Лекция 3

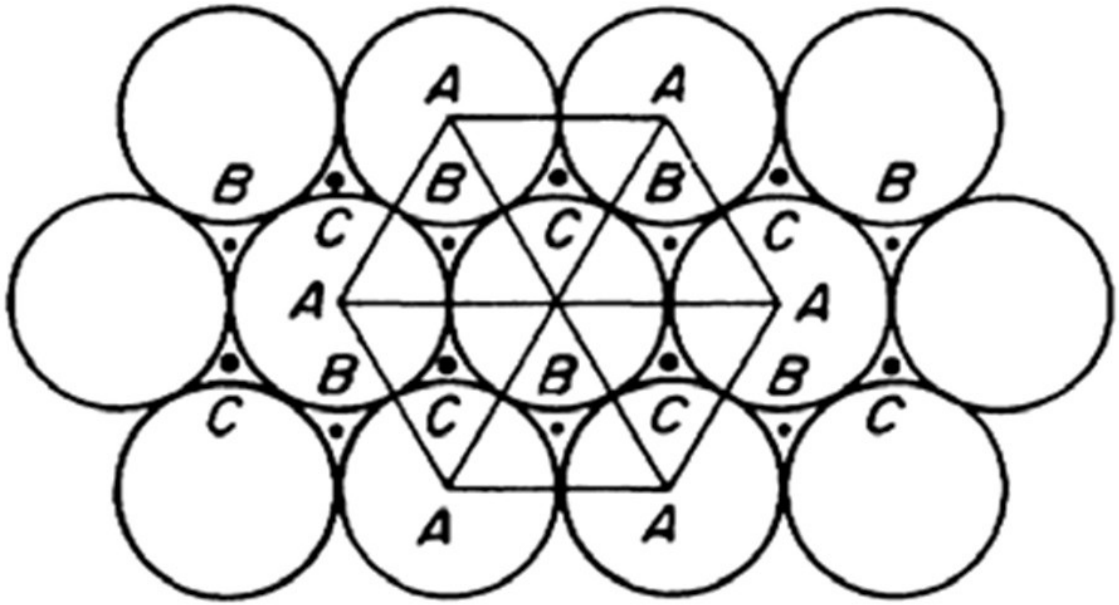
- **Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов.**

- **Влияние несовершенств реальной структуры опалов и инвертированных опалов на их оптические свойства.**

- **Методы исследования дефектов структуры опалов и инвертированных опалов:**
  - методы микроскопии и оптической спектроскопии,
  - малоугловая рентгеновской дифракции,
  - лазерной дифракции,
  - кольца Косселя.

- **Способы повышения структурного совершенства опалов и инвертированных опалов**

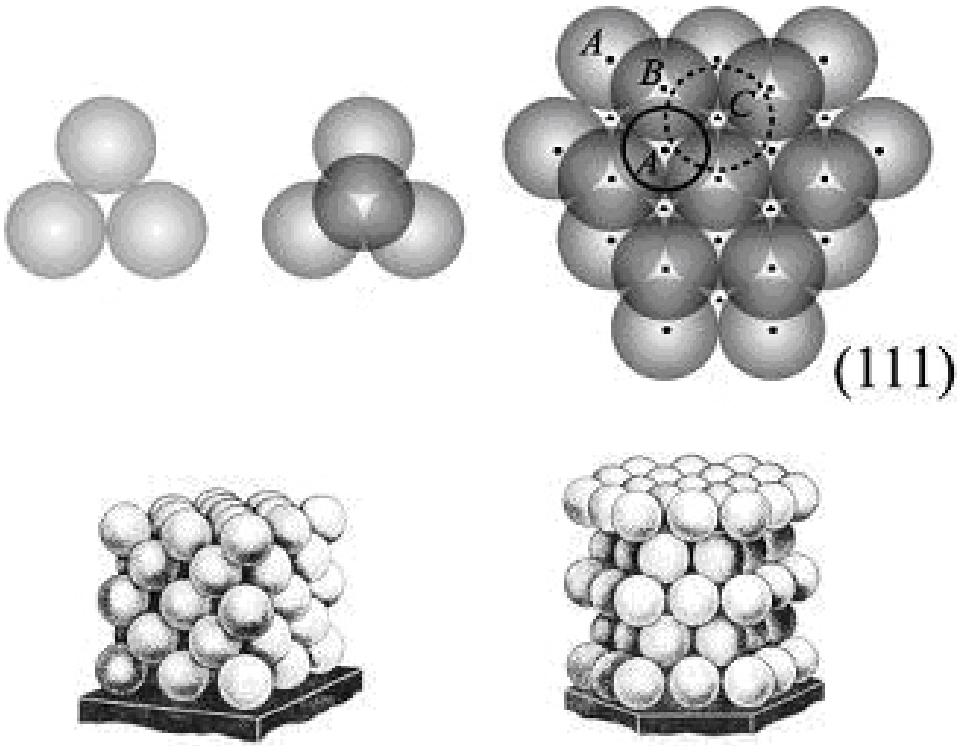
Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



Относительное расположение плотных слоев микросфер: позиции А, В и С.

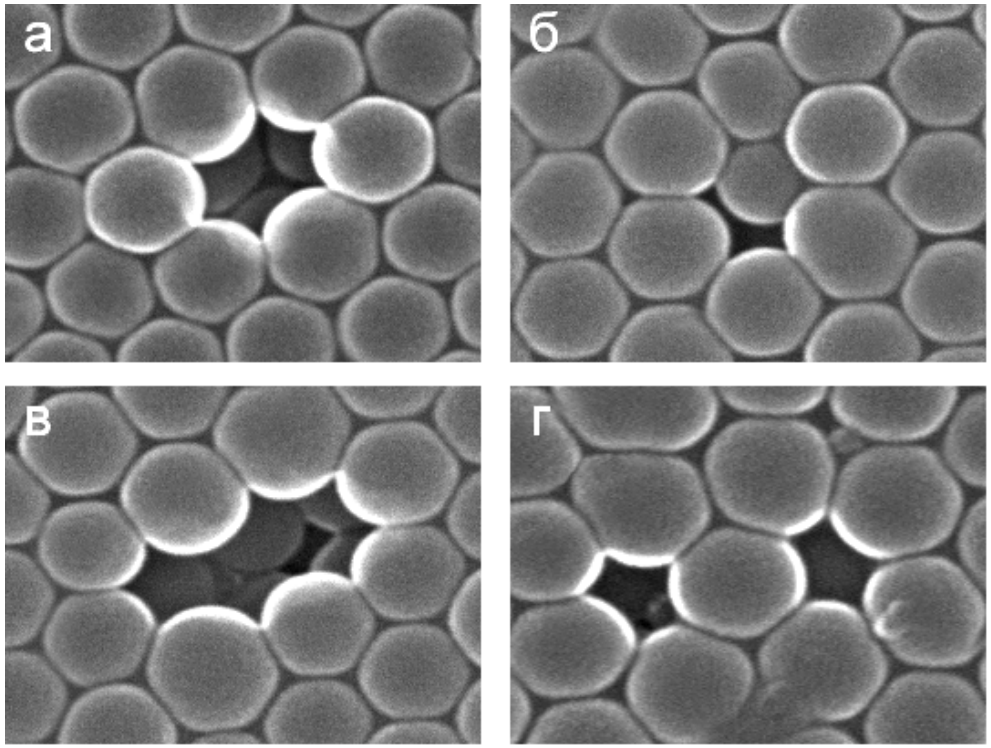
Пусть α – вероятность того, что слои *n* и *n* + 2 находятся в разных позициях. Тогда значению α = 1 соответствует ГЦК-структура, α = 0 – ГПУ, а α = ½ - случайная гексагональная плотнейшая упаковка (СГПУ).

