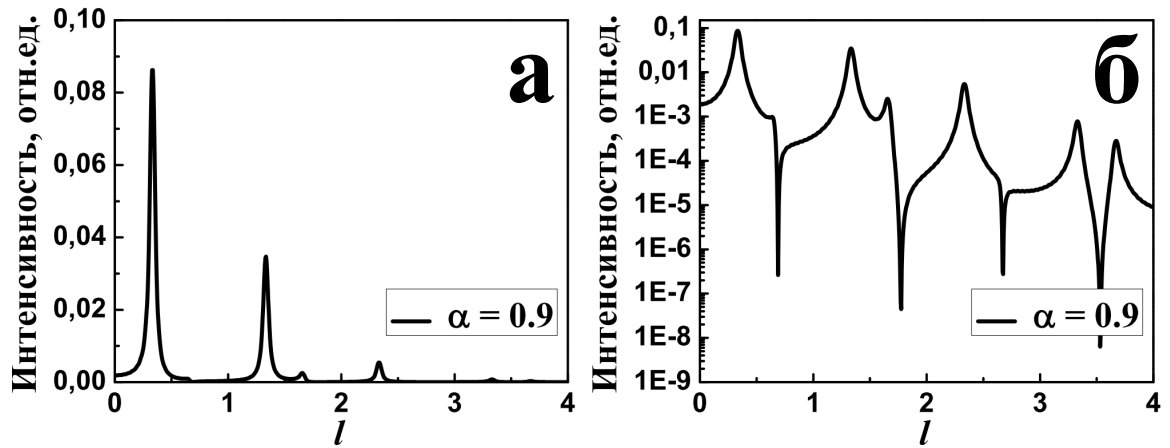


Рис. 2.15. Интенсивность рассеяния для $\alpha = 0,9$ для конечного числа слоев $N = 25$ для $\alpha = 0,9$ для бесконечного числа слоев (а) в линейном и (б) в логарифмическом масштабах.

рассеяния рентгеновского излучения на таких структурах. Показано, что выражения для расчета структурного фактора брэгговских отражений и стержней отличаются друг от друга.

3. Образцы и экспериментальные методы исследования

Основные задачи, которые были поставлены перед автором работы следующие:

1. Разработать и апробировать методику аттестации структуры коллоидных плёнок опалоподобных кристаллов, получаемых осаждением субмикронных монодисперсных сферических частиц на проводящих подложках, методом малоугловой дифракции синхротронного излучения.
2. Провести исследование структуры опалоподобных кристаллов на основе монодисперсных полистирольных сферических частиц диаметром 200–550 нм методом малоугловой дифракции синхротронного излучения.
3. На основе полученных дифракционных данных разработать методику количественной оценки качества синтезированных кристаллов, предложить модель для описания дифракционных данных.
4. Исследовать влияние типа подложки и электростатического потенциала прикладываемого к ней во время роста пленки на структуру кристаллов.
5. Провести исследование структуры инвертированных опалоподобных

кристаллов на основе никеля и кобальта. Определить кристаллическую структуру материала-заполнителя. Установить взаимосвязь между субструктурой инвертированного опала и атомной структурой материала-заполнителя.

6. Изучить и сравнить структуры природного и искусственного опалов.

3.1. Обоснование выбора объектов и методов исследования

Для решения поставленных задач, в качестве объектов исследования были выбраны коллоидные кристаллы, полученные методом конвективной самосборки из коллоидного раствора:

- прямые опалоподобные структуры, сформированные из монодисперсных полистирольных микросфер на полупроводниковых подложках ИТО ($10\% \text{SnO}_2 + 90\% \text{In}_2\text{O}_3$), на подложках слюды и стекла с напылённым проводящим тонким слоем золота;
- серии коллоидных опалоподобных структур, выращенные на полупроводниковых подложках ИТО, с приложением постоянного электрического потенциала к подложке;
- инвертированные опалоподобные структуры на основе кобальта и никеля различной толщины.

3.2. Синтез образцов

Образцы пленок коллоидных прямых и инвертированных опалоподобных кристаллов были получены на Факультете Наук о Материалах Мос-

ковского государственного университета им. М.В. Ломоносова (Москва) группой под руководством к.х.н. К.С. Напольского и к.х.н. Елисеева.

В диссертационной работе рассматриваются коллоидные кристаллы, получаемые самосборкой полимерных (полистирол и полиметилметакрилат) частиц с диаметром микросфер 450 нм, 500 нм, 550 нм, 650 нм и полидисперсностью менее 5 %. Описание метода конвективной самосборки представлено в параграфе 1.2, сама же технология получения коллоидных кристаллов состоит из нескольких стадий:

- получения монодисперсных микросфер;
- вертикального осаждения кристалла из коллоидного раствора;
- электроосаждения металла в поры исходной матрицы;
- инвертирования.

В качестве подложек были использованы: ИТО (indium tin oxide), слюда, монокристаллический кремний (Si(001)). Подложки ИТО представляли собой пластину стекла (500 мкм) с нанесенным на нее слоем полупроводника n-типа из окиси олова и индия (10% SnO₂ + 90% In₂O₃) толщиной 10 нм. Для создания проводящего покрытия на слюду (TED PELLA, пластина размером 25,4×76,2×0,1 мм³) и кремний (толщина 0,45 мм) напыляли слой золота толщиной 0,1÷0,3 мкм. Термическое напыление проводили с использованием универсального вакуумного поста ВУП-5, предварительно очистив поверхность. Для улучшения адгезии золота к кремнию после напыления металла, подложки отжигали в инертной атмосфере (поток аргона 5 мл/мин) при 300 °С в течение 1 часа.

Для исследования влияния электростатического потенциала на рост и структуру коллоидного кристалла была получена серия образцов пленок опалоподобных кристаллов с размером полистирольных микросфер 520 нм на подложках ИТО с приложением внешнего электростатического потенциала $U=0,1 \div 3$ В. Продолжительность осаждения микросфер варьировалась от 24 до 48 часов, что соответствовало длине пленки от 1,5 до 3 см.

Для исследования структуры и магнитных свойств были получены пленки инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля (Ni) и кобальта (Co) различной толщины.

Трехмерные инвертированные опалоподобные кристаллы на основе Ni получали методом электроосаждения из раствора электролита, содержащего $0,6\text{M NiSO}_4 + 0,1\text{M NiCl}_2 + 0,3\text{M H}_3\text{BO}_3 + 3,5\text{M C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при потенциале $E_d = -0,9$ В на подложки, покрытые золотом, и $E_d = -1$ В на подложки ИТО.

Инвертированные опалоподобные кристаллы на основе Co были получены из раствора электролита $0,2\text{M CoSO}_4 + 0,3\text{M H}_3\text{BO}_3 + 3\text{M C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при потенциале осаждения $E_d = -0,8$ В на подложки, покрытые золотом, и $E_d = -0,9$ В на подложки ИТО.

3.3. Методы исследования

3.3.1. Методы исследования структуры коллоидных кристаллов в прямом пространстве

Предварительную аттестацию микроструктуры образцов пленок коллоидных кристаллов и инвертированных материалов на их основе проводи-

ли с использованием сканирующего и растрового электронных микроскопов (СЭМ и РЭМ) Leo Supra 50 VP (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 5–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $\times 150000$. На поверхность непроводящих образцов перед исследованием наносили тонкий слой углерода с помощью термического напыления на установке Scancoat (Edwards, Великобритания).

Методом сканирующей электронной микроскопии определяли следующие структурные параметры исследуемых образцов: периодичность структуры; постоянную решетки; размеры частиц; толщину прямого или инвертированного опалоподобного кристалла (количество осаждённых слоев); области структурного упорядочения и разупорядочения (дефекты структуры) на поверхности образца.

На рис. 3.1(а-г) представлены типичные микрофотографии поверхности коллоидного опалоподобного кристалла на основе полистирольных микросфер, осажденных на полупроводящую подложку ИТО (с нулевым потенциалом) и инвертированного кристалла на основе никеля.

Микрофотографии были получены для двух серий образцов, которые отличались размером осаждаемых шаров, 500 нм и 400 нм, соответственно рис. 3.1(а, б)) и рис. 3.1(в, г). Пленки опалоподобных кристаллов представленные на рис. 3.1(а, в) впоследствии были заполнены металлом и инвертированы (рис. 3.1(а, в)). Видно, что на поверхности кристаллов присутствуют точечные и двумерные дефекты (выделены белыми кругами на рис. 3.1(а, б)), связанные с незначительной дисперсией микросфер по размерам и условиям синтеза. Однако большинство кристаллов имеют почти идеальное упорядочение частиц в гексагональном плотноупакован-

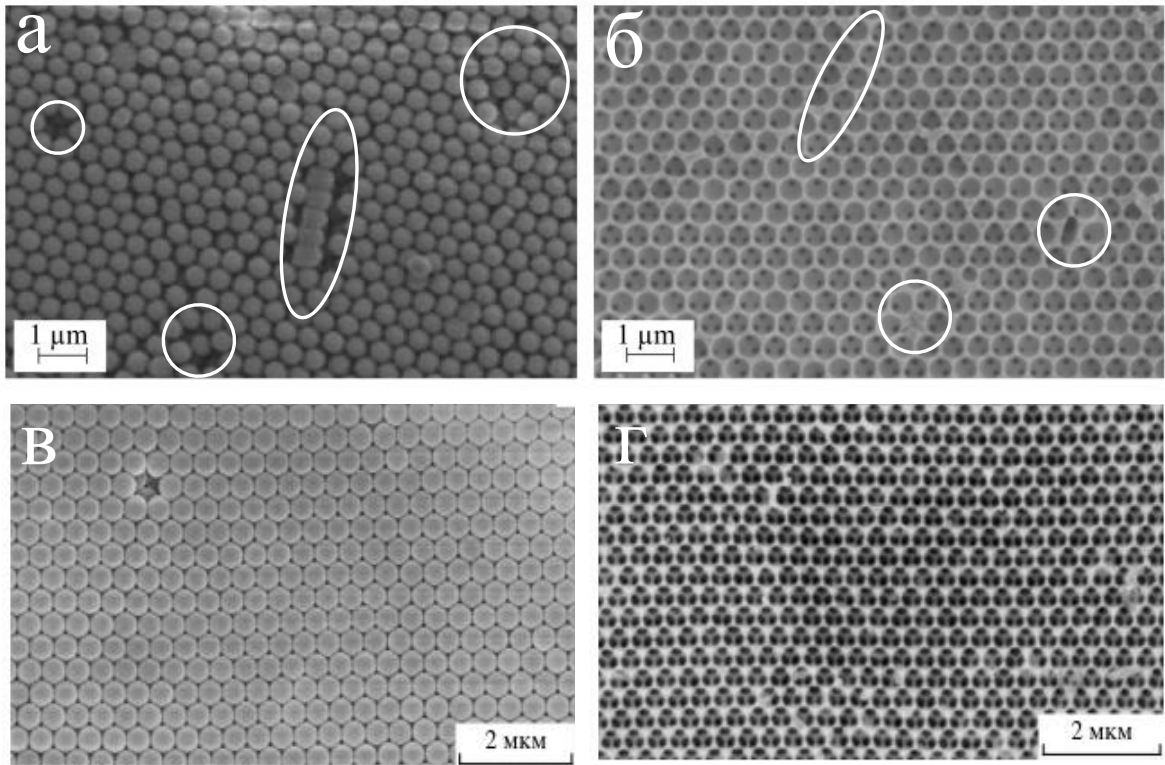


Рис. 3.1. Типичные микрофотографии поверхности (а, в) коллоидного опалоподобных кристаллов и (б, г) инвертированных кристаллов на основе никеля. Дефекты на поверхности кристаллов выделены белыми кругами и овалом (рис. 3.1(а, б)). Данные рис. 3.1(в, г) демонстрируют возможность получения кристаллов как с идеальным упорядочением шаров в слое, так и с дефектным.

3.3.2. Малоугловая дифракция синхротронного излучения с микрорадианным разрешением

Эксперименты по малоугловой рентгеновской дифракции были проведены на Голландско-бельгийской линии BM 26 DUBBLE Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Схема установки представлена на рис. 3.2. Пучок релятивистских электронов (1)

проходя через поворотный магнит (2), испускает рентгеновское излучение высокой интенсивности (до $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/мм² в секунду), которое для увеличения длины когерентности проходит через щель (3), размером 30×30 мкм². Монохроматор (4) – система кремниевых зеркал, отсекает пучок с длиной волны $\lambda = 0,95 - 0,98 \text{ \AA}$ ($E = 12-13 \text{ эВ}$ $\delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$), который затем попадает на коллимирующее вогнутое зеркало (5). Через

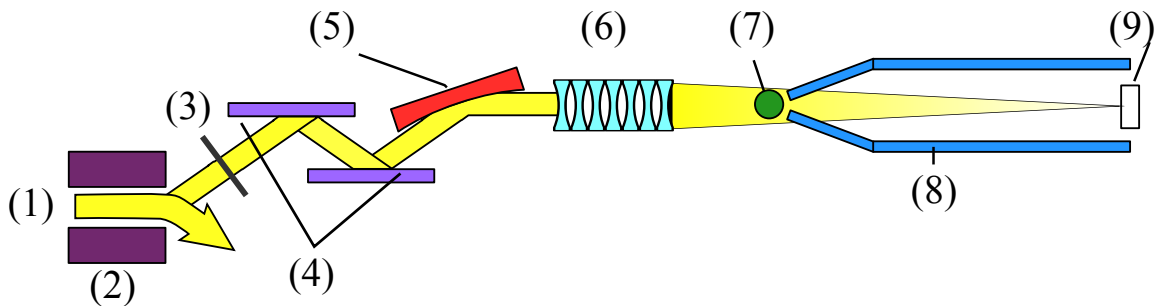


Рис. 3.2. Принципиальная схема установки малоугловой рентгеновской дифракции на линии BM 26 DUBBLE Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция)

фокусирующую систему бериллиевых линз (6) [64, 102, 103], установленных прямо перед образцом (7), закрепленным на гониометрической головке. Область засветки образца составляет $0,5 \times 0,5$ мм². Рассеянное на образце синхротронное излучение через вакуумированную трубу длиной 8 метров (8) попадает на двумерный CCD - детектор (9) Photonic Science с разрешением 4008×2671 пикселей и размером пикселя 22×22 мкм² или 9×9 мкм². Принципиальное отличие данной установки от стандартных малоугловых линий, является использование системы бериллиевых линз, которое позволяет достигать углового разрешения порядка 10 мкрад и изучать структу-

ры с периодичностью несколько сотен нанометров.

Образцы пленок опалоподобных кристаллов устанавливали на гониометрическую головку, которая позволяла перемещать образец вдоль трех взаимноперпендикулярных направлений – X , Y , Z и поворачивать образец на углы ψ от -10° до 10° (вокруг X), ϕ от -15° до 15° (вокруг Y) и ω от -90° до 90° (вокруг Z). Карты дифракции синхротронного излучения получали для различных углов поворота пленки коллоидного кристалла вокруг вертикальной оси Z в пределах $-70^\circ \leq \omega \leq 70^\circ$, с шагом 1° . При этом ориентация образца выбиралась так, что при $\omega = 0^\circ$ пучок падал на образец по направлению $[111]$ в базисе ГЦК решетки, а при вращении плоскость падения содержала высокосимметричные отражения, такая геометрия эксперимента соответствовала вращению образца вокруг кристаллографического направления $[\bar{2}02]$. Время измерения одной дифракционной картины составляли от 0,1 до 5 с.

3.3.3. Широкоугольная (порошковая) дифракция синхротронного излучения

Рентгенофазовый анализ инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта проводился на установке швейцарско-норвежской линии BM 01A SNBL Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Схема установки представлена на рис. 3.3.

Синхротронное излучение высокой интенсивности (1), испускаемое потоком релятивистских электронов, отклоняемых магнитным полем, проходит через первичные щели (2) для увеличения длины когерентности. За-

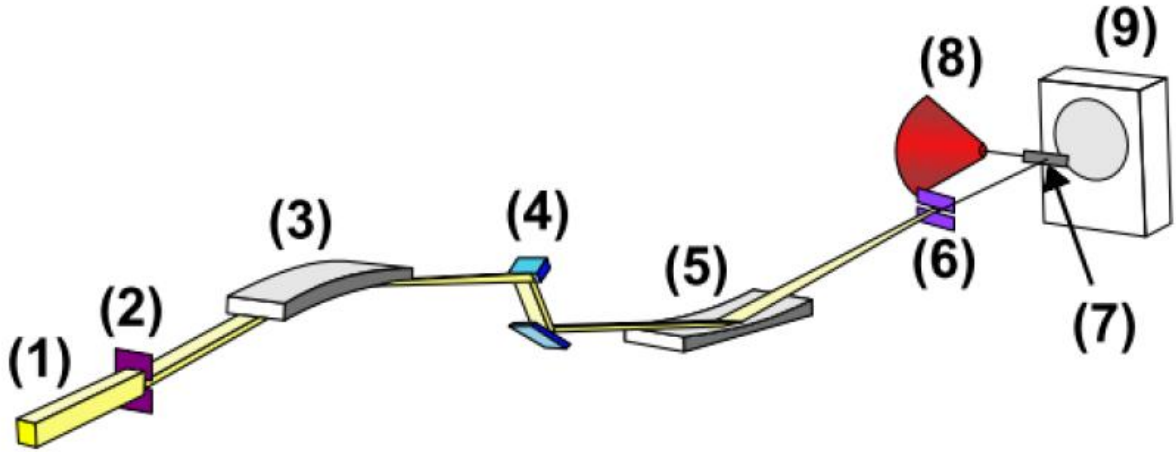


Рис. 3.3. Принципиальная схема установки широкоугольной (порошковой) рентгеновской дифракции на линии BM 01 SNBL Швецарско-норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция)

тем оно попадает на коллимирующее вогнутое зеркало с родиевым (Rh) покрытием (3) и двукристалльный кремниевый монохроматор (4), выделяющий излучение с длиной волны $\lambda = 0,7167 \text{ \AA}$ ($E \sim 9 \text{ эВ}$). После чего фокусируясь вторым вогнутым зеркалом (5), и проходя через вторичные щели (6), пучок рассеивается на образце, закрепленном на одноосевой гониометрической головке (8), засвечивая область размером $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$, и попадает на двукоординатный детектор Image Plate Mar 345 (9) диаметром 345 мм и разрядностью 17 бит. Расстояние образец – детектор составляло 150 мм. В качестве калибранта использовали гексаборид лантана (LaB_6). Измерения проводились для различных углов ω между направлением волнового вектора синхротронного излучения и нормалью к плоскости поверхности кристалла (осью [111] структуры инвертированного опалоподобного кристалла) в диапазоне углов $-90^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$. Экспериментальные точки,

близкие к 90° были исключены из рассмотрения из-за сильного поглощения излучения пленкой образца.

В ходе исследования были получены типичные картины широкоугольной дифракции – системы концентрических колец, которые впоследствии были проинтегрированы по азимутальному углу.

Оптимальными методами решения поставленных задач являются:

- малоугловая рентгеновская дифракция;
- широкоугольная рентгеновская дифракция.

Такой выбор методов исследования обусловлен несколькими факторами. Измеренная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей соответствует квадрату модуля Фурье-преобразования распределения электронной плотности в материале, поэтому рентгеновские методы могут быть использованы для выяснения структуры материала, при этом исследования в области малых углов обусловлены размером частиц, формирующих кристалл, т. е. опалоподобные прямые и инвертированные кристаллы. Методы являются не разрушающими, что позволяет исследовать оптические, магнитные и транспортные свойства (в случае инвертированных кристаллов) в дальнейшем.

Широкоугольная рентгеновская дифракция необходима для оценки кристаллической структуры никеля и кобальта и выявления взаимосвязи между структурой образцов и атомной структурой осаждаемого материала.

4. Исследование структуры опалоподобных кристаллов и инвертированных опалов

4.1. Влияние типа подложки на структуру

Существенное влияние на рост опалоподобных кристаллов и их структуру оказывает тип подложки. Подложка определяет угол смачивания между мениском и поверхностью, на которой будет происходить осаждение коллоидных частиц и формирование пленки. Шероховатость подложки, микроскопические дефекты, такие как трещины и сколы являются причиной возникновения дефектов, нарушения укладки слоев в самом кристалле, что приводит к ухудшению структуры. Однако, использование структурированных подложек с заданным рисунком, который создают литографией [104, 105], позволяет задавать направление роста и высокое качество структуры формируемого кристалла.

Нас интересовали подложки с проводящим слоем для последующего синтеза инвертированных металлических кристаллов методом электроосаждения.

В данном разделе рассмотрены опалоподобные кристаллы, осажденные на два типа проводящих подложек: слюда с напыленным проводящим тонким слоем золота (**OLC_mica_Au**) и стекло с тонким полупроводниковым слоем индий-оловянного оксида $10\%SnO_2+90\%In_2O_3$, (**OLC_ITO**). Пленки были осаждены из коллоидного раствора монодисперсных поли-

стирольных шаров диаметром 520 ± 10 нм.

4.1.1. Исследование структуры в прямом пространстве

Микрофотографии, полученные сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), с поверхности образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO** опалоподобных пленок представлены на рис. 4.1. Отчетливо видно, что полистирольные шары в слое уложены в гексагональном порядке. Однако поверхность образца разбита на структурные домены и имеет точечные и линейные дефекты. Наблюдаемый верхний слой образца может соответствовать либо плоскости (111) ГЦК решетки, где слои чередуются в порядке $ABCABC\dots$, либо плоскости (0001) гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) с чередованием слоев $ABABAB\dots$, либо внешней поверхности некой структуры, образованной произвольным чередованием плотноупакованных слоев (СГПУ). Определить тип структуры кристалла более точно по микрофотографиям затруднительно.

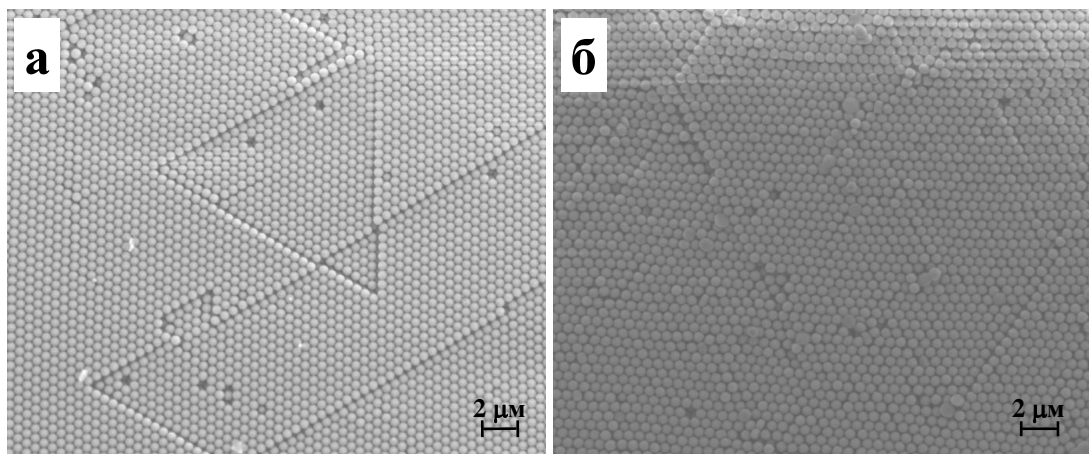


Рис. 4.1. Микрофотографии СЭМ с поверхности опалоподобных кристаллов осажденных на **OLC_mica_Au** (а) и **OLC_ITO** (б)

4.1.2. Исследование структуры в обратном пространстве

Исследование типа структуры проводилось методом ультромалоугловой дифракции синхротронного излучения (параграфе 3.3.2. Основой определения структурного порядка в подобных кристаллах является анализ дифракционных картин, полученных при распространении волны вдоль главных кристаллографических направлений.

Выделенными направлениями идеальной ГЦК структуры могут быть пространственные диагонали куба – четыре оси $\langle 111 \rangle$, ребра куба – оси $\langle 100 \rangle$ или диагонали граней куба – оси $\langle 110 \rangle$. Если рентгеновское излучение направить перпендикулярно подложке (вдоль оси $[111]$ коллоидного кристалла), а ось вращения образца направить вдоль оси $[20\bar{2}]$ коллоидного кристалла и принять такую ориентацию, как положение с углом вращения $\omega = 0^\circ$, то характерными углами будут $\omega = 19,5^\circ$ ($\mathbf{q} \parallel [\bar{1}11]$), $\omega = 35,3^\circ$ ($\mathbf{q} \parallel [110]$) и $\omega = 54,7^\circ$ ($\mathbf{q} \parallel [100]$). Следует отметить, что для упаковок $ABCABC\dots$ и $ACBACB\dots$ наблюдается инверсно-симметричное расположение узлов обратной решетки. Если при повороте кристалла на одинаковые, но противоположные по знаку углы ω , получается одинаковая дифракционная картина, то в образце одновременно присутствуют обе фазы ($ABCABC\dots$ и $ACBACB\dots$), и можно заключить, что образец имеет плоскости двойникования. Для идеальной двойникованной ГПУ структуры должны наблюдаться максимумы сопоставимой интенсивности, соответствующие углам $\omega = 0^\circ, \pm 27,9^\circ$ и $\pm 46,7^\circ$ [106]. Таким образом, из анализа дифракционной картины исследуемых образцов, анализа интенсивностей и положения отдельных рефлексов, можно сделать заключение о типе

структурного упорядочения и степени дефектности исследуемых образцов опалоподобных кристаллов.

Дифракционные картины рассеяния синхротронного излучения с микрорадианным разрешением для образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO** представлены на рис. 4.2(а-в) и 4.2(г-е) соответственно, на рис. 4.2(ж-и) приведены наборы брэгговских рефлексов соответствующих ГЦК структуре в геометрии эксперимента. Система координат XYZ связана с геометрией постановки эксперимента (параграф 3.3.2).

Дифракционные картины преимущественно имеют точечный вид, а наличие отражений высоких порядков свидетельствует о высокой степени упорядоченности структуры полученных образцов. Уширение рефлексов, например на рис. 4.2(г) может указывать на наличие доменов с некоторой мозаичностью (около 10 %) их ориентации. Также наличие сдвоенных рефлексов, свидетельствует о сосуществовании нескольких фаз упорядочения в области облучаемой рентгеновским пучком рис. 4.2(в). Общей особенностью всех образцов является существование внутреннего кольца брэгговских отражений при $\omega = 0^\circ$ рис. 4.2(а, г). Исходя из предположения, что исследуемые образцы имеют ГЦК структуру, первый порядок отражений должен наблюдаться от семейства плоскостей (101), для соответствующего волнового вектора \mathbf{q}_{202} . Однако, наблюдаемое внутреннее кольцо брэгговских отражений, соответствуют волновому вектору \mathbf{q}_{hex} для ГПУ структуры. Из рис. 4.2(а) видно, что образец **OLC_mica_Au** имеет тенденцию к образованию ГЦК структуры, $\alpha > 0,5$ независимо от типа подложки, это следует из качественного анализа дифракционных данных. Интенсивность внутреннего кольца I_1 брэгговских рефлексов для этого об-

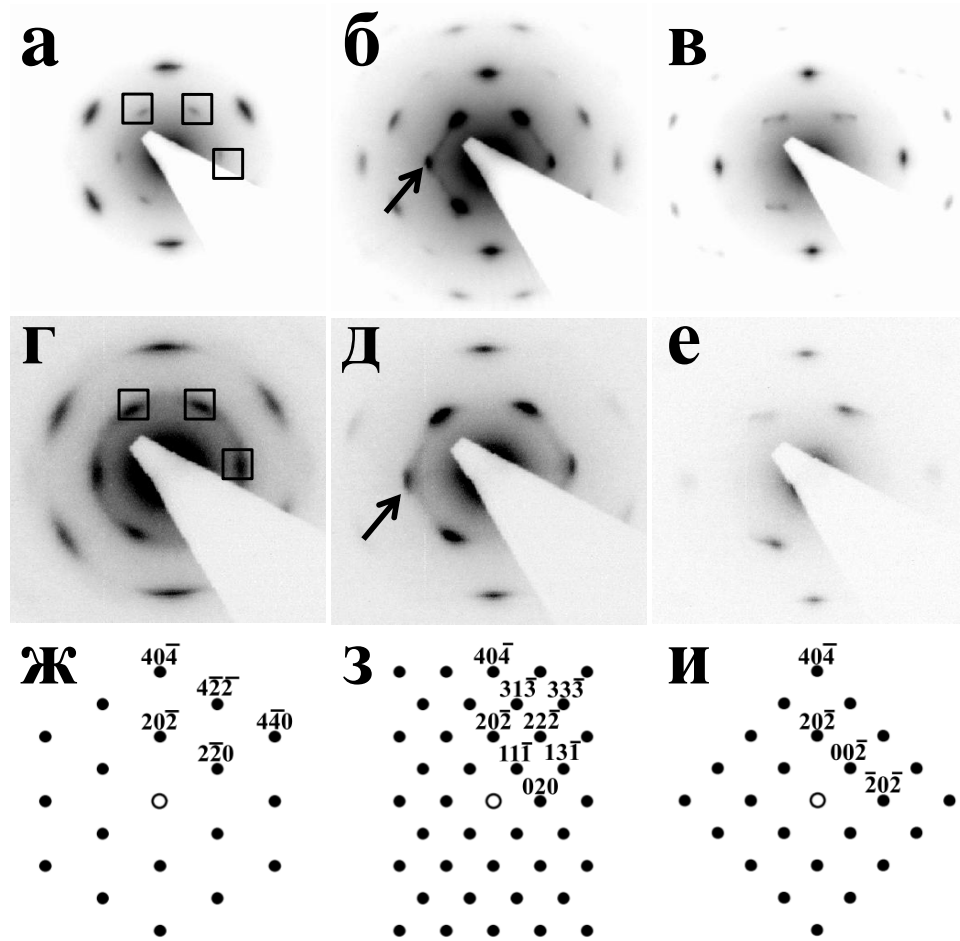


Рис. 4.2. Дифракционные карты рентгеновского рассеяния с микрорадианным разрешением, полученные при вращении образца на углы $\omega = 0^\circ$ (а, г), 35° (б, д) и 55° (в, е), для образцов **OLC_mica_Au** (первый ряд) и **OLC_ITO** (второй ряд). В третьем ряду приведен набор брэгговских рефлексов, соответствующих ГЦК структуре

разца меньше, чем интенсивность внешнего кольца I_2 брэгговских рефлексов ($I_1 < I_2$). Противоположная ситуация наблюдается для пленок осажденных на **OLC_ITO**. Видно (рис. 4.2(г)), что интенсивность внутреннего кольца брэгговских рефлексов больше, чем интенсивность внешнего кольца брэгговских рефлексов ($I_1 > I_2$). Появление брэгговских отражений, обозначенных квадратами, обусловлено конечной толщиной коллоидного

кристалла, что вполне согласуется с данными СЭМ, так как количество гексагонально-упорядоченных слоев не превышает 15 в направлении $[111]$ (перпендикулярном плоскости подложки). Кроме того, можно предположить, что пики внутреннего кольца принадлежат ГПУ-структуре, а синтезированные образцы состоят из больших структурных блоков с ГЦК или ГПУ упорядочением. При этом интенсивность дифракционных максимумов внутреннего кольца заметно меньше интенсивности рефлексов второго порядка, тем не менее, большая часть брэгговских пиков была проиндцирована с применением модели идеальной ГЦК структуры. При повороте на $\omega = 19^\circ$ и 35° во внутреннем кольце появляются рефлексы от рассеяния рентгеновского излучения на плоскостях (111) и (020) , а при повороте на $\omega = 55^\circ$ – на плоскостях (200) , что хорошо согласуется с изложенной выше теорией, позволяющей по виду дифракционных картин делать заключения о типе упорядочения опалоподобных кристаллов.

4.1.3. Количественная аттестация структуры и качества кристалла

Анализ зависимости интенсивности рассеяния отдельных рефлексов от длины волнового вектора \mathbf{q} для образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO** представлен на рис. 4.3 (а, б), соответственно. Экспериментальные значения величины вектора обратной решетки \mathbf{Q} для рефлекса $[[20\bar{2}]]$ и для рефлекса $[[\bar{1}1\bar{1}]]$ ГЦК структуры представлены в таблице 4.1. Они согласуются с расчетными значениями $Q_{20\bar{2}}^{cal}$ и $Q_{\bar{1}1\bar{1}}^{cal}$ при диаметре полистирольных шаров 520 ± 10 нм. Постоянная решетки этих кристаллов составляет $a_0 = 740 \pm 20$ нм.

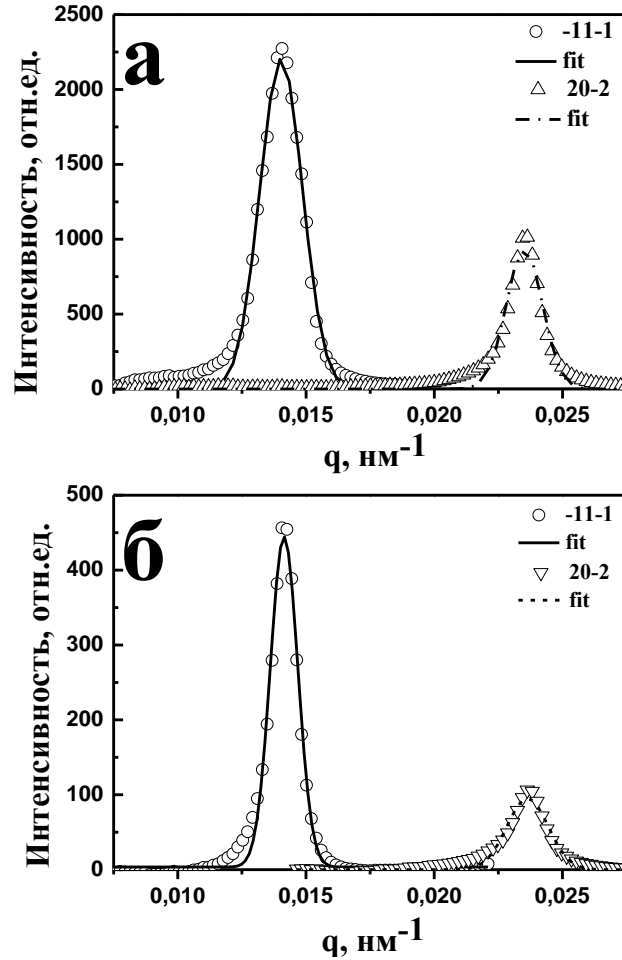


Рис. 4.3. Зависимости интенсивности рассеяния отдельных рефлексов от длины волнового вектора q для образцов **OLC_mica_Au**(а) и **OLC_ITO**(б).

Таблица 4.1. Усредненные значения положения центров рефлексов от семейства плоскостей $(20\bar{2})$ и $(\bar{1}1\bar{1})$ полученные из экспериментальных данных рис. 4.3 для образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO** и рассчитанные теоретически.

Параметры	теор. расчет	OLC_mica_Au	OLC_ITO
$Q_{(20\bar{2})}, \text{nm}^{-1}$	0,0241	$0,0235 \pm 0,001$	$0,0236 \pm 0,001$
$Q_{(\bar{1}1\bar{1})}, \text{nm}^{-1}$	0,0148	$0,0140 \pm 0,001$	$0,0141 \pm 0,001$

При внимательном рассмотрении рис. 4.2(б, д), между рефлексами, обусловленными отражениями от семейства плоскостей $\{111\}$ и $\{020\}$, хорошо видны соединяющие их линии — дифракционные стержни вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$, которые отмечены стрелками. Проявление этих стержней на дифракционных картинах связано с нарушением чередования гексагонально-упорядоченных плоскостей вдоль направлений $\{111\}$ опалоподобного кристалла. Очевидно, что плоскости двойникования лежат как раз между соседними плоскостями из семейства (111) . Такой вывод отчасти подтверждается данными СЭМ на рис. 4.1, где на поверхности образца хорошо видны линии планарных дефектов, выходящих на поверхность образца. С другой стороны, в обратном пространстве узел обратной решетки представлен некоторой эффективной длиной, а не точкой, так что отражение возможно наблюдать и при небольшом отклонении от точного условия Вульфа-Брэгга. Это дает нам возможность проанализировать степень структурного упорядочения по угловой зависимости интенсивности дифракционных рефлексов. Известно, что в опалоподобных кристаллах плотноупакованные гексагональные слои шаров уложены стопкой в направлении перпендикулярном подложке, которое совпадает с направлением $[111]$ ГЦК кристалла. Зная, что в малоугловом диапазоне сфера Эвальда может рассматриваться как плоскость, секущая обратное пространство, перейдем от угловой зависимости интенсивности дифракционных рефлексов к профилю распределения интенсивности вдоль кристаллографического направления $[111]$ или брэгговского стержня. Благодаря такому переходу, мы можем оценить вероятность образования ГЦК структуры — α , в синтезированных кристаллах. Используя теорию Вильсона

(раздел 2.2), было проведено численное моделирование профиля функции распределения интенсивности вдоль кристаллографического направления [111]. Экспериментальные кривые и результаты моделирования для образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO** представлены на 4.4(а, б), соответственно. Согласованность экспериментальных и расчетных данных наблюдается для образца **OLC_mica_Au**, для которого $\alpha = 0,75$.