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



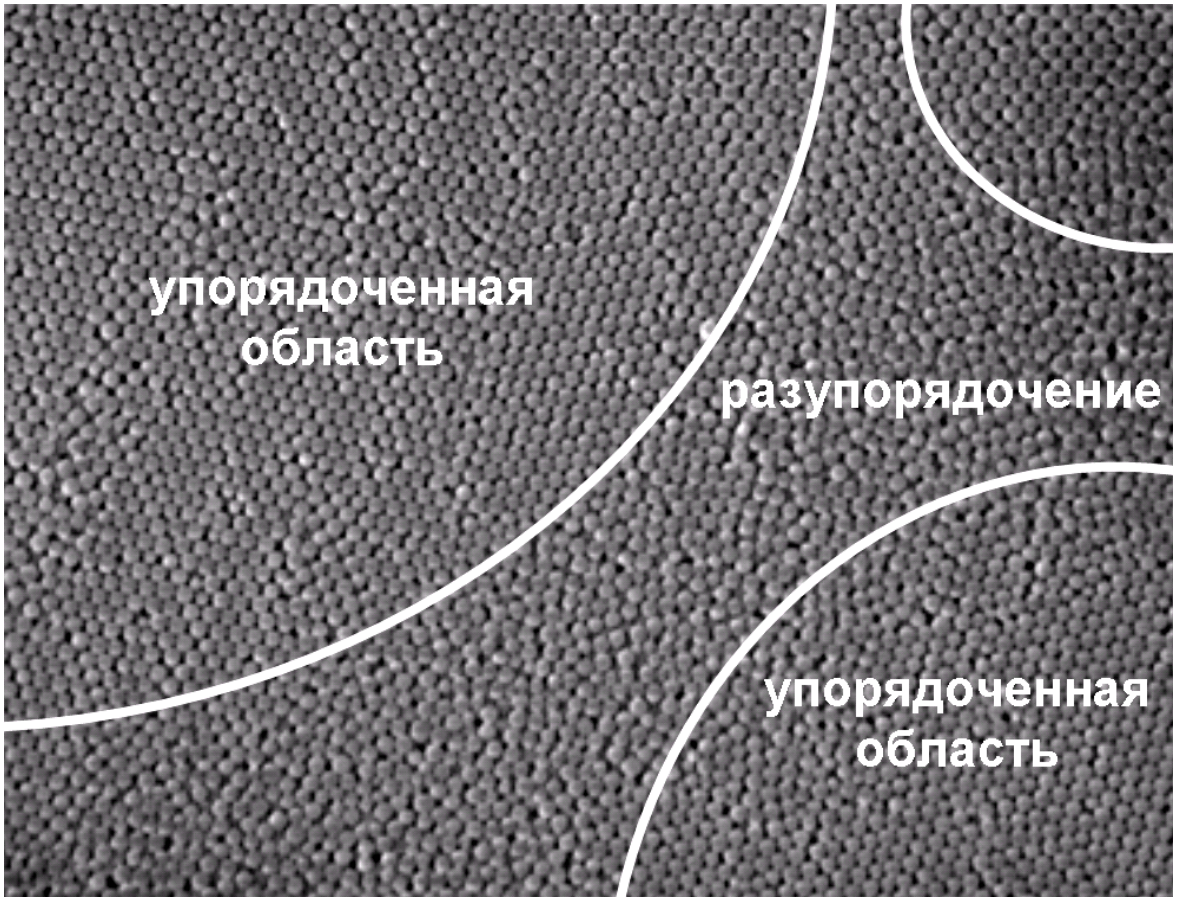
Формирование плотноупакованной структуры микросфер: образование первого слоя (А), второго слоя (В) и третьего слоя (С); ГЦК структура (слева); ГПУ структура (справа).

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



Микрофотографии точечных дефектов в упаковке сферических частиц SiO_2 (средний диаметр микросфер – 270 нм):
(а) – вакансия, (б) – междоузлие, (в) и (г) – вакансионные комплексы
(А.С. Синицкий и др., *Неорган. Матер.*, **41** (2005) 1336).

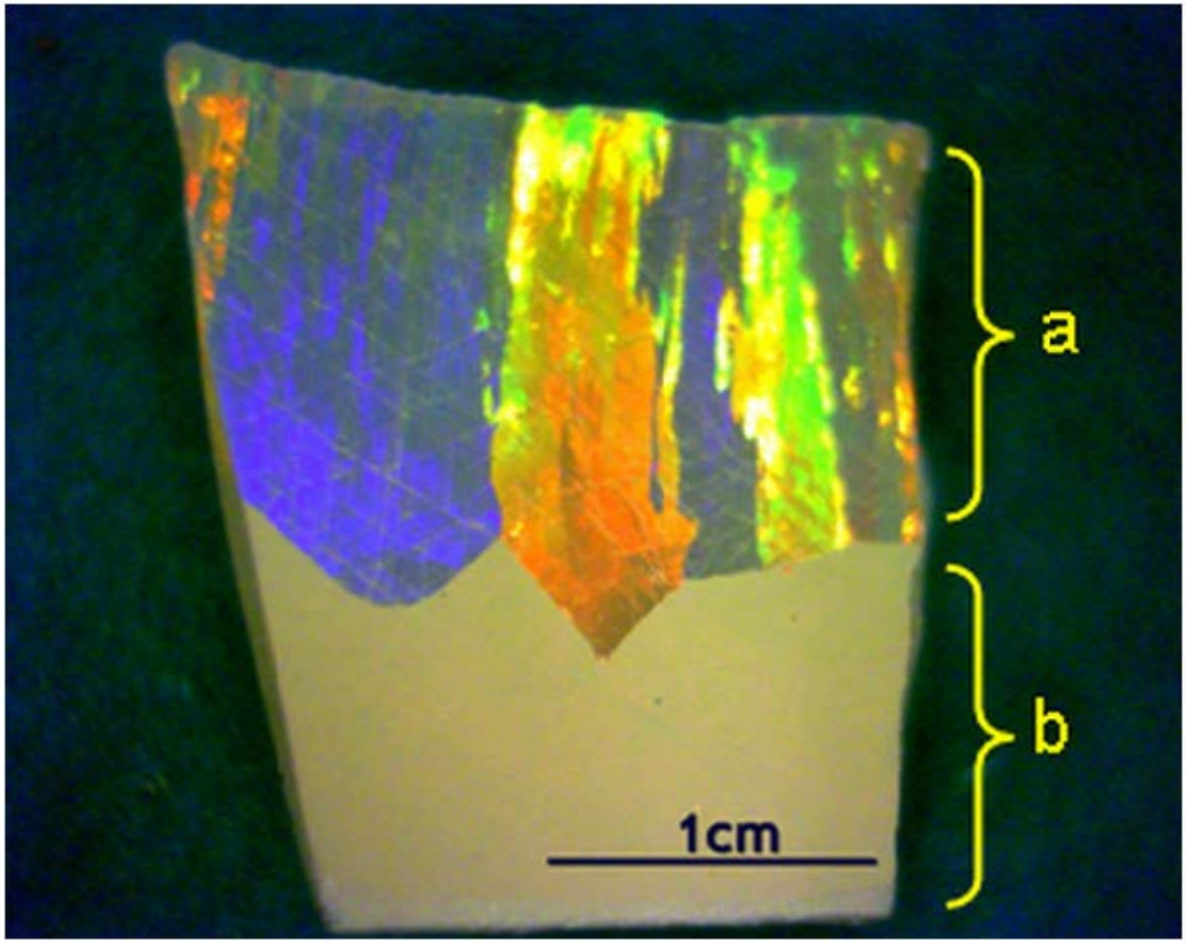
Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



Доменная структура синтетических опалов

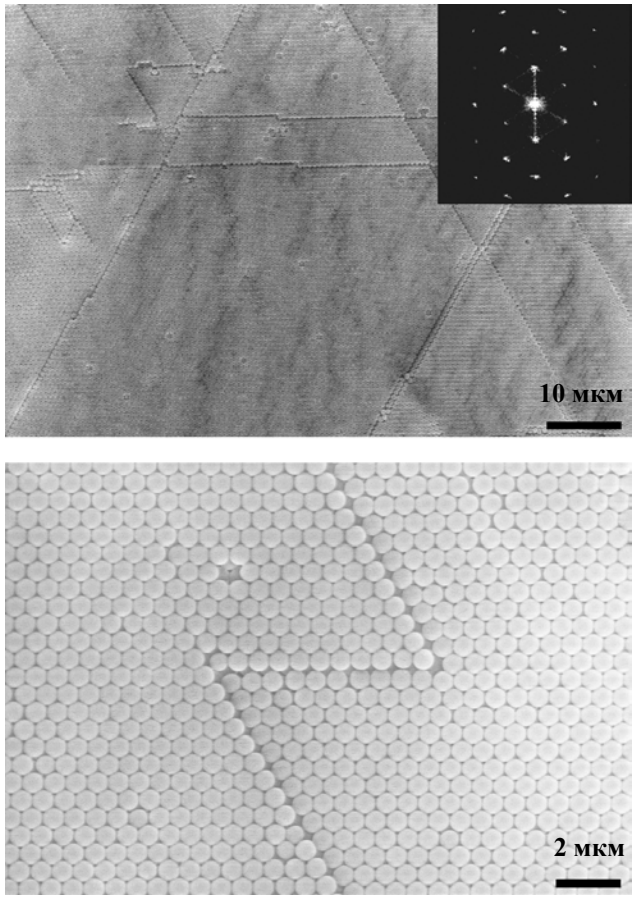
(А.С. Синицкий и др., *Неорган. Матер.*, **41** (2005) 1336)**.**

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



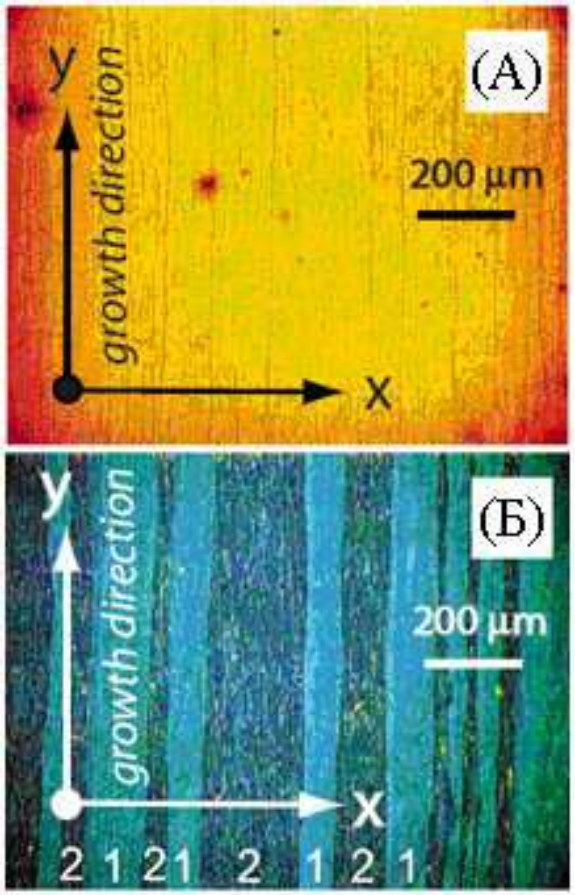
Доменная структура синтетических опалов
(V.M. Masalov et al., *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718)**.**

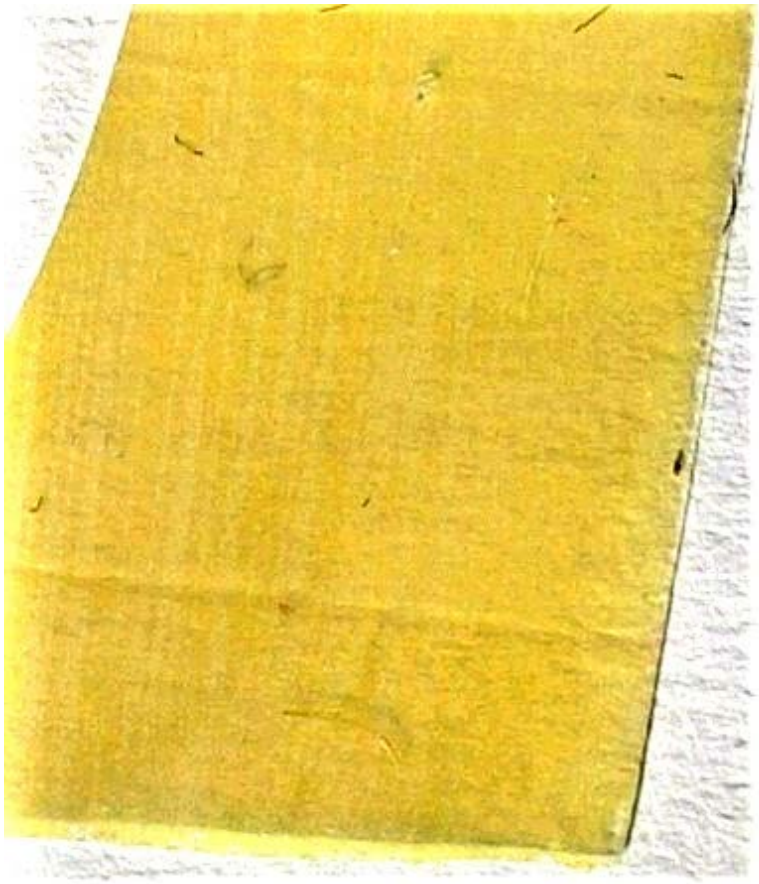
Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



Полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии изображения поверхности пленки опалового типа из микрочастиц полистирола диаметром 655 нм (A.S. Sinitskii et al., *Mend. Commun.*, **17** (2007) 4)**.**

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов





Двойникование пленок, получаемых методом вертикального осаждения
(L.C. Andreani et al., Phys.Rev.B **78** (2008) 205304).