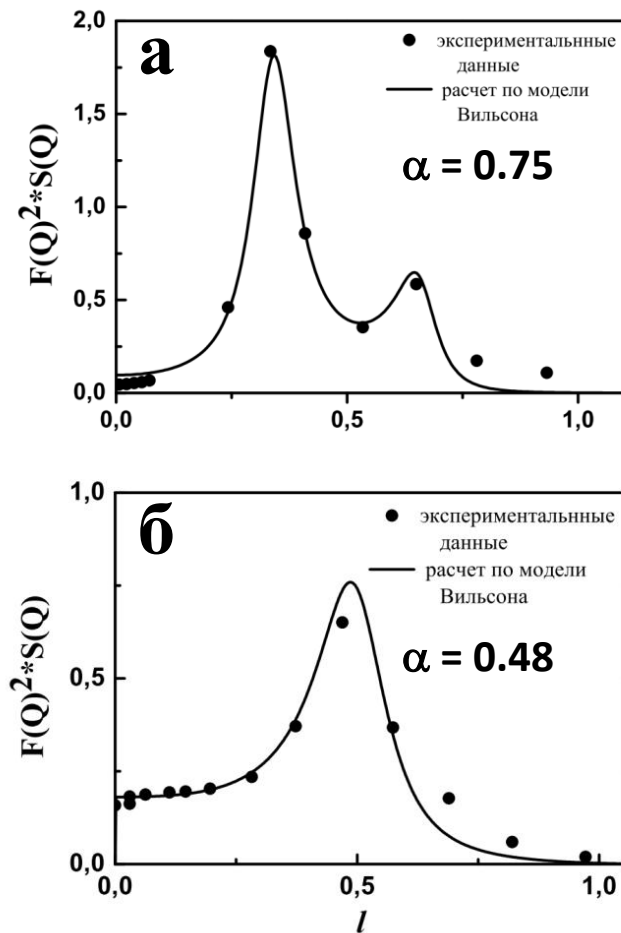


Рис. 4.4. Зависимости профиля распределения интенсивности рефлексов вдоль кристаллографического направления [111] для образцов вращения ω для образцов **OLC_mica_Au** (а) и **OLC_ITO** (б)

Проводя анализ ширины пиков $\bar{1}1\bar{1}$ и $\bar{2}0\bar{2}$ на полувысоте (FWHM) можно определить средний размер структурного домена L_{cor} , который ха-

рактически характеризует пространственные масштабы упорядоченности структуры. В плоскости пленки (XY) размер структурного домена оценивается по формуле $L_{long} = \frac{2\pi}{\Delta Q}$ из ширины пиков зависимости интенсивности от $I(Q)$. L_{coh} определяет упорядоченность в направлении перпендикулярном рентгеновскому пучку. Поперечная размер структурного домена (YZ), рассчитывается по формуле $L_{trans} = \frac{2\pi}{Q \sin(\Delta\omega)}$ из ширины пика кривой качания. L_{trans} определяет периодичность вдоль направления рентгеновского пучка. Азимутальное сечение рефлексов с последующим анализом ширины пиков на полувысоте позволяет оценить мозаичность структуры, т.е. относительную разориентацию доменов в плоскости XY, при нормальном падении рентгеновского пучка ($\omega = 0^\circ$). Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Параметры описывающие качество кристаллической структуры образцов **OLC_mica_Au** и **OLC_ITO**

Параметры	OLC_mica_Au	OLC_ITO
α	$0,75 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,04$
мозаичность $\phi, ^\circ$	$12,17 \pm 0,5$	$14,26 \pm 0,28$
$L_{long}^{(202)}$, МКМ	$4,16 \pm 0,4$	$3,63 \pm 0,3$
$L_{tran}^{(202)}$, МКМ	$2,21 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,2$

4.1.4. Выводы

Наиболее упорядоченные структуры были сформированы на слюдяных подложках с напыленным тонким слоем золота. Вероятность образования ГЦК структуры составляет 75% для образца **OLC_mica_Au**, в то время как для образца, осажденного на **OLC_ITO** она равна 50%. Средняя величина разориентации доменов в плоскости XY для образцов,

осажденных на тонкий слой золота, составляет 12° . Зная периодичность укладки слоев вдоль направлений $[202]$ и $[111]$, мы оценили, что нарушение последовательности $ABCABC$. в укладке слоев происходит в среднем в каждом 9 слое для образца **OLC_mica_Au**, а для **OLC_ITO** в каждом 5 слое. По величине корреляционной длины рассеяния, качество пленок осаждённых на проводящий слой золота сопоставимо. Однако, следует учитывать шероховатость самой подложки, до напыления слоя золота. Слюда, как правило, расслаивается по плоскостям скола и дефекты на ее поверхности имеют атомарный характер, что несущественно для шаров диаметром 520 ± 10 нм. При этом поверхность стекла неоднородна, что может приводить к появлению дислокаций и возникновению планарных дефектов.

Таким образом, можно заключить, что формирование опалоподобных кристаллов на проводящих подложках с тонким слоем золота предпочтительнее осаждения пленок на подложках с полупроводниковым слоем индий-оловянного оксида.

Работа была выполнена в соавторстве и ее результаты опубликованы в журнале Физика твердого тела [107].

4.2. Влияние электростатических сил на рост кристалла и структуру

Полистирольные микросферы в водной суспензии являются отрицательно заряженными частицами, благодаря наличию на их поверхности оборванных химических связей, карбоксильных и сульфо-групп [18, 19, 36, 56, 57, 108–110]. Была поставлена задача исследовать влияние электростати-

ческих сил на рост и структуру опалоподобных кристаллов, для чего была синтезирована серия пленочных образцов коллоидных кристаллов, полученных путем осаждения сферических субмикронных частиц полистирола на вертикально закрепленные проводящие подложки при наложении внешнего электрического поля.

4.2.1. Исследование структуры в прямом пространстве

Опалоподобные плёнки были получены при приложении напряжения электрического поля от 0 до 3 В. Микрофотографии опалоподобных кристаллов, выращенных на отрицательно и положительно заряженной подложке, представлены на рис. 4.5. Картины (а) и (в) соответствуют поверхности пленки и (б, г) сколу кристалла осажденного при напряжении $U = 1,5$ В на отрицательно заряженной подложке и $U = 3$ В на положительно заряженной подложке, соответственно. Видно, что на отрицательно заряженной подложке частицы упорядочены в периодический массив, однако, присутствуют такие дефекты, как вакансии и линейные дефекты (рис. 4.5(а)). Видимые линейные дефекты являются типичными для кристаллов, выращенных методом вертикального осаждения $[111, 112]$, и приводят к смещению упорядоченных слоев $[112]$.

Рис. 4.5(г) демонстрирует сильно дефектную кристаллическую структуру, формируемую на положительно заряженной подложке. Видно, что заряженные частицы сначала хаотично осаждались на подложку, однако, при достижении некоторой критической толщины они стали упорядочиваться в структуру. Следует отметить, что на поверхности такой кристаллической пленки наблюдаются множественные дефекты и разупорядочен-

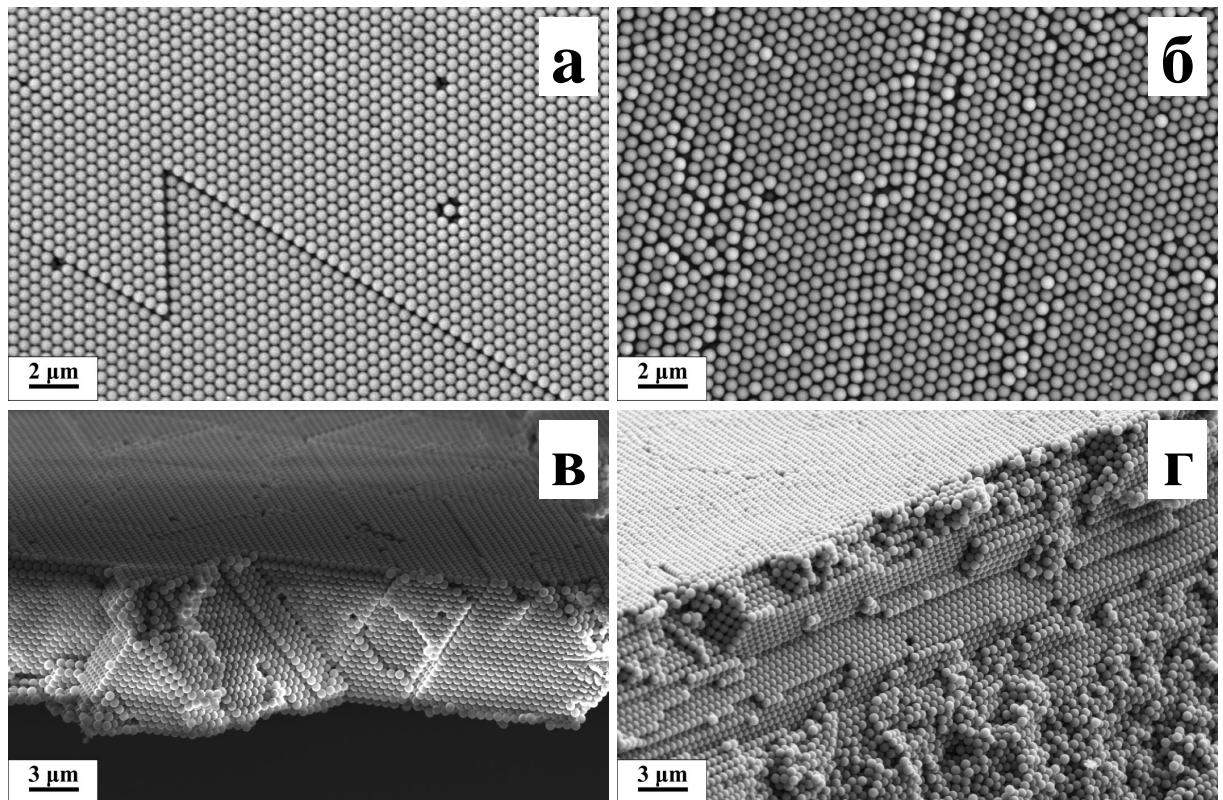


Рис. 4.5. СЭМ изображения опалоподобных кристаллов, полученных методом вертикального осаждения в присутствии внешнего электрического поля приложенного перпендикулярно к подложке. Картины (а) и (в) соответствуют поверхности и сколу кристалла осажденного при $U = -1,5$ В, (б) и (г) - при $U = +3$ В

ные области (рис. 4.5(б)). Это связано с электростатическим взаимодействием (притяжением) между отрицательно заряженными частицами и положительным электродом, такое взаимодействие является, вероятно, более сильным, чем взаимодействие между полистирольными сферами, имеющими небольшую вероятность изменения своей позиции и нахождения места в кристалле. Упорядочение верхних слоев сформированных коллоидных кристаллических пленок обусловлено, вероятно, экранированием кулоновского взаимодействия подложки с нижними слоями (рис. 4.5(г)). На

микрофотографиях сколов образцов видно, что толщина коллоидной пленки сформированной на отрицательно заряженной подложке значительно меньше, чем для соответствующего значения напряжения на положительно заряженной подложке. Зависимость толщины пленки от приложенного напряжения представлена на рис. 4.6.

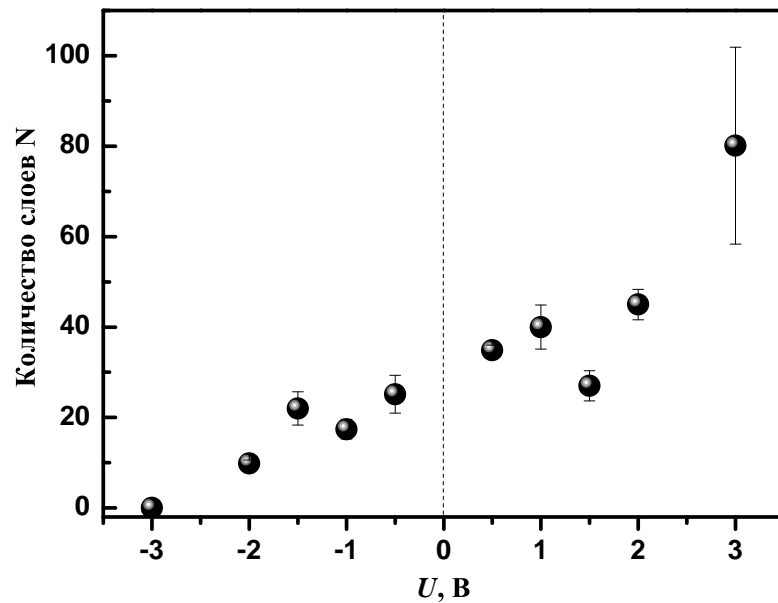


Рис. 4.6. Зависимость толщины коллоидной пленки от приложенного напряжения U . Отрицательные значения U соответствуют значениям на катоде, а положительные U на аноде.

4.2.2. Исследование структуры в обратном пространстве

Количественную оценку влияния электрического поля на структурное упорядочение коллоидных пленок проводили по картинам малоугловой дифракции синхротронного излучения, полученным в диапазоне углов от $-70^\circ \leq \omega \leq 70^\circ$. Из анализа дифракционных данных определены па-

раметры упорядочения и проведена трехмерная визуализация обратного пространства опалоподобного кристалла [113].

На рис. 4.7(а – в) представлены типичные образцы картин малоугловой дифракции, измеренные для различных ориентаций коллоидного кристалла, соответствующие зонам с наименьшими индексами ГЦК структуры, которыми являются зона (111) при $\omega = 0^\circ$, зона (101) при $\omega = -35,3^\circ$ и зона (010) при $\omega = 54,7^\circ$ (ω – угол вращения вокруг вертикальной оси, которая юстирована вдоль оси $[10\bar{1}]$ кристалла и совпадает с осью Y схемы эксперимента. Схема эксперимента представлена в параграфе 3.3.2. На дифракционных картинах присутствует большое число брэгговских рефлексов, которые могут быть индцированы в терминах ГЦК структуры с размером кубической ячейки кристалла $a_0 = 750 \pm 20$ нм. Соответствующие индексы приведены на рис. 4.7(г–е). В дополнение к индцированным брэгговским пикам, дифракционные картины демонстрируют особенности, которые не могут быть определены в ГЦК структуре (выделены квадратами на рис. 4.7(а)). Эти брэгговские рефлексы, могут принадлежать либо ГПУ структуре, сосуществующей с ГЦК структурой, либо являться частью диффузных стержней в обратном пространстве. Последнее утверждение связано с конечной толщиной пленки и/или с существованием дефектов упаковки вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ куба. Полная информация об этом типе разупорядочения может быть получена из распределения интенсивности рассеяния в трехмерном обратном пространстве.

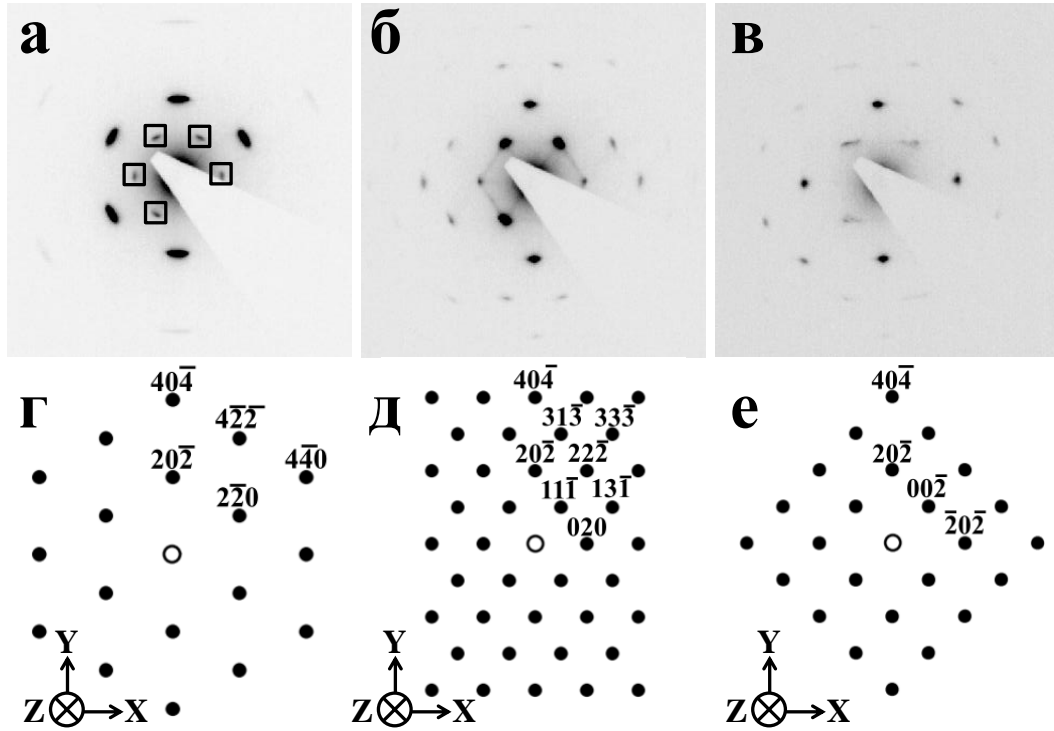


Рис. 4.7. Картины малоугловой рентгеновской дифракции, измеренные при перпендикулярном (а) падении рентгеновского пучка на подложку ($\omega = 0^\circ$), и после вращения образца вокруг вертикальной оси на угол $\omega = -35,3^\circ$ (б) и $\omega = 54,7^\circ$ (в). Картины соответствуют плоскостям (111), (101), и (010) ГЦК структуры. Коллоидный кристалл получен на катоде при $U=1,5$ В. Пики, которые не могут быть определены в ГЦК решетке, выделены квадратами на картине (а). (г–е) Индексированные рефлекссы соответствующие дифракционным картинам (а–в)

4.2.3. Количественная аттестация структуры и качества кристалла

Результат трехмерной визуализации обратного пространства опало-подобного кристалла, сформированного на отрицательно заряженной под-

ложке при $U=1,5$ В, представлен на рис. 4.8(а). Наличие вытянутых стержней диффузного рассеяния и локализованных рефлексов с определенной круглой формой, может быть описано как нарушения в последовательности укладки гексагональных слоев вдоль направления $[111]$ и брэгговские рефлексы кубической структуры, соответственно. Такая обратная решетка является типичной для плотноупакованной структуры с дефектами упаковки слоев в $[100, 101, 114, 115]$. Анализ распределения интенсивности рассеяния вдоль брэгговского стержня проводился с помощью теории Вильсона [114, 115], представленной в разделе 2.2, согласно которой кристалл рассматривается как случайная последовательность плотноупакованных гексагональных слоев. Величина α может быть оценена из распределения интенсивности рассеяния вдоль брэгговского стержня.