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов

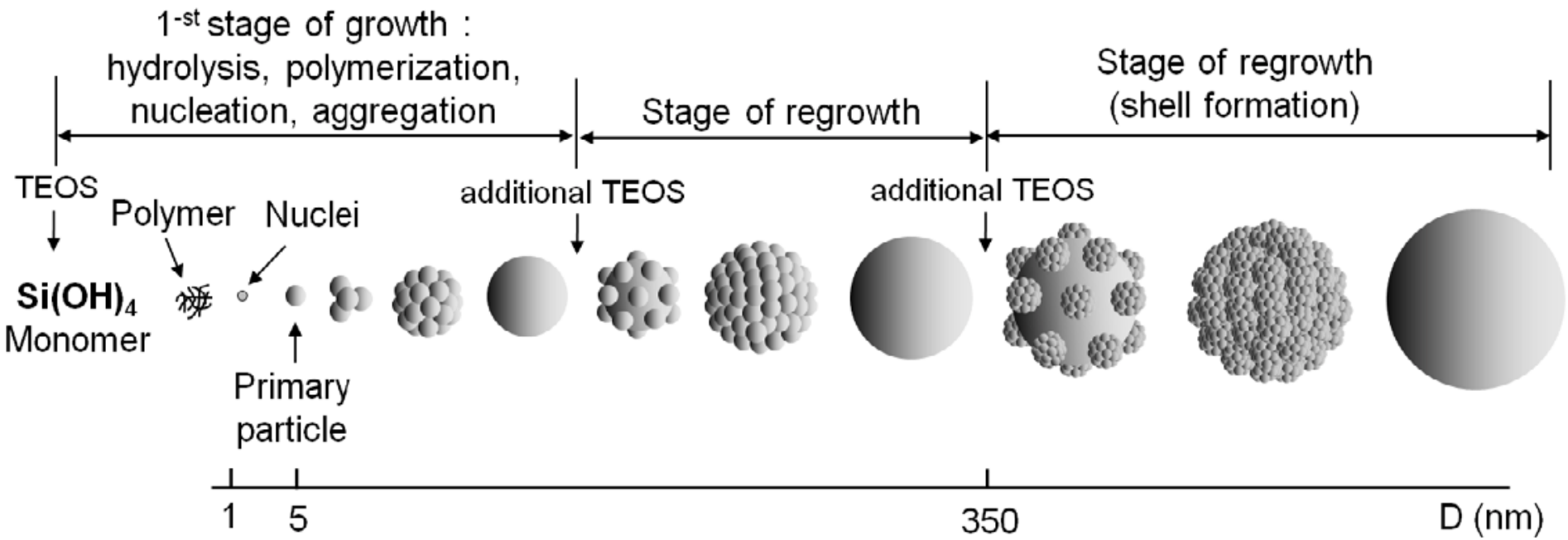


Схема роста частиц SiO_2 при многоступенчатом методе Штобера (V.M. Masalov et al., *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718)**.**

Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов

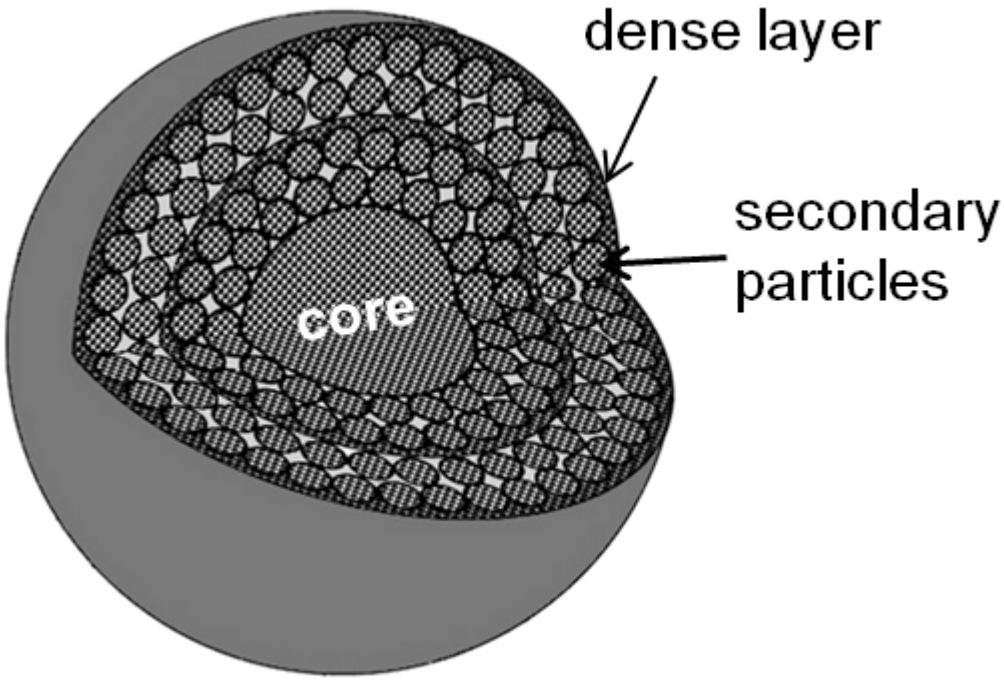
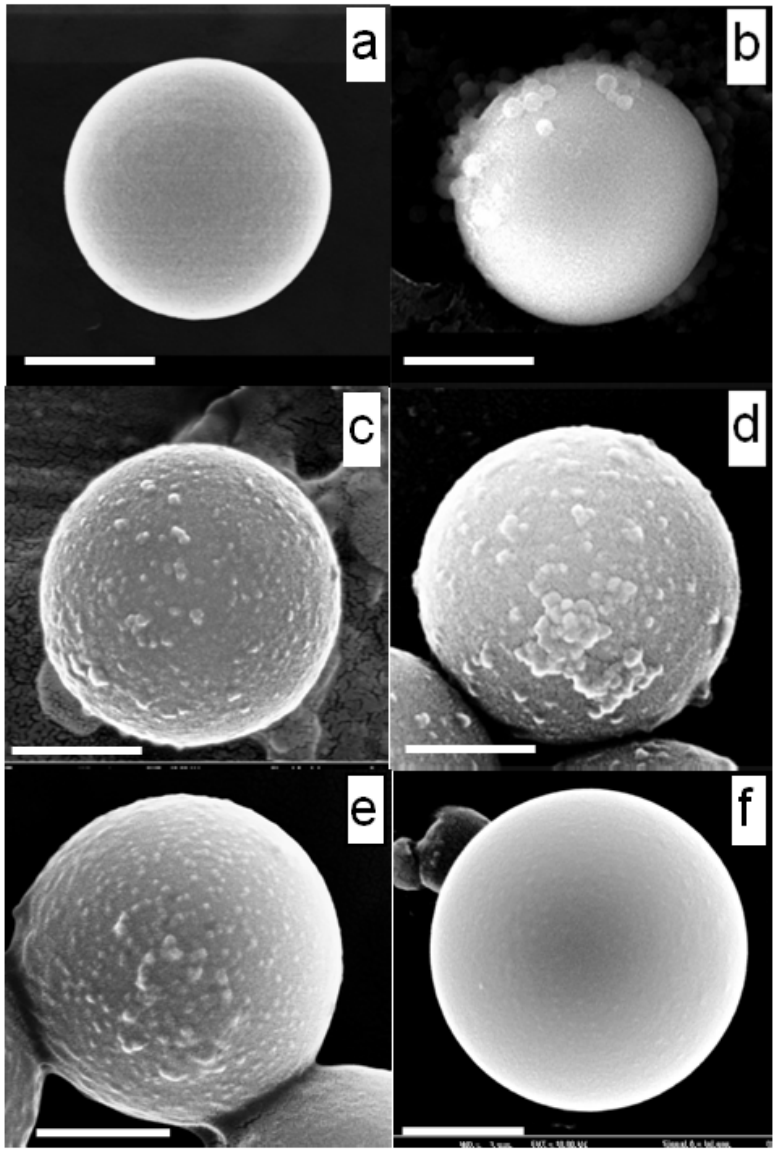


Схема внутренней структуры частиц SiO_2, полученных многоступенчатым методом Штобера (V.M. Masalov et al., *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718)**.**