На рис. 4.8(а, б) показаны профили распределения нормированной интенсивности вдоль брэгговского стержня извлеченные из 3D визуализации для коллоидных кристаллов, выращенных при $U=1,5$ В на катоде и аноде. Профили интенсивности, полученные экспериментально, сравнивались с профилями, рассчитанными по теории Вильсона [115] для различных возможных значений α , найденных для последовательно уложенных плотноупакованных гексагональных слоев в ГЦК структуру. Рассчитанные профили интенсивности $I(l) \propto S(l) \times F(l)$, где $S(l)$ – структурный фактор и $F(l)$ – форм-фактор показаны линией на рис. 4.8(б). Видно, что последовательность укладки слоев, при формировании кристалла на отрицательно заряженной подложке, является обычной для ГЦК структуры (т. е. $ABCABC\dots$, в то время как на положительно заряженной подложке формируется СГПУ структура ($\alpha = 0,6$). Зависимость вероятности упа-

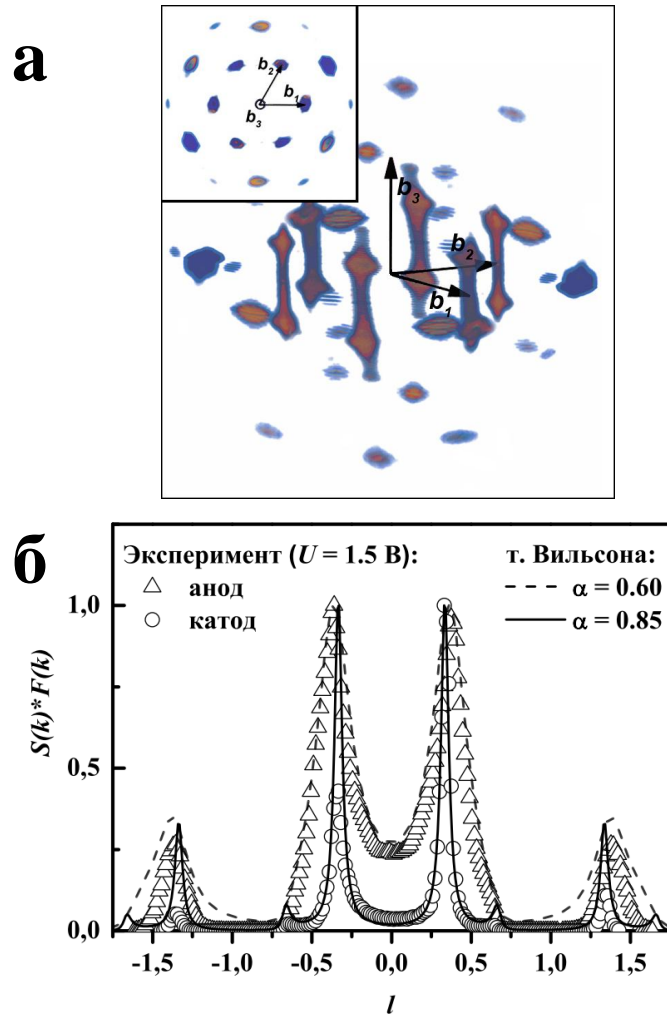


Рис. 4.8. (а) Трехмерная визуализация обратного пространства опалоподобного кристалла полученного при $U = -1,5$ В. Показаны рефлексы только для $Q < 0,03$ nm^{-1} . Гексагональный базис описан векторами \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , и \mathbf{b}_3 . На вставке показан вид на обратное пространство вдоль \mathbf{b}_3 (ось Z в условиях эксперимента). (б) Изменение нормированной интенсивности вдоль стержней для двух образцов выращенных при $U = 1,5$ В. Профили распределения интенсивности, рассчитанные в рамках теории Вильсона, для α равных 0,85 и 0,6 показаны сплошной и пунктирной линиями, соответственно

ковки слоёв в ГЦК структуру – α от приложенного потенциала приведена на рис. 4.9(а). Нарушения в последовательности упаковки слоев приводит к ухудшению оптических свойств фотонных кристаллов [111, 116]. Однако, приложение постоянного электрического поля позволяет формировать на подложке с отрицательным потенциалом хорошо упорядоченные фотонные кристаллы, что дает возможность контролировать и улучшать оптические свойства.

Качество кристалла было оценено из анализа ширины дифракционных пиков дифракционной картины измеренной при $\omega = 0^\circ$. Полученные результаты представлены на рис. 4.9 (б, в). Как уже отмечалось выше полная ширина на полувысоте (FWHM) дифракционного максимума в азимутальном ($\delta\phi$) и радиальном (δq) направлениях характеризует мозаичность коллоидной кристаллической пленки и средний размер кристаллита (Λ), соответственно. Видно, что мозаичность $\delta\phi$ коллоидного кристалла уменьшается от 12 до 5° , когда прикладываемое напряжение изменяется от +1,5 до -1,5 В. Наибольшая величина приложенного потенциала ($U = 3$ В) приводит к существенному разупорядочению доменов в коллоидной пленке, выращенной как на отрицательно заряженной подложке, так и положительно заряженной подложке, что может быть связано с водным электролизом, сопровождающимся выделением газа на поверхности подложки при высоких значениях напряжения U . Очевидно, что ширина пика в радиальном направлении δQ_{app} определяется аппроксимацией зависимости интенсивности от волнового вектора рассеяния Q функцией Лоренца. Характерная ширина пика δQ_{intr} была впоследствии оценена из следующе-

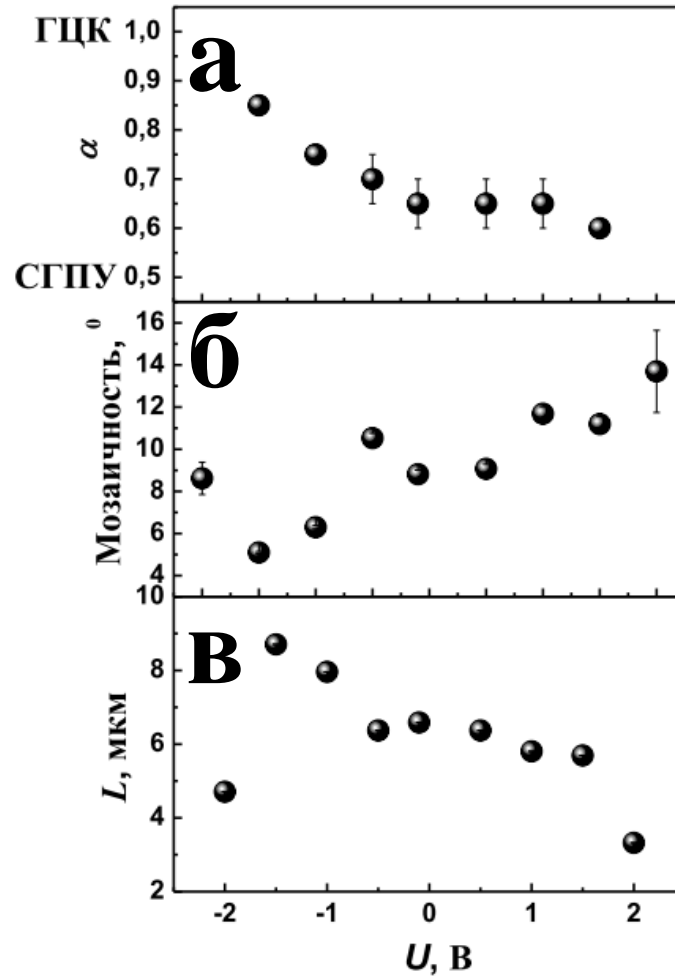


Рис. 4.9. Полевые зависимости главных структурных параметров искусственных опалов согласно данным малоугловой рентгеновской дифракции: вероятность упаковки α (а), мозаичность структуры (б) и радиальная ширина рефлексов $[[20\bar{2}]]$ (в). Отрицательные значения величины U соответствуют напряжению на катоде, а положительные – на аноде

го выражения:

$$(\delta Q_{app})^2 = \Delta^2 + (\delta Q_{intr})^2, \quad (4.1)$$

где Δ - инструментальное разрешение $\Delta = (3,9 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$ (FWHM профиля прямого пучка). Из рис. 4.9(в) видно, что применение отрицательного потенциала $U \geq -1,5 \text{ В}$ ведет к значительному увеличению среднего

размера кристаллитов $\Lambda = 2\pi B/\delta Q_{intr}$, тогда как процесс выделения газа при $|U| \geq 2$ приводит к уменьшению размеров доменов, которое проявляется в увеличении радиальной ширины дифракционных пятен.

4.2.4. Выводы

Таким образом, для искусственных опалов, осаждаемых на подложках ИТО, при увеличении напряжения на отрицательно заряженной подложке качество кристалла улучшается, однако, толщина пленки уменьшается (рис. 4.6). Стоит так же отметить, что следует избегать высоких значений прикладываемого напряжения, поскольку это приводит к структурным дефектам, возникающим при выделении газа на электродах. Оптимальная величина прикладываемого напряжения U для условий, которые были использованы при синтезе данной серии образцов (концентрация суспензии, рН фактор, заряд коллоидных частиц, температура, расстояние между электродами и др.) составляет порядка $-1,5$ В. Такие условия позволяют выращивать кристаллы, состоящие из ~ 20 плотноупакованных гексагональных слоев и имеющих преимущественно ГЦК упаковку ($\alpha \approx 0,85$).

Качество кристалла лучшего образца полученного в этой серии (коллоидные пленки, выращенные на катоде при $1,5$ В) сопоставимо с качеством искусственных опалов выращенных на стекле [112]. Так, например, мозаичность кристалла выращенного на стекле при оптимальных условиях равная $8,4^\circ$, в тоже время мозаичность для самого лучшего образца, полученного предложенным методом на подложке ИТО, составляет 5° . Сравнение среднего размера кристаллита, рассчитанного для рефлекса $\delta Q_{intr}/Q_{20\bar{2}}$ при-

водит к такому же выводу: $\delta Q_{intr}/Q_{20\bar{2}}$ равны 0,068 и 0,025 для пленок, выращенных на стекле и ИТО, соответственно.

Работа была выполнена в соавторстве и ее результаты опубликованы в журнале *Langmuir* [117].

4.3. Структура инвертированных опалоподобных кристаллов.

Слоистая структура темплата

В данном разделе представлены результаты исследования инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта. Использование электрохимических методов осаждения металла в поры матрицы, позволяет контролировать уровень заполнения темплата и останавливать осаждение на разной глубине. Таким образом, мы имеем уникальную возможность увидеть последовательность формирования структуры исходной матрицы кристалла с первого до последнего слоя, оценить влияние нижних слоев на конечную структуру кристалла.

Методом электрохимического осаждения были получены серии образцов на основе никеля и кобальта различной толщины. Образцы одной серии обозначены Ni_x и Co_x , где x – количество гексагональных слоев сферических частиц исходной матрицы заполненных металлом. Количество слоев было определено по хроноамперограмме, зарегистрированной при электрохимическом осаждении металла в поры темплата, и подтверждено СЭМ. Для никеля $x = 3, 5, 8, 17, 26$ слоев, а для кобальта $x = 3, 5, 7, 11$ слоев.

4.3.1. Исследование структуры в обратном пространстве

Исследование структуры инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта проводилось аналогично описанному ранее исследованию темплатов. Методом малоугловой дифракции синхротронного излучения был получен массив дифракционных данных. Типичные дифракционные картины инвертированных опалоподобных кристаллов основе никеля Ni_{26} и кобальта Co_{11} представлены на рис. 4.10 и рис. 4.11, соответственно. Дифракционные карты были записаны при различных углах вращения: $\omega = 0^\circ$ (а), 35° (б) и 55° (в), где $[20\bar{2}]$ ось вращения и нулевой угол соответствует геометрии, когда поверхность инвертированного опала перпендикулярна пучку. Полученные карты были индицированы в предположении ГЦК структуры.

Следует отметить, что для инвертированных кристаллов, как и для исходной матрицы, наблюдаются брэгговские отражения, соответствующие волновому вектору \mathbf{q}_{hex} для ГПУ структуры. Появление брэгговских отражений, обозначенных квадратами (рис. 4.10 (а) и рис. 4.11(а)), а также брэгговских стержней, обозначенных стрелками (рис.4.10(б) и 4.11(а, б)), обусловлено конечной толщиной коллоидного кристалла. Отметим, что интенсивность рефлексов, соответствующих волновому вектору \mathbf{q}_{hex} при $\omega = 0^\circ$ значительно слабее, чем интенсивность рефлексов, соответствующих волновому вектору $\mathbf{q}_{20\bar{2}}$, которые являются рефлексами ГЦК структуры. Наличие брэгговских стержней не только вдоль направления $[111]$, перпендикулярного плоскости подложки, а также вдоль других направлений $[111]$ опалоподобного кристалла, свидетельствует об увеличении числа планар-

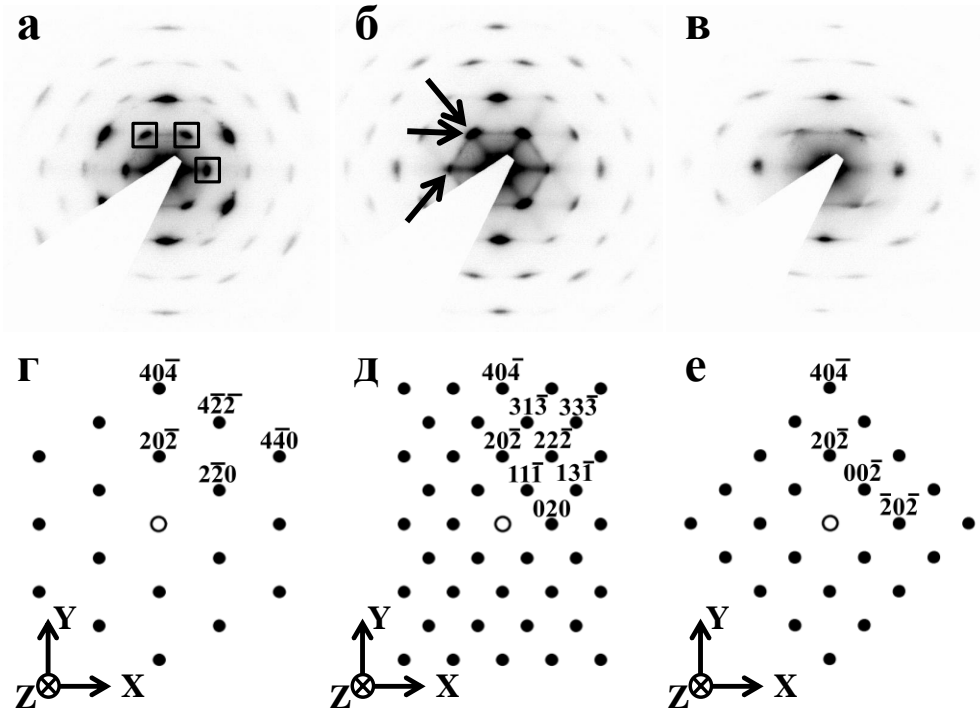


Рис. 4.10. (а – в) Дифракционные картины инвертированного никелевого опалоподобного кристалла Ni_{26} при различных углах вращения $\omega = 0^\circ$ (а), 35° (б), 55° (в) вокруг оси $[20\bar{2}]$. (г–е) Индексированные рефлексы соответствующие дифракционным картинам (а–в)

ных дефектов в кристалле, которые, возможно, связаны с электроосаждением металла в поры темплата и увеличением механических напряжений в кристалле.

4.3.2. Аттестация инвертированных опалов. Применение модифицированной теории Вильсона для конечного числа слов

Из анализа зависимости интенсивности рассеяния отдельных рефлексов, выведенных в максимальное отражающее положение, от переданного импульса \mathbf{q} для образцов Ni_x , Co_x были получены экспериментальные зна-

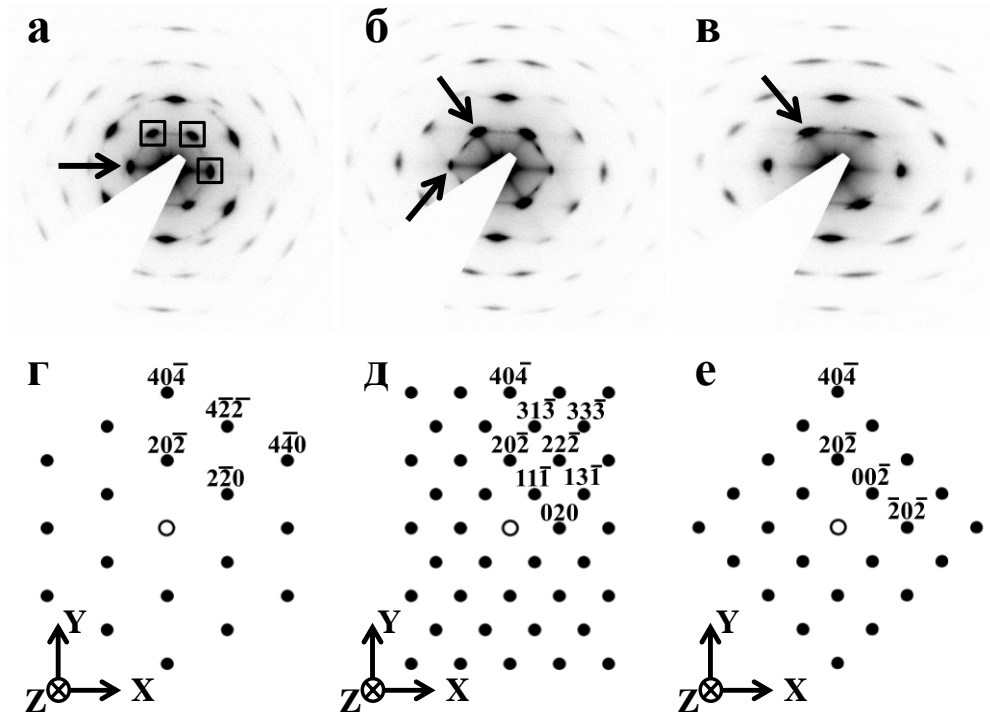


Рис. 4.11. (а – в) Дифракционные картины инвертированного никелевого опалоподобного кристалла Co_{11} при различных углах вращения $\omega = 0^\circ$ (а), 35° (б), 55° (в) вокруг оси $[20\bar{2}]$. (г–е) Индексированные рефлексы соответствующие дифракционным картинам (а–в)

чения величины для рефлексов $20\bar{2}$ и $\bar{1}1\bar{1}$ ГЦК структуры, которые представлены в таблице 4.3 и согласуются с расчетными значениями $Q_{20\bar{2}}^{cal}$ и $Q_{\bar{1}1\bar{1}}^{cal}$ при диаметре полистирольных шаров 530 ± 10 нм. Постоянная решетки этих кристаллов составляет $a_0 = 750 \pm 20$ нм.

Таблица 4.3. Усредненные значения положения центров рефлексов от семейства плоскостей $\{20\bar{2}\}$ и $\{\bar{1}1\bar{1}\}$, полученные из экспериментальных данных для образцов Ni_x , Co_x и рассчитанные теоретически

Параметры	теор. расчет	Ni	Co
$Q_{(20\bar{2})}$, нм ⁻¹	0,0237	$0,0231 \pm 0,0001$	$0,0230 \pm 0,0001$
$Q_{(\bar{1}1\bar{1})}$, нм ⁻¹	0,0145	$0,0141 \pm 0,0001$	$0,0139 \pm 0,0001$

Кривые качания инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта представлены на рис. 4.12(а) и 4.12(б), соответственно. Присутствие двух симметрично расположенных дифракционных максимумов на кривой качания для большинства кристаллов дает основание утверждать, что в кристалле существуют плоскости двойникования, т. е. кристалл состоит из блоков с различной последовательностью упаковки слоев. Объемные доли двух типов $ABCABC$ и $ACBACB$ упаковки [112,118] могут быть приблизительно оценены из отношения интегральных интенсивностей брэгговских рефлексов. С увеличением числа слоев соотношение между блоками с различными типами упаковками изменяется. Видно, что для образца $\text{Ni}_{3,5}$ соотношение составляет 1:1, однако для Ni_8 и Ni_{26} соотношение между блоками с различными типами упаковок 4:5, а для образца Ni_{17} соотношение составляет 2:1 (рис. 4.12(а)). Для серии образцов на основе кобальта наблюдается такое же случайное соотношение между блоками с различными типами упаковок (рис. 4.12(а)).

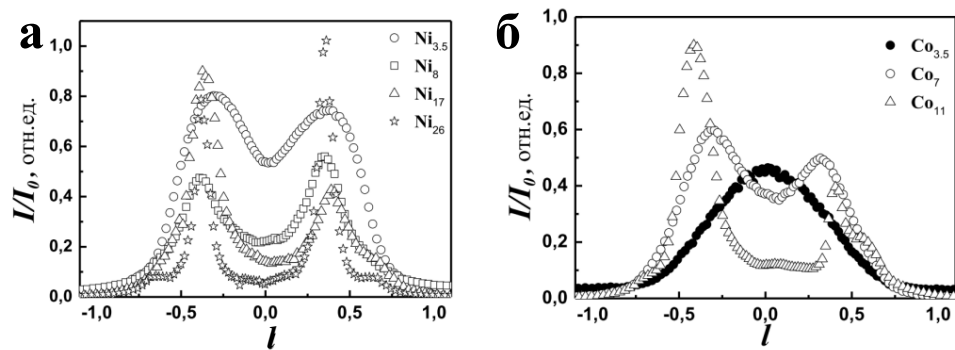


Рис. 4.12. Кривая качания $I(\omega)$ инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля (а) и кобальта (б), соответственно.

Количественный анализ несовершенства структуры проводился аналогично описанному в разделе 2.2, с той лишь разницей, что число плот-

ноупакованных гексагональных слоев кристалла было известно. Поэтому для нахождения величины α была использована модифицированная теория Вильсона, которая учитывает число слоев x . Детальное описание и конечная формула для численного расчета α приведены в параграфе 2.2.5.

Результаты анализа распределения интенсивности рассеяния вдоль брэгговских стержней различных кристаллов представлены на рис. 4.13(а). Видно, что для инвертированных опалоподобных образцов $\alpha > 0,5$, при этом поведение α для кристаллов на основе никеля и кобальта отличается. Об этом более детально будет написано в следующем параграфе.

Продольная корреляционная длина (L_{long}) была получена из анализа ширины пиков $20\bar{2}$ и $\bar{1}1\bar{1}$ дифракционной картины измеренной при $\omega = 0^\circ$. Полная ширина на полувысоте (FWHM) дифракционного максимума в азимутальном ($\delta\phi$) направлении характеризует мозаичность опалоподобной кристаллической пленки. Полученные результаты представлены на рис. 4.13(б, в). Мозаичность $\delta\phi$ инвертированных опалоподобных кристаллов **Ni** увеличивается с 8° до 10° с ростом числа плотноупакованных гексагональных слоев, а мозаичность кристаллов **Co** напротив уменьшается. Продольная корреляционная длина L_{long} в направлении $[20\bar{2}]$ для образцов **Ni** $L_{long}(Ni) = 4,95 \pm 0,08$ мкм и для образцов **Co** $L_{long}(Co) = 5,74 \pm 0,15$ мкм, а в направлении $[\bar{1}1\bar{1}]$ $L_{long}(Ni) = 4,78 \pm 0,03$ мкм и $L_{long}(Co) = 5,06 \pm 0,05$ мкм.

Таким образом, можно заключить, что преимущественно структура инвертированных опалоподобных кристаллов наследуется от исходной матрицы. Образцы **Ni** имеют двойникованную ГЦК структуру с характерными размерами кристаллитов ≈ 5 мкм, разориентированными в плоскости об-

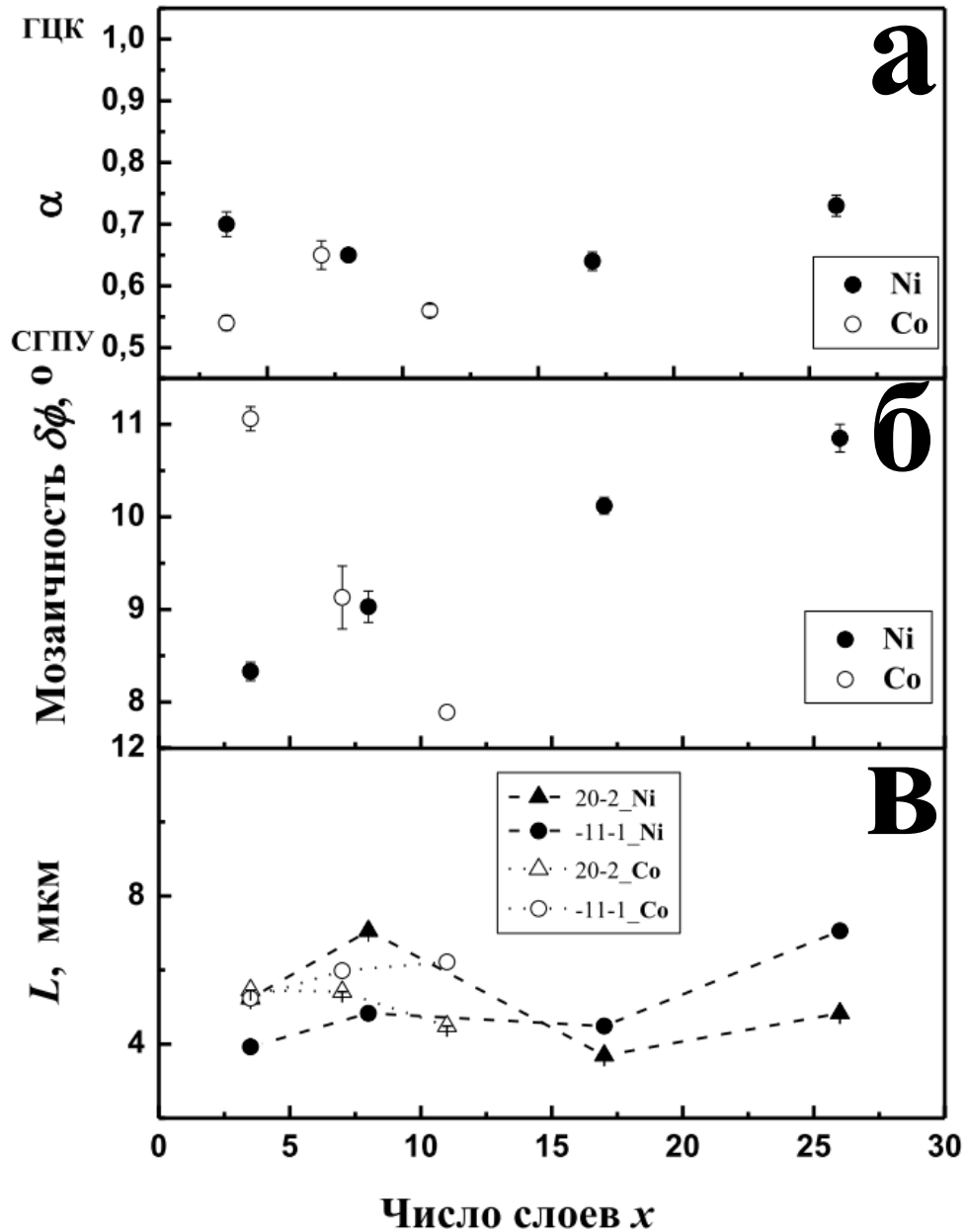


Рис. 4.13. Зависимости главных структурных параметров искусственных опалов на основе никеля **Ni** и кобальта **Co** согласно данным малоугловой рентгеновской дифракции: вероятность упаковки α (а), мозаичность структуры (б) и радиальная ширина рефлексов $[[20\bar{2}]]$ (в).

разца на угол 8-10°. Образцы **Co** обладают СГПУ структурой с размерами кристаллитов \approx 5-6 мкм и мозаичностью 8-11°. Однако число дефектов,

в частности связанных и с инвертацией структуры, приводит к сильному уширению максимумов на кривой качания.

4.3.3. Слоистая структура исходной матрицы

Основываясь на результатах исследования инвертированных опалоподобных кристаллов различной толщины можно реконструировать послойное осаждение опалоподобного кристалла. Вернемся к рис. 4.13(а) и сопоставим полученные значения α с результатами трехмерной визуализации обратного пространства, приведенными на рис. 4.14 и 4.15.

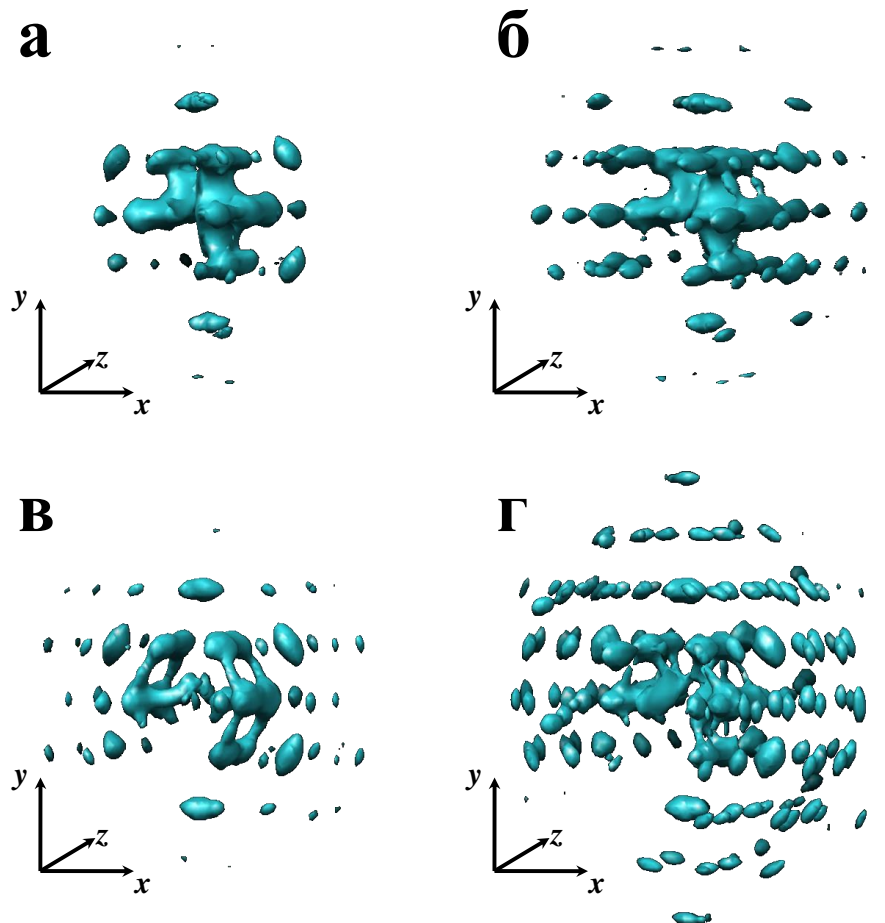


Рис. 4.14. Трехмерная визуализация обратного пространства инвертированных опалоподобных кристаллов $\text{Ni}_{3,5}$ (а), Ni_8 (б), Ni_{17} (в), и Ni_{26} (г).

Для кристаллов $\text{Ni}_{3,5}$ и $\text{Co}_{3,5}$ в обратном пространстве (рис. 4.14(а) и рис. 4.15(а)) наблюдаются стержни, которые соответствуют плотноупакованным гексагональным слоям в прямом пространстве, расположенным параллельно плоскости подложки, т. е. перпендикулярно направлению $[111]$ наших пленок. С увеличением числа слоев, число стержней также увеличивается, однако все наблюдаемые стержни относятся к первому порядку. При достижении 7-8 слоев, мы видим стержни, лежащие в плоскости перпендикулярной направлению $[111]$ (рис. 4.14(б) и рис. 4.15(б)). Это является свидетельством того, что и в других направлениях $[111]$, также наблюдаются нарушения в последовательности укладки гексагональных слоев. По диаметру стержней, мы можем заключить, что доминантным направлением для возникновения планарных дефектов упаковки является направление $[111]$ совпадающее с нормалью к подложке. При достижении 10-17 слоев брэгговские стержни сохраняются (рис. 4.14(в) и рис. 4.15(в)), однако увеличивается число истинных брэгговских рефлексов, связанных с дифракцией на других плоскостях решетки. При дальнейшем увеличении слоев, более 20, улучшается статистика, число рефлексов растет, а число нарушений в укладке слоев уменьшается.

Сопоставляя результаты трехмерной реконструкции и величин α , можно прийти к выводу, что структура задается на первых 3-5 слоях. Однако если количество слоев более 20, то вклад первых слоев становится не значительным. Конечно, получить кристалл с идеальной ГЦК структурой невозможно, но вырастить кристалл состоящий на 75-85 % из ГЦК кристаллитов реально. Как показано в диссертационной работе, большая часть опалоподобных кристаллов полученных методом вертикального оса-

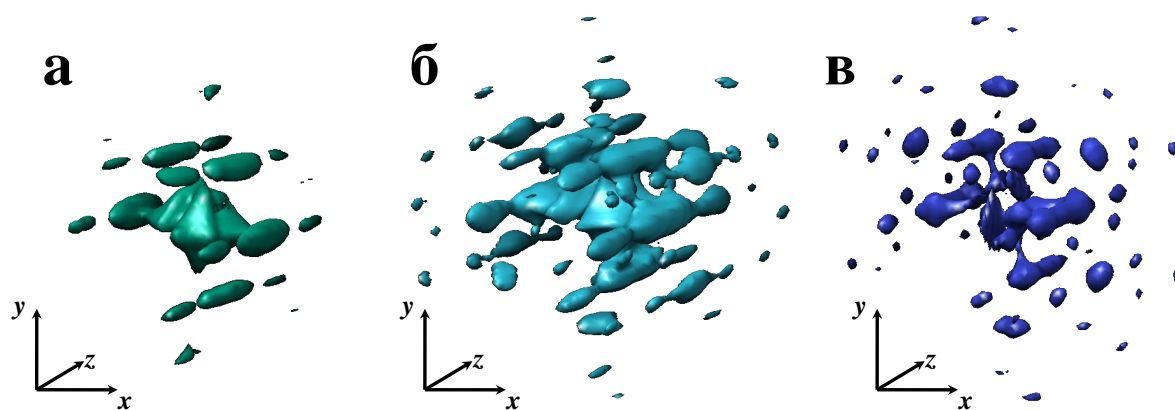


Рис. 4.15. Трехмерная реконструкция обратного пространства инвертированных опалоподобных кристаллов $\text{Co}_{3,5}$ (а), Co_7 (б) и Co_{11} (в)

ждения состоит из ГЦК кристаллитов.

4.4. Сравнение структуры природных и искусственных опалов

Природный опал – один из широко известных ювелирных камней, тем не менее структура его была установлена только в середине 50-х годов прошлого века с помощью дифракции света [8, 119, 120] и электронной микроскопии [121]. Природные опалы образуются в недрах Земли из субмикронных близких по размеру сферических частиц оксида кремния в условиях невысоких температур и давлений под действием гравитации. Искусственные опалы, в качестве которых выступают коллоидные кристаллы, наиболее часто получают методами самосборки субмикронных сферических частиц оксида кремния, полистирола или полиметилметакрилата под действием гравитационных, капиллярных, конвекционных и электростатических сил [36, 56, 122, 123], детально об этом написано в разделе 1.1. В этом разделе представлено исследование, отвечающее на вопрос в чем различие и сходство структуры искусственных и природных опалов.

Исследование дальнего порядка пространственно упорядоченных материалов на количественном уровне проводили описанным ранее методом малоугловой дифракции синхротронного излучения (параграф 3.3.2). В рамках этой работы было выполнено исследование природного австралийского опала и пленочного образца искусственного опалоподобного кристалла, состоящего из монодисперсных микросфер полистирола. Для определения реальной структуры исследуемых объектов впервые для малоугловых дифракционных экспериментов была проведена трехмерная визуализация обратного пространства. Использованный подход универсален и может быть применен для количественного анализа структуры широкого круга пространственно-упорядоченных материалов. Методология, связанная с трехмерной визуализацией обратного пространства по данным дифракции для изучения дефектной структуры кристаллических материалов представлена в работах [124, 125].

В качестве природного коллоидного кристалла был использован коммерчески доступный австралийский опал. Образец имел форму пластины с площадью поверхности $\sim 5 \times 7 \text{ мм}^2$ и толщиной $\sim 200 \text{ мкм}$. Искусственный опал был получен методом вертикального осаждения из коллоидного раствора с размером частиц $520 \pm 10 \text{ нм}$. Образец представлял пленку с площадью поверхности $\sim 15 \times 20 \text{ мм}^2$.

Трехмерная визуализация обратного пространства была выполнена с помощью модуля «3D-RRS» для MathCad, по набору дифрактограмм, полученных при различных углах падения рентгеновского излучения на образец.

4.4.1. Малоугловая дифракция на искусственных и природных опалах

Были получены типичные дифракционные картины искусственного опала для ряда характерных углов падения рентгеновского излучения на плоскость образца (см. рис. 4.2 или рис. 4.7). Большинство наблюдаемых рефлексов были отнесены к одному из двойников ГЦК упаковки – последовательности ABCABC... или ACBACB.... Как отмечалось в других параграфах, кроме рефлексов, соответствующих целочисленным индексам ГЦК решетки с периодом $a_0 = 750$ нм, на рентгенограммах присутствуют также и отражения, которые не могут возникать в идеальной ГЦК структуре. Эти отражения или истинно брэгговские рефлексы (например, соответствующие другим сосуществующим типам структур), или сечения протяженных диффузных стержней в обратном пространстве, которые указывают на наличие дефектов упаковки и/или конечную толщину исследуемых образцов.

4.4.2. Трехмерная визуализация обратного пространства искусственного и природного опалов. Профили распределения интенсивности вдоль диффузионных стержней

Картины восстановленного обратного пространства для природного опала и искусственного опалоподобного кристалла приведены на рис. 4.16 в гексагональном базисе, обозначенном векторами \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 и \mathbf{b}_3 , где $|b_1| = |b_2| = 4\pi/(\sqrt{3}D)$, $|b_3| = \pi\sqrt{6}/D$, D – диаметр микросфер. В первую очередь стоит отметить наличие шести достаточно интенсивных протяженных диффузных стержней типа $\{10l\}$, параллельных $\langle 001 \rangle$. Сечение этих

стержней сферой Эвальда и было обнаружено в виде дополнительных, не соответствующих ГЦК структуре, рефлексов.