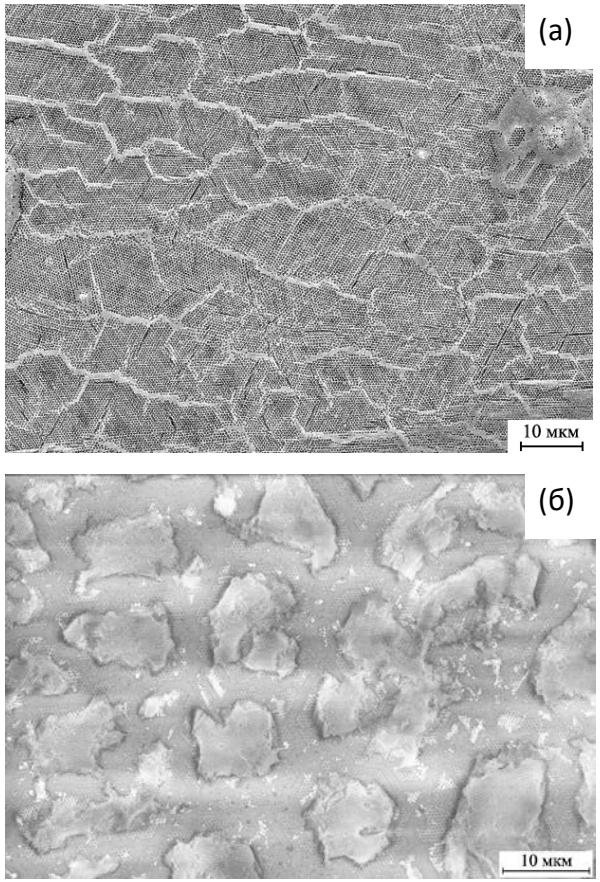
Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов

Изменения структуры поверхности частиц SiO_2, происходящие в ходе одной стадии доращивания (от 1 до 1.3 мкм).
Масштабные метки – 0.5 мкм.

V.M. Masalov et al., *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718.

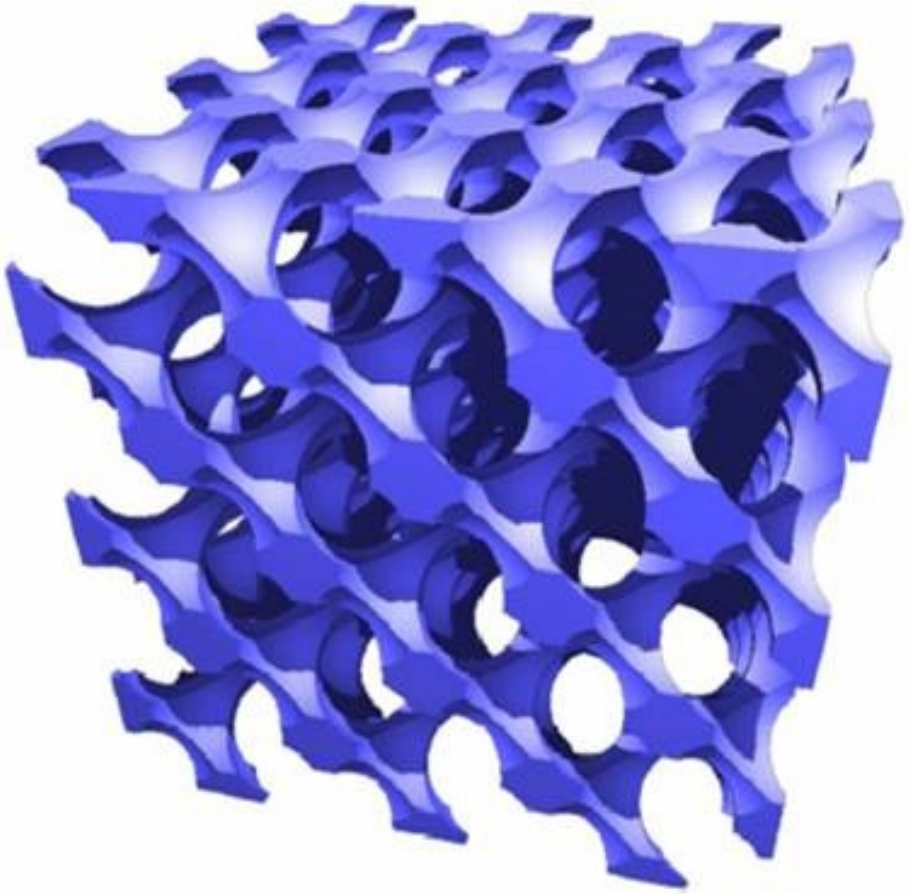


Особенности реальной структуры опалов и инвертированных опалов



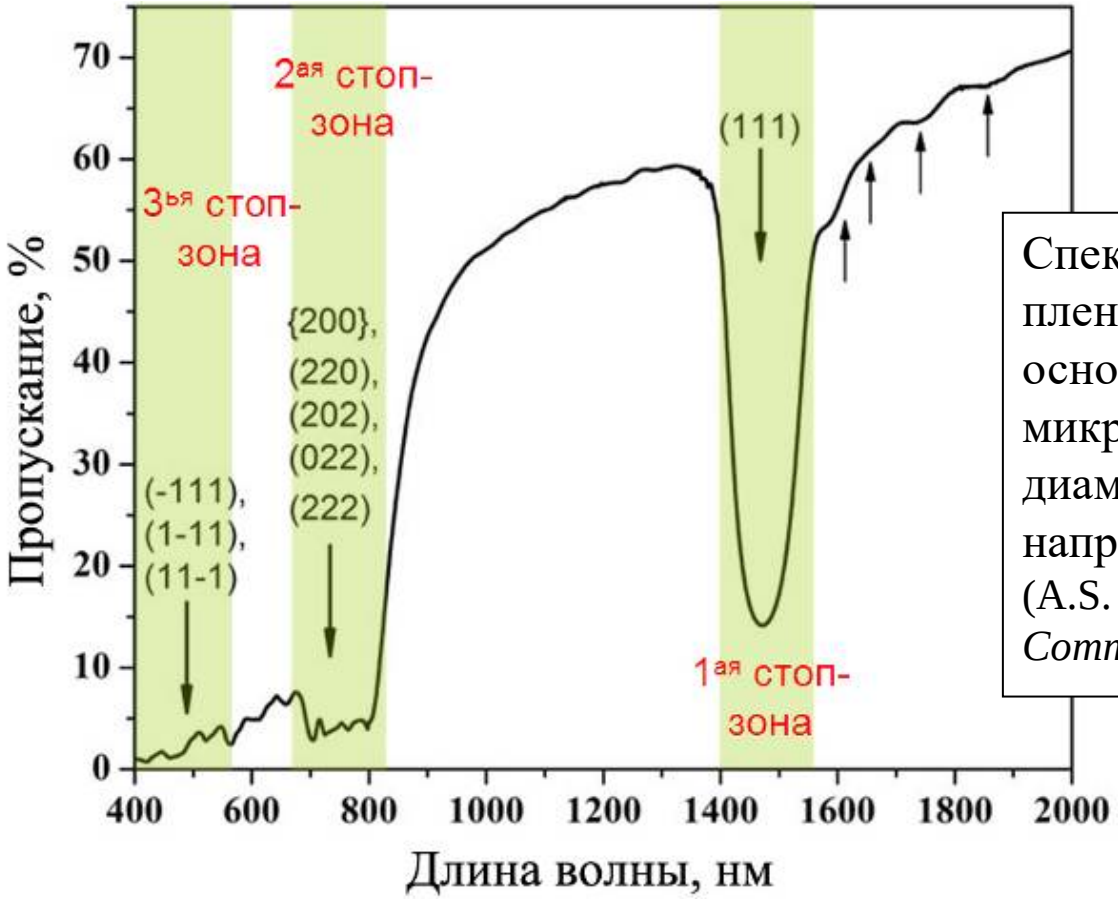
Электронно-микроскопическое изображение островковой микроструктуры пленок инвертированного опала на основе (а) ZnO и (б) Al_2O_3.