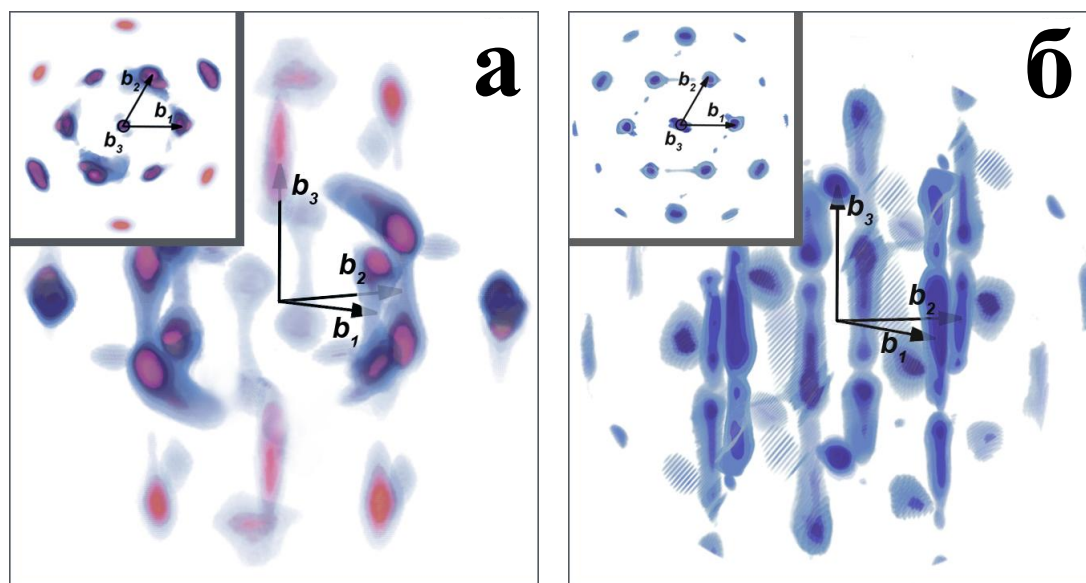


Рис. 4.16. Трехмерная визуализация обратного пространства для образцов искусственного (а) и природного (б) опала. Базисные вектора \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 и \mathbf{b}_3 указаны на рисунке. На вставках представлен вид сверху (вдоль вектора \mathbf{b}_3) обратного пространства

Как уже отмечалось выше, появление диффузных стержней свидетельствует о наличии в структуре изучаемых опалоподобных кристаллов плоских дефектов упаковки гексагональных слоев и/или связано с конечной толщиной образцов. Нарушения в чередовании слоев, как и ожидалось, проявляются только для рефлексов с $(h - k) = 3n \pm 1$ [98, 100, 114]. Не зависящие от наличия дефектов упаковки отражения семейства $(h - k) = 3n$ не обнаруживают заметного уширения, связанного с форм-фактором образца (рис. 4.16). Таким образом, структура природного опала, а также искусственного опалоподобного кристалла, полученного методом вертикально-

го осаждения, не может быть рассмотрена в рамках идеальных ГЦК или ГПУ упаковок. Отметим, что кроме стержней, расположенных вдоль вектора \mathbf{b}_3 , в обоих случаях наблюдается также диффузное рассеяние вдоль других направлений. Эта компонента диффузного рассеяния соотносится с планарными дефектами, расположенными под углом $70,5^\circ$ относительно дефектов упаковки, подробно рассмотренных выше.

4.4.3. Результаты применения модели Вильсона для бесконечного числа слоев

Для количественного описания опалоподобных дефектных структур использовали модель Вильсона [114, 115]. Распределение интенсивности вдоль стержней 1-го порядка, было найдено путем численного интегрирования экспериментальных данных (рис. 4.17). В случае искусственного опалоподобного кристалла интенсивность симметрично была распределена относительно нуля, отчетливо видны максимумы при $l = \pm 0,37$ и $\pm 1,37$. Теоретический расчет интенсивности по модели Вильсона для $\alpha = 0,65$ с учетом форм-фактора сферических частиц представлен на рис. 4.17(а) сплошной линией. Удовлетворительное согласие эксперимента и теории позволяет утверждать, что в исследованном искусственном опале каждый слой микросфер с вероятностью 65% находится в ГЦК окружении.

Анализируя распределение интенсивности вдоль диффузных стержней для природного опала, в первую очередь, следует обратить внимание на наличие интенсивных максимумов при $l \approx -1,3, -0,3, 0,7$, что согласуется с наличием неравнозаселенных доменов ГЦК большой протяженности. Известно, что независимо от исходной слоевой конфигурации преимущество

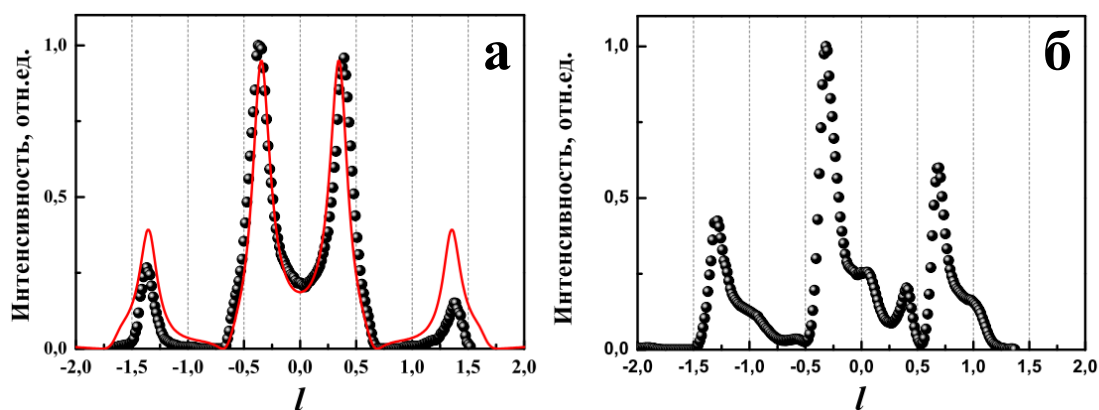


Рис. 4.17. Профили распределения интенсивности вдоль стержней 1-го порядка для образцов искусственного (а) и природного (б) опала. Сплошная линия на рис. (а) соответствует теоретическому расчету по модели Вильсона с $\alpha = 0,65$

одного типа ГЦК укладки слоев может быть достигнуто в результате одноосной пластической деформации сдвига приводящей к проскальзыванию слоев [126–128]. Отсюда следует, что в процессе формирования природного опала имели место сдвиговые деформации. Напротив, при синтезе искусственного опала методом вертикального осаждения механические деформации кристалла исключены и мы наблюдаем формирование СГПУ, в которой блоки двух эквивалентных конфигураций ГЦК структуры формируются с равной вероятностью. Частичная деформация поверхности сферических частиц натурального опала [8] значительно сказывается на распределении интенсивности вдоль диффузных стержней, и обязательно должна учитываться при количественном анализе. Детальную картину пространственного распределения слоев в природном опале возможно получить лишь при моделировании упадок, соответствующих экспериментально наблюдаемому диффузному рассеянию.

4.4.4. Выводы

Предложенный метод анализа данных малоугловой дифракции рентгеновского излучения позволил сделать ряд выводов о структуре природных опалов и искусственных фотонных кристаллов. В обоих случаях структура представляет собой СГПУ укладку микросфер. Структура искусственных опалоподобных кристаллов, полученных методом вертикального осаждения, может быть удовлетворительно описана в рамках вероятностной модели Вильсона, с преобладанием слоев в ГЦК окружении. Дифракционная картина, наблюдаемая для природного опала, согласуется с наличием неравнозаселенных доменов ГЦК достаточной протяженности, что, по-видимому, вызвано действием внешних сил в процессе формирования кристалла.

Результаты работы опубликованы в журнале Письма в ЖЭТФ [113].

5. Рентгенофазовый анализ инвертированных опалоподобных кристаллов

5.1. Атомная структура материала-заполнителя инвертированных опалоподобных кристаллов

Инвертированные опалоподобные кристаллы получают заполнением исходной матрицы (темплата) металлом (параграф 1.2.1), с последующим ее удалением. Таким образом формируют трехмерную структуру взаимосвязанных заполненных октаэдрических и тетраэдрических пор опалоподобного кристалла, пример такой структуры приведен на рис. 5.1(а). Синим цветом обозначены заполненные поры исходной матрицы, также приведены отдельные элементы и голубым цветом показаны места их соединения. На рис.5.1(б) представлена типичная микрофотография инвертированного опалоподобного кристалла, а на вставке показан скол кристаллической пленки, все элементы описанные выше легко различимы. Если принять во внимание, что исходная структура является ГЦК, то число шаров приходящихся на такую ячейку равно 4 [129]. Тогда инвертированная элементарная ячейка может быть описана как совокупность пор ГЦК ячейки, т.е. одного октаэдрического элемента и двух тетраэдрических, расположенных последовательно вдоль направления [111], что мы и видим на рис. 5.1(а). Средний диаметр шаров, формирующих исходную матрицу, составлял 520 ± 10 нм, а средняя величина постоянной решетки 740 ± 20 нм, легко вычислить,

что объем тетраэдрической поры составляет $V_{tetra} = 0,016 \text{ мкм}^3$, а октаэдрической поры $V_{oct} = 0,066 \text{ мкм}^3$. Объем металла в порах составляет 100% объема исходных октаэдрических и тетраэдрических пор матрицы.

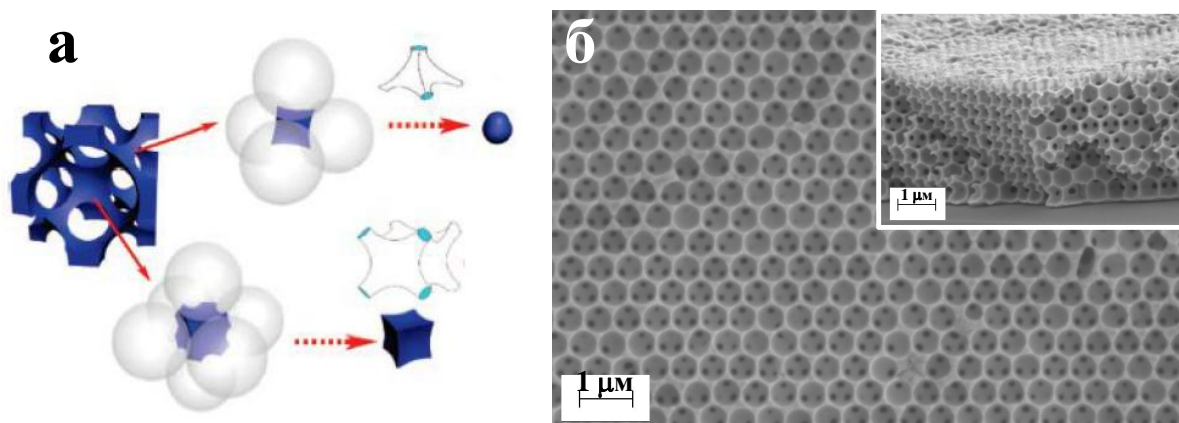


Рис. 5.1. (а) Модель элементарной ячейки инвертированной опалоподобной структуры, состоящей из тетраэдрических и октаэдрических заполненных пор, связанных между собой. (б) Типичная микрофотография поверхности инвертированной опалоподобной пленки, полученная СЭМ. На вставке представлен скол пленки

Знание структуры матрицы является необходимым, но недостаточным условием для описания физических свойств инвертированного опалоподобного кристалла. Материал осажденный в поры имеет собственную – атомную структуру. Кроме того, атомная структура металла может быть связана со структурой исходной матрицы и иметь выделенные направления ориентации, т. е. обладать текстурой.

Для определения рентгенофазового состава осажденного материала и выявления текстуры атомной решетки использовали широкоугольную рентгеновскую (порошковую) дифракцию. Схема эксперимента описана в

параграфе 3.3.3. При падении пучка по нормали к поверхности инвертированного опалоподобного кристалла, картины рассеяния демонстрировали пример типичной дифракции на поликристалле, т.е. системы концентрических колец равной интенсивности вдоль кольца.

5.1.1. Атомная структура инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля

Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных структурах на основе никеля представлены на рис. 5.2. Позиции рефлексов соответствуют гранецентрированной кубической структуре никеля с постоянной решетки $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$. На вставке 5.2(б) приведены интенсивности дифракционных пиков, нормированные на интенсивность пика 111. Относительные интенсивности случайно ориентированных кристаллитов никелевого порошка показаны на том же рисунке для сравнения. Видно, что для некоторых ориентаций инвертированного опалоподобного кристалла интенсивности рассеяния на плоскостях (200), (220), (311) и (222) ниже, чем для соответствующих пиков порошкового образца с произвольной ориентацией частиц. Это отклонение позволяет предположить наличие текстуры в кристаллической структуре никеля. В частности, рефлекс от плоскостей (200), очевидно, недостаточно интенсивны для данной ориентации. Следовательно, никелевые кристаллиты с ГЦК структурой произвольно ориентированы в плоскости образца, однако, существуют некоторые плоскости инвертированного опалоподобного кристалла, обладающие текстурой.

На рис. 5.3 представлены зависимости интенсивности рефлексов

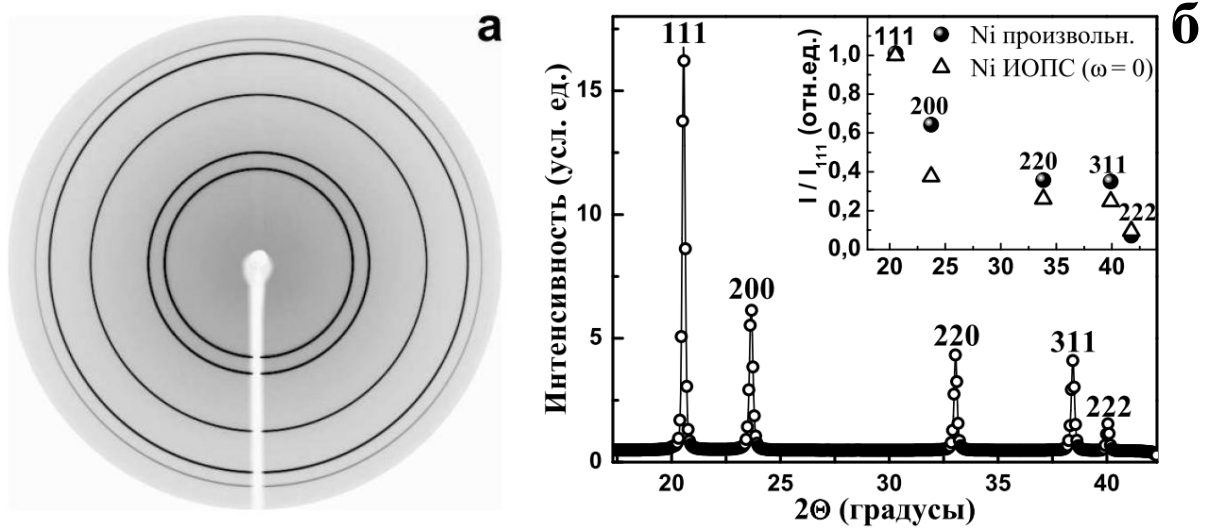


Рис. 5.2. Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля. (а) Типичная картина широкоугольной дифракции. (б) Зависимость интенсивности от угла рассеяния. На вставке представлены интенсивности рефлексов нормированные на интенсивность пика (111)

$[[111]]$ и $[[200]]$ от угла поворота образца ω . Они показывают распределение ориентаций атомарных плоскостей (111) и (200) никелевых кристаллитов относительно кристаллографических направлений структуры инвертированного опалоподобного кристалла. Здесь угол $\omega = 0^\circ$ соответствует направлению нормали к плоскости образца (ось [111] инвертированной опалоподобной структуры), а ось с $\omega = 90^\circ$ лежит в плоскости пленки.

Видно, что кривая для семейства плоскостей (111) имеет два максимума при $\omega \approx 55^\circ$ и $\omega \approx 20^\circ$. Максимумы кривой для семейства плоскостей (200) наблюдаются при $\omega \approx 90^\circ$ и $\omega \approx 20^\circ$. Наиболее выраженные максимумы при $\omega \approx 90^\circ$ для плоскостей (200) и при 55° для плоскостей (111) очевидно взаимосвязаны. Они происходят из одних и тех же никеле-

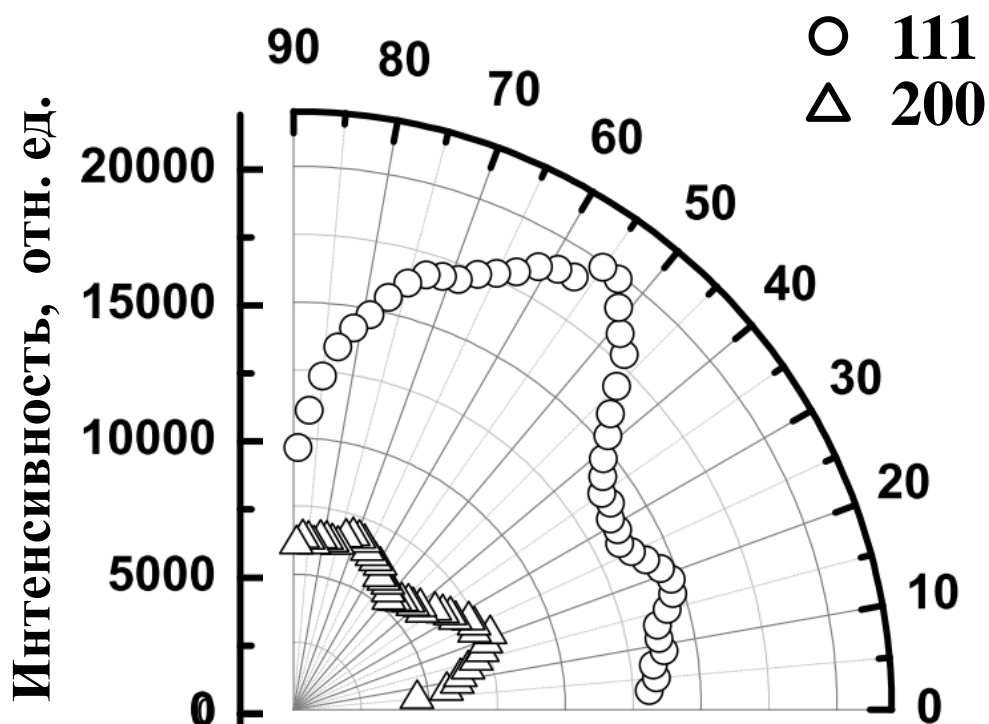


Рис. 5.3. Зависимости интенсивности рассеяния синхротронного излучения кристаллическими плоскостями никеля (111) и (200) от угла поворота образца

вых кристаллитов, расположенных гранями параллельно плоскости образца. Менее выраженные максимумы при 20° как для семейства плоскостей (111), так и для плоскостей (200) показывают, что существуют кристаллиты, которые в равной степени ориентируются вдоль направления параллельного оси $[111]$ инвертированного кристалла, которая составляет 20° с плоскостью образца. Из соотношения интегральных интенсивностей пиков для произвольно ориентированных кристаллитов, и для кристаллитов с выделенным направлением, можно заключить, что в рассматриваемом инвертированном опалоподобном кристалле большинство кристаллитов имеют случайную ориентацию, но до 10 % от этого числа ориентированы так,

что их плоскости (200), параллельны поверхности образца.