Темплатные методы синтеза инвертированных опалов



Структура инвертированного опала (компьютерное моделирование).

Оптические свойства опалов

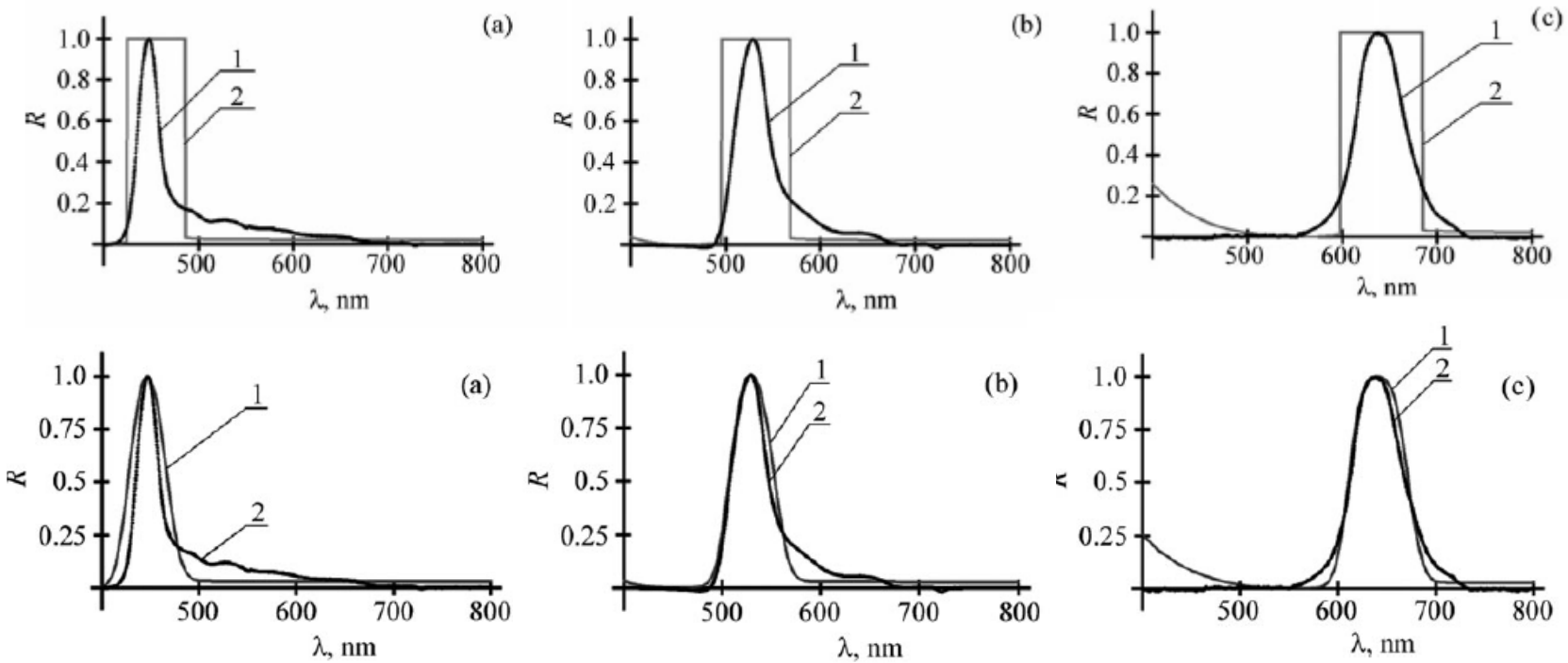


Спектр пропускания пленочного опала на основе полистирольных микросфер со средним диаметром 590 нм в направлении **<111>** (A.S. Sinitskii et al., *Mend. Commun.*, **17** (2007) 4).

Положение стоп-зоны:

$$\lambda = \frac{2d}{m}\sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2\Theta}\ , \text{ где } \boldsymbol{n} = [\boldsymbol{n}_{PS}^2(\lambda)\cdot \boldsymbol{f}_{PS} + \boldsymbol{n}_{air}^2\cdot(\boldsymbol{1} - \boldsymbol{f}_{PS})\ ]^{\frac{1}{2}},\ m = 1, 2, 3, \ldots$$

Влияние несовершенств реальной структуры опалов и инвертированных опалов на их свойства

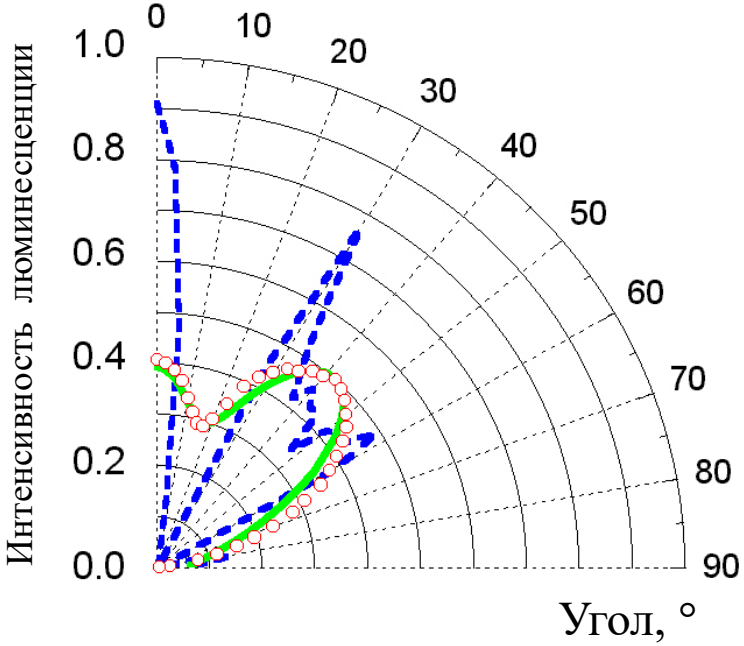


Нормальное отражение от поверхности (111) синтетических опалов из микрочастиц SiO_2 разного диаметра: a – 205, b – 240 и c – 290 нм.

Нижний ряд: расчетные кривые (1) получены с учетом стандартного отклонения диаметров микрочастиц S = 4 нм.

V.S. Gorelik and V.V. Filatov., *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **39** (2012), № 11, 13.

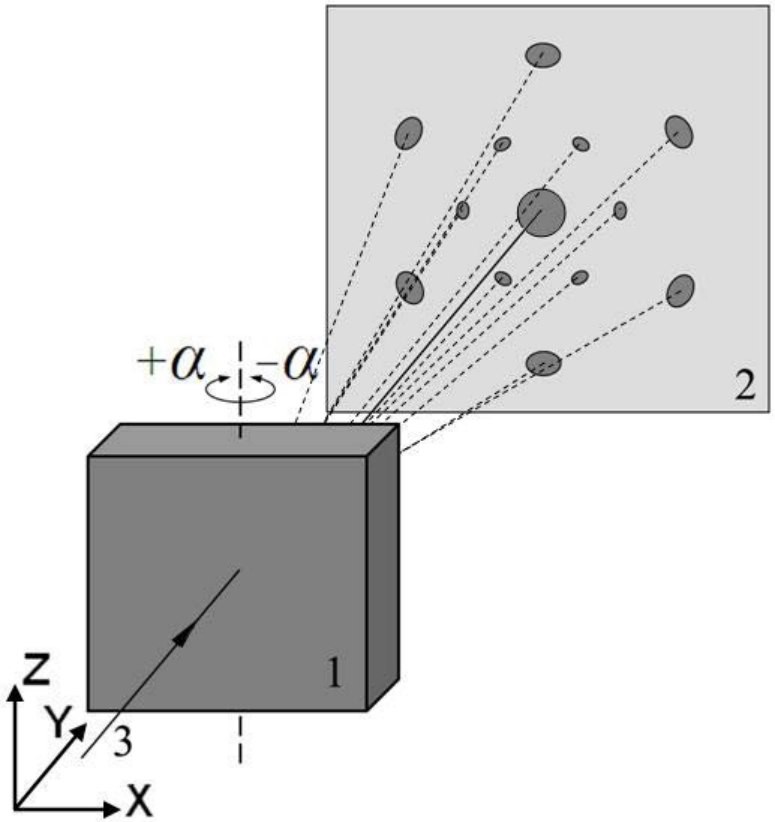
Влияние несовершенств реальной структуры опалов и инвертированных опалов на их свойства



Расчетная (синяя пунктирная кривая) и экспериментальная (красные кружки) диаграммы направленности одной из полос свечения ионов Eu^{3+}, внедренных в инвертированный опал в составе металл-органических люминесцентных комплексов (M. Li et al., *Appl. Phys. B*, **89** (2007) 251)**.**

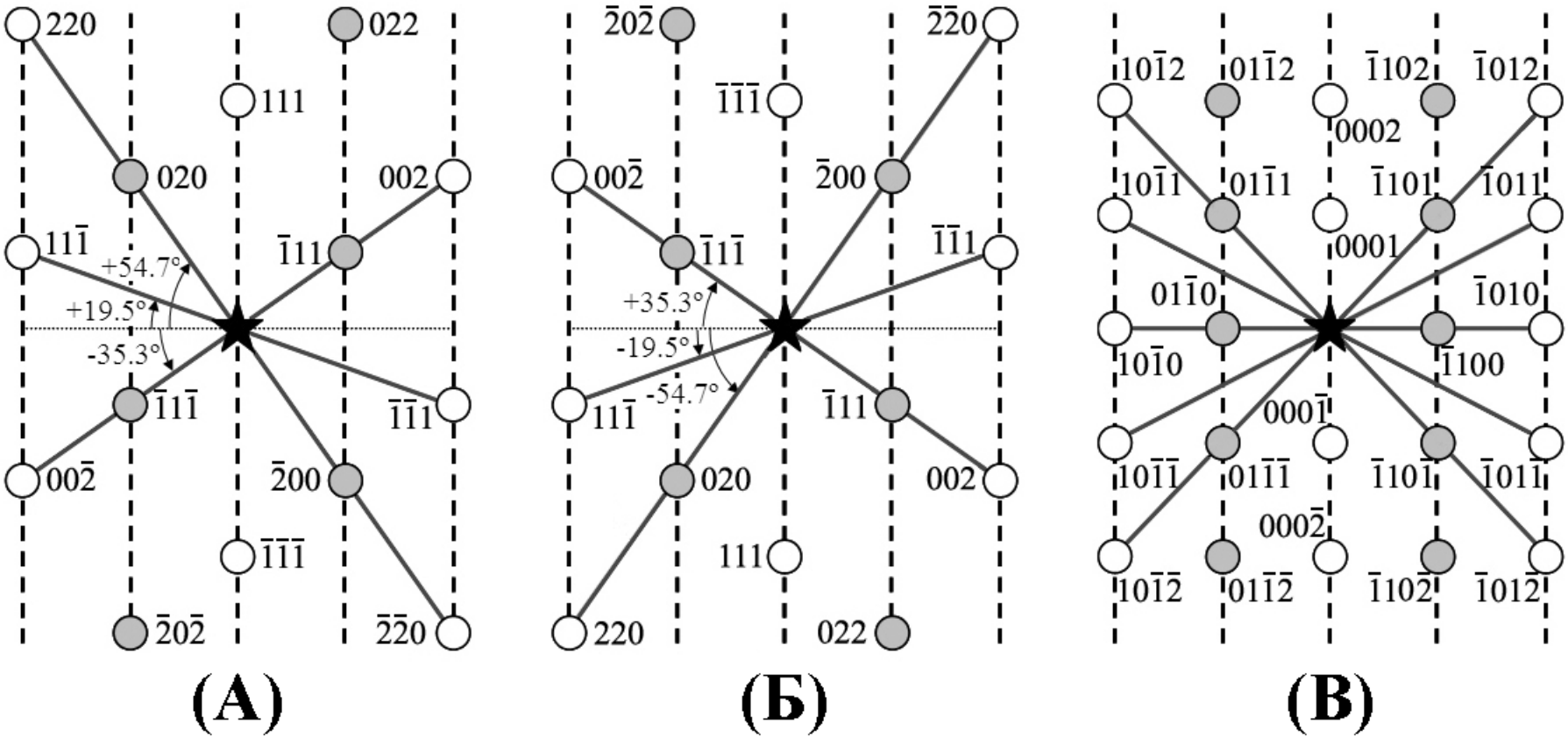
Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

Малоугловая рентгеновская дифракция



Зависимости интенсивности различных дифракционных рефлексов от угла поворота α пленки инвертированного опала из Fe_2O_3.
Схема эксперимента: 1 – образец, 2 – детектор, 3 – пучок синхротронного излучения (В.В. Абрамова и др., *ЖЭТФ*, **136** (2009) 37).

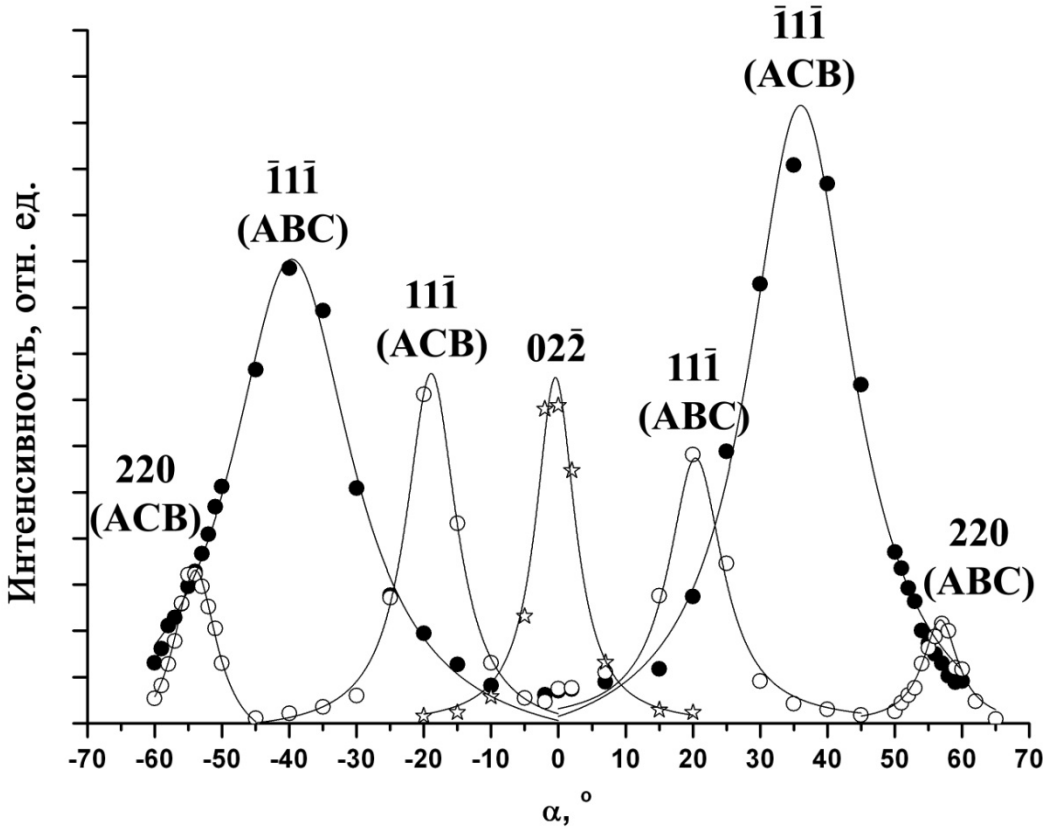
Влияние несовершенств реальной структуры опалов и инвертированных опалов на их свойства