5.1.2. Атомная структура инвертированных опалоподобных кристаллов на основе кобальта

Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных структур на основе кобальта представлены на рис. 5.4. Интенсивности и позиции пиков хорошо описываются суперпозицией гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и ГЦК атомными структурами кобальта с постоянными решётки $a_0 = 3,55 \text{ \AA}$ (для ГЦК), и $a_0 = 2,51 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,07 \text{ \AA}$ (для ГПУ). На рис. 5.4(б), индексы рефлексов, относящихся к ГЦК структуре, отмечены звездочкой, а сами пики чёрными стрелками. Соответственно, индексы Миллера без звёздочек и белые стрелочки относятся к рефлексам ГПУ структуры. Соотношение фаз ГЦК и ГПУ структур составляет: 5 к 95. Причем, это соотношение сохраняется для образцов различной толщины. Из кривой разности экспериментальной и теоретической дифракционных кривых (серая линия на рис. 5.4) видно также, что в отличие от никеля, позиции дифракционных пиков незначительно смещены относительно теоретических значений. Это говорит о том, что в инвертированных опалоподобных кристаллах на основе кобальта присутствует примесь, которую довольно сложно определить на фоне основного состава.

На рис. 5.5 представлены зависимости интенсивности рефлексов ГПУ (а) и ГЦК (б) структур от угла поворота образца ω (* обозначены рефлексы, относящиеся к ГЦК структуре). Они показывают распределение ориентаций атомарных плоскостей кобальтовых кристаллитов относительно кристаллографических направлений структуры инвертированного опало-

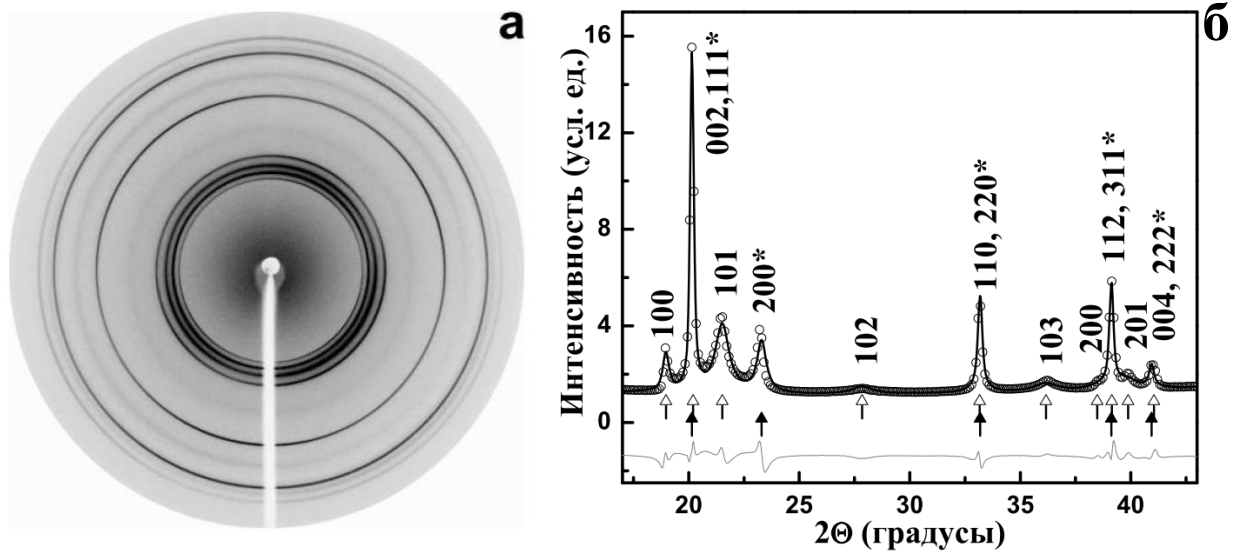


Рис. 5.4. Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных кристаллов на основе кобальта. (а) Типичная картина широкоугольной дифракции. (б) Зависимость интенсивности от угла рассеяния подобного кристалла. Угол $\omega = 0^\circ$ соответствует направлению нормали к плоскости образца (ось [111] инвертированной опалоподобной структуры), а ось с $\omega = 90^\circ$ лежит в плоскости пленки. Видно, что кривые для семейства плоскостей (002) ГПУ структуры и (111) ГЦК структуры имеют два максимума при $\omega \approx 0^\circ$ и $\omega \approx 60^\circ$. Однако, большая часть кристаллитов кобальта с плоскостями (002) и (111*) расположена параллельно плоскостям (111) ГЦК структуры инвертированного опала. Максимум интенсивности от плоскостей (101) и (112) ГПУ структуры наблюдается при $\omega \approx 55^\circ$ (рис. 5.5(а, б)), при этом интегральная интенсивность для пика (101) в два раза больше. Плоскости (200*), относящиеся к ГЦК структуре, имеют максимумы сопоставимой интенсивности при $\omega \approx 20^\circ$ и $\omega \approx 70^\circ$ (рис. 5.5(б)), что объясняется существованием кобальтовых кристаллитов с ГЦК структурой, ориентированных вдоль направления параллельного оси [111] инвер-

тированного кристалла, расположенного под углом 20° к плоскости образца. Несмотря на то, что содержание ГЦК фазы в атомной структуре кобальтовых кристаллитов мало, включение этой фазы существенно влияет на ориентацию кристаллитов. Из зависимостей интенсивности отдельных рефлексов ГПУ и ГЦК структур от угла поворота образца можно сделать следующие выводы. В рассматриваемом инвертированном опалоподобном кристалле большинство кристаллитов имеет случайную ориентацию. Однако, кристаллиты, состоящие из смеси фаз ГЦК и ГПУ, ориентированы осями $[111]$ и $[002]$ перпендикулярно плоскости образца инвертированного опалоподобного кристалла.

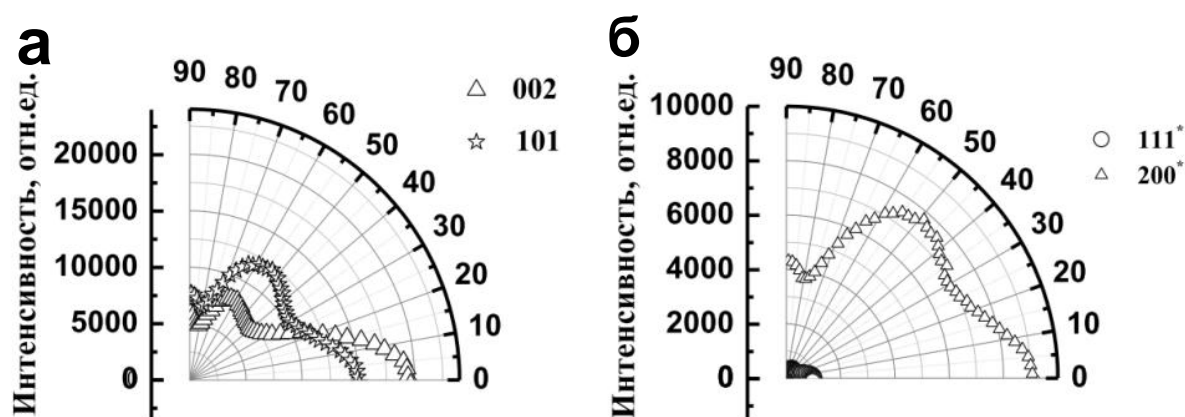


Рис. 5.5. Зависимости интенсивности рассеяния синхротронного излучения кристаллическими плоскостями ГПУ фазы (а) и ГЦК фазы (б) от угла поворота образца

5.1.3. Выводы

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что заполнение пор исходной матрицы никелем или кобальтом составляет 100 %.

Методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения было показано, что материал-заполнитель имеет кристаллическую структуру. Никель имеет гранецентрированную кубическую структуру с постоянной решетки $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$. Осажденный кобальт состоит из двух фаз: 5 % ГЦК с постоянной решетки $a_0 = 3,55 \text{ \AA}$ и 95 % ГПУ с постоянными решетками $a_0 = 2,51 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,07 \text{ \AA}$.

Субструктура инвертированных опалов и структуры материалов-заполнителей частично взаимосвязаны между собой, в результате мы наблюдали выделенные направления ориентации кристаллитов металла, что свидетельствует о текстурированности пленки.

Известно, что гранецентрированная кубическая структура никеля является изотропной и для намагниченности не существует выделенного направления, следовательно как и сам никель, структуры на его основе, в данном случае инвертированные опалоподобные кристаллы, должны быть магнитомягкими материалами. В отличие от гранецентрированной кубической, гексагональная плотноупакованная структура, преимущественная для кобальта, анизотропна и при намагничивании, влияние на поведение намагниченности будет оказывать наличие выделенного направления [001].

Основные результаты и выводы

1. Методами сканирующей электронной микроскопии и ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения установлено, что сформированные кристаллы имеют СГПУ структуру с тенденцией к образованию ГЦК. Период ГЦК решетки составляет 750 ± 20 нм, для кристаллов на основе сферических частиц 520 ± 10 нм. Количественными характеристиками описания качества структуры являются: размер структурного домена L ; мозаичность структуры ϕ , показывающая разориентацию доменов относительно друг друга, и вероятность образования ГЦК мотива (α) в упорядочении слоев частиц внутри домена.
2. Показано влияние типа подложки на качество формируемого кристалла. Наиболее упорядоченные структуры были сформированы на слюдяных подложках с напыленным тонким слоем золота. Средний размер структурного домена составляет ~ 4 мкм. Вероятность образования структуры ГЦК мотивами составила 0,75 для образца на слюдяной подложке, в то время как для образцов, осажденных на подложках тонким слоем индий-оловянного оксида $\alpha = 0,50$. Средняя величина разориентации доменов в плоскости XY для образцов, осажденных на тонкий слой золота, составляет 12° .
3. Установлено влияние прикладываемого электростатического потен-

циала к подложке во время роста кристалла. Качество структуры зависит от знака и величины потенциала. На отрицательно заряженных подложках формируются опалоподобные структуры с высокой вероятностью образования ГЦК мотива, но с увеличением напряжения толщина пленки уменьшается, в предельном случае образуя плотноупакованный гексагональный монослой сферических частиц. На положительно заряженной подложке формируются разупорядоченные массивы сферических частиц, и с увеличением напряжения толщина пленки возрастает. Оптимальная величина прикладываемого напряжения для условий, которые были использованы при синтезе образцов в данной работе, составляет порядка $-1,5$ В. Такие условия позволяют выращивать кристаллы, состоящие из 20 плотноупакованных гексагональных слоев и имеющих преимущественно ГЦК упаковку ($\alpha \approx 0,85$).

4. Методом ультрамалогоугловой дифракции синхротронного излучения установлено, что структура инвертированных опалов наследуется от матрицы, дополнительный вклад в брэгговские стержни вносят дефекты, появляющиеся в результате инвертации кристалла.
5. Изучена послойная структура формирования искусственных опалов на примере инвертированных кристаллов различной толщины. Реконструировано трехмерное обратное пространство инвертированных опалов. Показано сосуществование протяженных диффузных объектов – брэгговских стержней и брэгговских отражений. Вероятность α описывает формирование СГПУ структуры, что является критическим

для тонкослойных пленок. Если количество слоев более 20, то структура стремится к образованию ГЦК. Осадить кристалл с идеальной ГЦК структурой невозможно, но вырастить кристалл, состоящий на 75-85 % из ГЦК кристаллитов реально. Как показано в работе, большая часть опалоподобных кристаллов, полученных методом вертикального осаждения, состоит из ГЦК кристаллитов.

6. Проведено исследование атомной структуры инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что заполнение пор исходной матрицы никелем или кобальтом составляет 100 %. Методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения было показано, что материал-заполнитель имеет кристаллическую структуру. Никель имеет ГЦК структуру с постоянной решетки $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$. Осажденный кобальт состоит из двух фаз: 5 % ГЦК с постоянной решетки $a_0 = 3,55 \text{ \AA}$ и 95 % ГПУ с постоянными решетки $a_0 = 2,51 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,07 \text{ \AA}$.
7. Структура инвертированных опалов и структуры материалов-заполнителей взаимосвязаны, в результате мы наблюдали выделенные направления ориентации кристаллитов металла, что свидетельствует о текстурированности пленки.
8. Проведен сравнительный анализ структуры природного и искусственного опалов методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения. Обнаружена асферичность формы частиц в природном опале, которая сказывается на распределении интенсивности

вдоль диффузных стержней. Наличие неравнозаселенных доменов ГЦК в природных опалах обусловлено сдвиговыми деформациями, возникающими в процессе формирования природного опала. При синтезе искусственного опала методом вертикального осаждения механические деформации кристалла исключены. Структура природного опала охарактеризована преимущественно как СГПУ.

Благодарности

Автор диссертации благодарит своего научного руководителя, доктора физико-математических наук Григорьева Сергея Валентиновича за поставленную задачу и неоценимую помощь в ходе выполнения настоящей работы.

Автор выражает благодарность Нине Саполетовой, Кириллу Напольскому и Андрею Елисееву за синтез исследованных в диссертационной работе образцов. Автор выражает признательность персоналу Голландско-бельгийской линии DUBBLE ESRF, а особенно Виму Бауману, Андрею Петухову и Дмитрию Белову за возможность непосредственного участия в экспериментах по ультра-малоугловому рассеянию синхротронного излучения, персоналу Швейцарско-норвежской линии SNBL ESRF (особенно Дмитрию Чернышеву) за возможность проведения экспериментов по широкоугольному рассеянию синхротронного излучения, Алексею Босаку за возможность использования программы 3D визуализации обратного пространства и плодотворное обсуждение. Автор благодарит Григорьеву Наталью Анатольевну за плодотворное сотрудничество. Автор благодарит коллектив лаборатории ЛФНС и отдел ИКС (особенно Четверикова Юрия, Дядькиных Вадима и Екатерину, Величко Евгения, Губанову Надежду, Кибалина Юрия и Голосовского Игоря Викторовича), Мистонова Александра и Чумакова Андрея за плодотворное обсуждение полученных результатов. Автор выражает признательность сотруднику теоретического

отдела Сорокину Александру за консультации по компьютерному моделированию.

Литература

1. Joannopoulos, J. D. Photonic crystals: putting a new twist on light / J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan // Nature— 1997. — Vol. 386, no. 6621. — Pp. 143–149.
2. Lopez, C. Materials aspects of photonic crystals / C. Lopez // Advanced Materials— 2003. — Vol. 15, no. 20. — Pp. 1679–1704.
3. Shaw, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry / D. J. Shaw. — Butterworth-Heinemann, 4th edition edition, 1992.
4. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications / Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu // Advanced Materials — 2000. — Vol. 12, no. 10. — Pp. 693–713.
5. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization / U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield et al. // Science— 2001. — Vol. 292, no. 5515. — Pp. 258–262.
6. Yethiraj, A. Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions / A. Yethiraj // Soft Matter — 2007. — Vol. 3. — Pp. 1099–1115.
7. Joannopoulos, J. D. Photonic crystals: molding the flow of light / J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn. — Princeton university press, 2 nd edition edition, 2008.

8. Sanders, J. V. Colour of precious opal / J. V. Sanders // Nature — 1964. — Vol. 204, no. 4964. — Pp. 1151–1153.
9. Gralak, B. Morpho butterflies wings color modeled with lamellar grating theory / B. Gralak, G. Tayeb, S. Enoch // Opt. Express — 2001. — Nov. — Vol. 9, no. 11. — Pp. 567–578.
10. Role of photonic-crystal-type structures in the thermal regulation of a lycaenid butterfly sister species pair / L. P. Biro, Z. Balint, K. Kertesz et al. // Phys. Rev. E — 2003. — Feb. — Vol. 67. — P. 021907.
11. Structural colour: Opal analogue discovered in a weevil / A. R. Parker, V. L. Welch, D. Driver, N. Martini // Nature — 2003. — Vol. 426, no. 6968. — Pp. 786–787.
12. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths / S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington et al. // Nature — 1998. — Vol. 394, no. 6690. — Pp. 251–253.
13. Fleming, G. S. Three-dimensional photonic crystal with a stop band from 1.35 to 1.95 μm / G. S. Fleming, S.-Y. Lin // Opt. Lett. — 1999. — Jan. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 49–51.
14. A three-dimensional optical photonic crystal with designed point defects / M. Qi, E. Lidorikis, P. T. Rakich et al. // Nature — 2004. — Vol. 429, no. 6991. — Pp. 538–542.
15. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths / S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan // Science — 2000. — Vol. 289, no. 5479. — Pp. 604–606.

16. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography / M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison et al. // *Nature* — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — Pp. 53–56.
17. Polymer-based photonic crystals / A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege et al. // *Advanced Materials* — 2001. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 421–425.
18. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres / A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak et al. // *Nature* — 2000. — Vol. 405, no. 6785. — Pp. 437–440.
19. 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, no. 6861. — Pp. 289–293.
20. Sun, H.-B. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin / H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa // *Applied Physics Letters* — 1999. — Vol. 74, no. 6. — Pp. 786–788.
21. Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique / N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin et al. // *Opt. Express* — 2005. — Nov. — Vol. 13, no. 23. — Pp. 9605–9611.
22. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication / B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel,

- D. D. L. Barlow, S. et al. // *Nature* — 1999. — Vol. 398, no. 6722. — Pp. 51–54.
23. Lopez, C. Three-dimensional photonic bandgap materials: semiconductors for light / C. Lopez // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* — 2006. — Vol. 8, no. 5. — P. R1.
24. Paquet, C. Nanostructured polymers for photonics / C. Paquet, E. Kumacheva // *Materials Today* — 2008. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 48 – 56.
25. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene lattices / J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill // *Colloid & Polymer Science* — 1974. — Vol. 252. — Pp. 464–471.
26. Waterhouse, G. I. N. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization / G. I. N. Waterhouse, M. R. Waterland // *Polyhedron* — 2007. — Vol. 26, no. 2. — Pp. 356 – 368. — *Modern Inorganic Chemistry in Australia and New Zealand*.
27. Stober, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // *Journal of Colloid and Interface Science* — 1968. — Vol. 26, no. 1. — Pp. 62 – 69.
28. Bogush, G. H. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction / G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski // *Journal of Non-Crystalline Solids* — 1988. — Vol. 104, no. 1. — Pp. 95 – 106.
29. Stacking faults in colloidal crystals grown by sedimentation / J. P. Hoogenboom, D. Derks, P. Vergeer, A. van Blaaderen // *The Journal of Chemical Physics* — 2002. — Vol. 117, no. 24. — Pp. 11320–11328.

30. van Blaaderen, A. Template-directed colloidal crystallization / A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius // *Nature* — 1997. — Vol. 385, no. 6614. — Pp. 321–324.
31. Epitaxial crystal growth of charged colloids / J. P. Hoogenboom, A. Yethiraj, A. K. van Langen-Suurling et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Dec. — Vol. 89. — P. 256104.
32. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates / N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski et al. // *Langmuir* — 1992. — Vol. 8, no. 12. — Pp. 3183–3190.
33. Two-dimensional crystallization / N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky et al. // *Nature* — 1993. — Vol. 361, no. 6407. — Pp. 26–26.
34. Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid-fluid interface / P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, I. V. Ivanov, K. N. Nagayama // *Journal of Colloid and Interface Science* — 1992. — Vol. 151, no. 1. — Pp. 79 – 94.
35. Kralchevsky, P. A. Capillary forces between colloidal particles / P. A. Kralchevsky, K. Nagayama // *Langmuir* — 1994. — Vol. 10, no. 1. — Pp. 23–36.
36. Opaline photonic crystals: How does self-assembly work? / D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng et al. // *Advanced Materials* — 2004. — Vol. 16, no. 16. — Pp. 1393–1399.

37. Dimitrov, A. S. Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays / A. S. Dimitrov, K. Nagayama // *Chemical Physics Letters* — 1995. — Vol. 243, no. 5-6. — Pp. 462 – 468.
38. Dimitrov, A. S. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces / A. S. Dimitrov, K. Nagayama // *Langmuir* — 1996. — Vol. 12, no. 5. — Pp. 1303–1311.
39. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids / P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman et al. // *Journal of the American Chemical Society* — 1999. — Vol. 121, no. 50. — Pp. 11630–11637.
40. Gu, Z.-Z. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness / Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato // *Chemistry of Materials* — 2002. — Vol. 14, no. 2. — Pp. 760–765.
41. Zhou, Z. Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals / Z. Zhou, X. S. Zhao // *Langmuir* — 2004. — Vol. 20, no. 4. — Pp. 1524–1526. —
42. Colloidal crystallization accomplished by electrodeposition on patterned substrates / P. C. Lewis, E. Kumacheva, M. Allard, E. H. Sargent // *Journal of Dispersion Science and Technology* — 2005. — Vol. 26, no. 3. — Pp. 259–265.
43. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals / J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Jul. — Vol. 83. — Pp. 300–303.

44. Self-assembly of colloidal spheres on patterned substrates / Y.-H. Ye, S. Badilescu, V.-V. Truong et al. // *Applied Physics Letters* — 2001. — Vol. 79, no. 6. — Pp. 872–874.
45. Template-directed convective assembly of three-dimensional face-centered-cubic colloidal crystals / J. Zhang, A. Alsayed, K. H. Lin et al. // *Applied Physics Letters* — 2002. — Vol. 81, no. 17. — Pp. 3176–3178.
46. Ordered arrays of large latex particles organized by vertical deposition / L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe et al. // *Langmuir* — 2002. — Vol. 18, no. 8. — Pp. 3319 – 3323.
47. Template-induced growth of close-packed and non-close-packed colloidal crystals during solvent evaporation / J. P. Hoogenboom, C. Retif, E. de Bres et al. // *Nano Letters* — 2004. — Vol. 4, no. 2. — Pp. 205–208.
48. Prevo, B. G. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions / B. G. Prevo, O. D. Velev // *Langmuir* — 2004. — Vol. 20, no. 6. — Pp. 2099–2107.
49. Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly / L. Teh, N. Tan, C. Wong, S. Li // *Applied Physics A: Materials Science & Processing* — 2005. — Vol. 81. — Pp. 1399–1404. —
50. Lozano, G. Growth dynamics of self-assembled colloidal crystal thin films / G. Lozano, H. Miguez // *Langmuir* — 2007. — Vol. 23, no. 20. — Pp. 9933–9938.

51. Braun, P. V. Electrochemical fabrication of 3d microperiodic porous materials / P. V. Braun, P. Wiltzius // *Advanced Materials* — 2001. — Vol. 13, no. 7. — Pp. 482–485.
52. Macroporous zno films electrochemically prepared by templating of opal films / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chemistry Letters* — 2001. — Vol. 30, no. 1. — Pp. 38–39.
53. Wijnhoven, J. E. G. J. Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania / J. E. G. J. Wijnhoven, L. Bechger, W. L. Vos // *Chemistry of Materials* — 2001. — Vol. 13, no. 12. — Pp. 4486–4499.
54. Creating highly ordered metal, alloy, and semiconductor macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying / Q. Luo, Z. Liu, L. Li et al. // *Advanced Materials* — 2001. — Vol. 13, no. 4. — Pp. 286–289.
55. Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chem. Commun.* — 2000. — Vol. 0, no. 17. — Pp. 1613–1614.
56. Electrophoretic deposition of latex-based 3d colloidal photonic crystals: a technique for rapid production of high-quality opals / A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh et al. // *Chemistry of Materials* — 2000. — Vol. 12, no. 9. — Pp. 2721–2726.
57. The role of thickness transitions in convective assembly / L. Meng, H. Wei, A. Nagel et al. // *Nano Letters* — 2006. — Vol. 6, no. 10. — Pp. 2249–2253.

58. In situ observation and measurement of evaporation-induced self-assembly under controlled pressure and temperature / L. Yang, K. Gao, Y. Luo et al. // *Langmuir* — 2011. — Vol. 27, no. 5. — Pp. 1700–1706.
59. Coating process regimes in particulate film production by forced-convection-assisted drag-out / D. D. Brewer, T. Shibuta, L. Francis et al. // *Langmuir* — 2011. — Vol. 27, no. 18. — Pp. 11660–11670.
60. Capturing the crystalline phase of two-dimensional nanocrystal superlattices in action / Z. Jiang, X.-M. Lin, M. Sprung et al. // *Nano Letters* — 2010. — Vol. 10, no. 3. — Pp. 799–803. — PMID: 20121062.
61. Yan, M. On the intersection of grating truncation rods with the ewald sphere studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering / M. Yan, A. Gibaud // *Journal of Applied Crystallography* — 2007. — Dec. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 1050–1055.
62. X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals / W. L. Vos, M. Megens, C. M. van Kats, P. Bosecke // *Langmuir* — 1997. — Vol. 13, no. 23. — Pp. 6004–6008.
63. Microradian X-ray diffraction in colloidal photonic crystals / A. V. Petukhov, J. H. J. Thijssen, D. C. 't Hart et al. // *Journal of Applied Crystallography* — 2006. — Apr. — Vol. 39, no. 2. — Pp. 137–144.
64. Characterization of photonic colloidal single crystals by microradian x-ray diffraction / J. H. J. Thijssen, A. V. Petukhov, T. D. C. Hart et al. // *Advanced Materials* — 2006. — Vol. 18, no. 13. — Pp. 1662–1666.

65. High-resolution small-angle x-ray diffraction study of long-range order in hard-sphere colloidal crystals / A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, I. P. Dolbnya et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Apr. — Vol. 88. — P. 208301.
66. de Beer, A. G. F. A simple model for dynamic small-angle x-ray diffraction in colloidal crystals / A. G. F. de Beer, A. V. Petukhov // *Journal of Applied Crystallography* — 2007. — Feb. — Vol. 40, no. 1. — Pp. 144–150.
67. Scanning transmission x-ray microscopy as a novel tool to probe colloidal and photonic crystals / M. M. van Schooneveld, J. Hilhorst, A. V. Petukhov et al. // *Small* — 2011. — Vol. 7, no. 6. — Pp. 804–811.
68. Bosak A., S. I. High-resolution transmission x-ray microscopy: A new tool for mesoscopic materials / S. I. Bosak, A., K. S. Napolskii, A. Snigirev // *Advanced Materials* — 2010. — Vol. 22, no. 30. — Pp. 3256–3259.
69. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth / J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos // *Journal of Applied Crystallography* — 1989. — Dec. — Vol. 22, no. 6. — Pp. 528–532.
70. Ordering of self-assembled $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering and atomic force microscopy / M. Schmidbauer, T. Wiebach, H. Raidt et al. // *Phys. Rev. B* — 1998. — Oct. — Vol. 58. — Pp. 10523–10531.
71. Self-assembled carbon-induced germanium quantum dots studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering / J. Stangl, V. Holy,

- P. Mikulik et al. // Applied Physics Letters — 1999. — Vol. 74, no. 25. — Pp. 3785–3787.
72. Ordering and shape of self-assembled inas quantum dots on gaas(001) / K. Zhang, C. Heyn, W. Hansen et al. // Applied Physics Letters — 2000. — Vol. 76, no. 16. — Pp. 2229–2231.
73. Quantitative analysis of grazing incidence small-angle x-ray scattering:pd/mgo(001) growth / C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari et al. // Phys. Rev. B — 2004. — Jan. — Vol. 69. — P. 035411.
74. Real-time monitoring of growing nanoparticles / G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant et al. // Science — 2003. — Vol. 300, no. 5624. — Pp. 1416–1419.
75. Muller-Buschbaum, P. Grazing incidence small-angle x-ray scattering: an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films / P. Muller-Buschbaum // Analytical and Bioanalytical Chemistry — 2003. — Vol. 376. — Pp. 3–10.
76. Comparative analysis of nanostructured diblock copolymer films / P. Muller-Buschbaum, N. Hermsdorf, S. V. Roth et al. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy — 2004. — Vol. 59, no. 10-11. — Pp. 1789 – 1797.
77. Structural analysis of block copolymer thin films with grazing incidence small-angle x-ray scattering / B. Lee, I. Park, J. Yoon et al. // Macromolecules — 2005. — Vol. 38, no. 10. — Pp. 4311–4323.

78. Order and orientation control of mesoporous silica films on conducting gold substrates formed by dip-coating and self-assembly: A grazing angle of incidence small-angle x-ray scattering and field emission scanning electron microscopy study / M. P. Tate, B. W. Eggiman, J. D. Kowalski, H. W. Hillhouse // *Langmuir* — 2005. — Vol. 21, no. 22. — Pp. 10112–10118.
79. Self-assembled gradient nanoparticle-polymer multilayers investigated by an advanced characterization method: microbeam grazing incidence x-ray scattering / S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel et al. // *Applied Physics Letters* — 2003. — Vol. 82, no. 12. — Pp. 1935–1937.
80. Gisaxs studies of self-assembling of colloidal co nanoparticles / Y. Chushkin, L. Chitu, Y. Halahovets et al. // *Materials Science and Engineering: C* — 2006. — Vol. 26, no. 5-7. — Pp. 1136 – 1140.
81. Real-time tracking of nanoparticle self-assembling using gisaxs / E. Majkova, P. Siffalovic, L. Chitu et al. // *Superlattices and Microstructures* — 2009. — Vol. 46, no. 1-2. — Pp. 286 – 290. —
82. Evaporation-controlled self-assembly of silica surfactant mesophases / A. Gibaud, D. Grosso, B. Smarsly et al. // *The Journal of Physical Chemistry B* — 2003. — Vol. 107, no. 25. — Pp. 6114–6118.
83. Self-assembled simple hexagonal ab₂ binary nanocrystal superlattices: Sem, gisaxs, and defects / D. K. Smith, B. Goodfellow, D.-M. Smilgies, B. A. Korgel // *Journal of the American Chemical Society* — 2009. — Vol. 131, no. 9. — Pp. 3281–3290.

84. In-situ grazing incidence small-angle x-ray scattering studies on nanopore evolution in low-k organosilicate dielectric thin films / B. Lee, J. Yoon, W. Oh et al. // *Macromolecules* — 2005. — Vol. 38, no. 8. — Pp. 3395–3405.
85. Russell, P. Photonic crystal fibers / P. Russell // *Science* — 2003. — Vol. 299, no. 5605. — Pp. 358–362.
86. Cicek A., Y. M. B. Refraction-based photonic crystal diode / Y. M. B. Cicek, A., O. A. Kaya, B. Ulug // *Opt. Lett.* — 2012. — Jul. — Vol. 37, no. 14. — Pp. 2937–2939.
87. Low-threshold photonic crystal laser / M. Loncar, T. Yoshie, A. Scherer et al. // *Applied Physics Letters* — 2002. — Vol. 81, no. 15. — Pp. 2680–2682.
88. 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 et al. // *Journal of the American Chemical Society* — 2003. — Vol. 125, no. 20. — Pp. 6306–6310.
89. Towards the synthetic all-optical computer: science fiction or reality? / A. Arsenault, S. Fournier-Bidoz, B. Hatton et al. // *J. Mater. Chem.* — 2004. — Vol. 14. — Pp. 781–794.
90. Optical properties of inverse opal photonic crystals / R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein // *Chemistry of Materials* — 2002. — Vol. 14, no. 8. — Pp. 3305–3315.
91. Kobayashi, N. High-resolution optical storage by use of minute spheres /

- N. Kobayashi, C. Egami // Opt. Lett. — 2005. — Feb. — Vol. 30, no. 3. — Pp. 299–301.
92. A multidye nanostructured material for optical data storage and security data encryption / H. H. Pham, I. Gourevich, J. K. Oh et al. // Advanced Materials — 2004. — Vol. 16, no. 6. — Pp. 516–520.
93. Polymer nanostructured material for the recording of biometric features / H. H. Pham, I. Gourevich, J. E. N. Jonkman, E. Kumacheva // J. Mater. Chem. — 2007. — Vol. 17. — Pp. 523–526.
94. All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap / J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady et al. // Nature — 2002. — Vol. 417, no. 6884. — Pp. 52–55.
95. Look, D. C. Recent advances in zno materials and devices / D. C. Look // Materials Science and Engineering: B — 2001. — Vol. 80, no. 1-3. — Pp. 383 – 387.
96. Inverse opal structure of SnO_2 and SnO_2 : Zn for gas sensing / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri et al. — 2005. — Pp. 1196–1200.
97. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — Наука, 1978.
98. Guinier, A. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies / A. Guinier. — San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1963.
99. Фетисов, Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Г. В. Фетисов. — Москва., ФИЗМАТЛИТ, 2007.

100. Versmold, H. Neutron diffraction from shear ordered colloidal dispersions / H. Versmold // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Jul. — Vol. 75. — Pp. 763–766.
101. Bragg rods and multiple x-ray scattering in random-stacking colloidal crystals / A. V. Petukhov, I. P. Dolbnya, D. G. A. L. Aarts et al. // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Jan. — Vol. 90. — P. 028304.
102. A compound refractive lens for focusing high-energy x-rays / A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler // Nature — 1996. — Vol. 384, no. 6604. — Pp. 49–51.
103. Focusing high-energy x rays by compound refractive lenses / A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva et al. // Appl. Opt. — 1998. — Feb. — Vol. 37, no. 4. — Pp. 653–662.
104. In situ and ex situ saxs investigation of colloidal sedimentation onto laterally patterned support / B. Reinhold, T. Geue, P. Huber et al. // Langmuir — 2009. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 814–819.
105. Patterned polymer photonic crystals using soft lithography and holographic lithography / J. H. Moon, A. Small, G.-R. Yi et al. // Synthetic Metals — 2005. — Vol. 148, no. 1. — Pp. 99 – 102.
106. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский. — Гостехиздат, Москва, 1950.
107. Анализ дефектности опалоподобных фотонных кристаллов, синтезированных на проводящих подложках / А. В. Васильева, С. В. Григорьев, Н. А. Григорьева et al. // Физика твердого тела — 2010. — Vol. 52 вып.5. — Pp. 1017–1020.

108. Quantifying stacking faults and vacancies in thin convectively assembled colloidal crystals / H. Wei, L. Meng, Y. Jun, D. J. Norris // Applied Physics Letters — 2006. — Vol. 89, no. 24. — P. 241913.
109. Stacking patterns in self-assembly opal photonic crystals / X. Checoury, S. Enoch, C. Lopez, A. Blanco // Applied Physics Letters — 2007. — Vol. 90(16). — P. 161131.
110. Visualization of stacking faults and their formation in colloidal photonic crystal films / E. Vekris, V. Kitaev, D. D. Perovic et al. // Advanced Materials — 2008. — Vol. 20, no. 6. — Pp. 1110–1116.
111. Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals / R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin // Phys. Rev. E — 2005. — Jan. — Vol. 71. — P. 016615.
112. Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres / J. Hilhorst, V. V. Abramova, A. Sinitskii et al. // Langmuir — 2009. — Vol. 25, no. 17. — Pp. 10408–10412.
113. Determination of the real structure of artificial and natural opals on the basis of three-dimensional reconstructions of reciprocal space / A. A. Eliseev, D. F. Gorozhnkin, K. S. Napolskii et al. // JETP Lett — 2009. — Vol. 90. — P. 297303.
114. Loose, W. Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures / W. Loose, B. J. Ackerson // Journal of Chemical Physics — 1994. — Vol. 101, 9. — P. 7211–7220.

115. g, A. J. C. Imperfections in the structure of cobalt. ii. mathematical treatment of proposed structure / A. J. C. Wilson // The Royal Society Proceedings A — 1942. — Vol. 180. — Pp. 277–285.
116. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals / Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev et al. // Phys. Rev. E — 2000. — May. — Vol. 61. — Pp. 5784–5793.
117. Fabrication of artificial opals by electric-field-assisted vertical deposition / K. S. Napolskii, N. A. Sapoletova, D. F. Gorozhankin et al. // Langmuir — 2010. — Vol. 26, no. 4. — Pp. 2346–2351.
118. Анализ структуры фотонных кристаллов методом ультрамалоуглового рентгеновского рассеяния / В. В. Абрамова, А. С. Сеницкий, Н. А. Григорьева et al. // Письма в ЖЭТФ — 2009. — Vol. том 136, вып. 1 (7). — Pp. 37–43.
119. Sanders, J. V. Diffraction of light by opals / J. V. Sanders // Acta Cryst. — 1968. — Vol. A24. — Pp. 427–434.
120. Sanders, J. V. The structure of star opals / J. V. Sanders // Acta Cryst. — 1976. — Vol. A32. — Pp. 334–338.
121. Monroe, E. A. Stacking faults and polytypism in opal, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / E. A. Monroe, D. B. Sass, S. H. Cole // Acta Crystallographica Section A — 1969. — Jul. — Vol. 25, no. 4. — Pp. 578–580.
122. Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO_2 spheres / H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer et al. // Applied Physics Letters — 1997. — Vol. 71, no. 9. — Pp. 1148–1150.

123. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness / P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin // Chemistry of Materials—1999. — Vol. 11(8). — P. 2132.
124. Kobas, M. Structural disorder in decagonal al-co-ni. part a: Patterson analysis of diffuse x-ray scattering data / M. Kobas, T. Weber, W. Steurer // Phys.Rev.B — 2005. — Vol. 71. — P. 224205.
125. Welberry, T. R. Diffuse X-ray scattering and models of disorder / T. R. Welberry. — Oxford University Press, 2004.
126. Paulin, S. E. Microstructure-dependent viscosity in concentrated suspensions of soft spheres / S. E. Paulin, B. J. Ackerson, M. S. Wolfe // Phys.Rev.E — 1997. — Vol. 55. — P. 5812.
127. Dux, C. Light diffraction from shear ordered colloidal dispersions / C. Dux, H. Versmold // Phys.Rev.Lett. — 1997. — Vol. 78. — P. 1811.
128. Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment / R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster et al. // Phys.Rev.E — 2000. — Vol. 61. — P. 2929.
129. Павлов, В. П. Физика твердого тела / В. П. Павлов, А. Ф. Хохлов. — Высшая школа, Москва, 2000.