Проекция узлов обратного пространства на плоскость, перпендикулярную плотным слоям. Белым отмечены узлы, находящиеся в плоскости, серым – лежащие на $2\pi/a$ *выше*.
(А) - ГЦК структура с чередованием слоев ABC, (Б) - ГЦК структура с чередованием слоев ACB, (В) - ГПУ структура. Пунктиром показана плоскость (111) для ГЦК и (0001) для ГПУ. Углы рассчитаны из геометрических соображений.

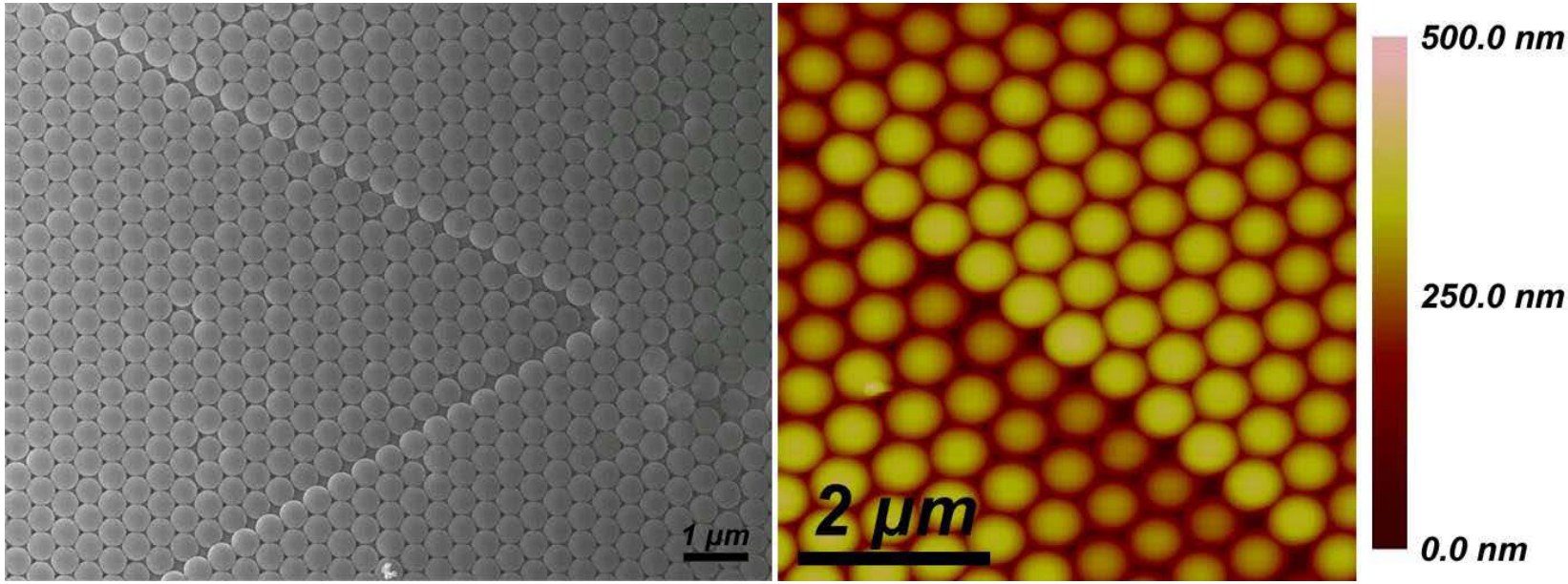
Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

Малоугловая рентгеновская дифракция



Зависимости интенсивности различных дифракционных рефлексов от угла поворота α пленки инвертированного опала из Fe_2O_3.
Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация пиков распределениями Лоренца (В.В. Абрамова и др., *ЖЭТФ*, **136** (2009) 37).

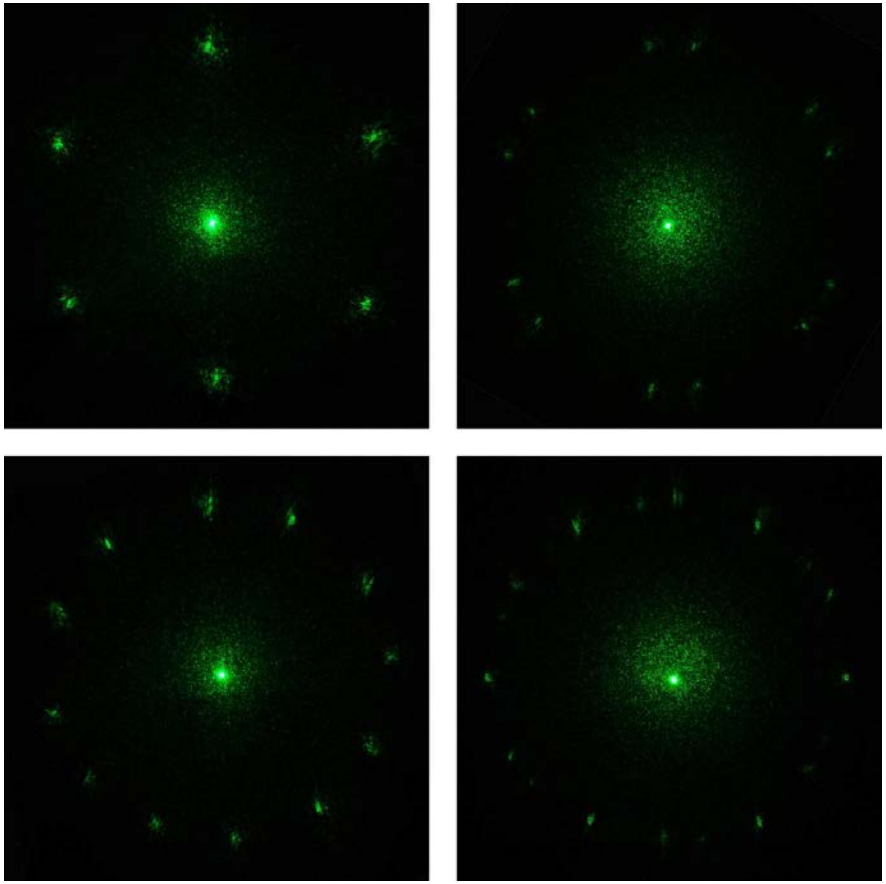
Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов



Проявление парных наклонных дефектов упаковки в верхнем плотноупакованном слое пленочного опала. Слева – данные электронной микроскопии, справа – данные атомно-силовой микроскопии (J. Hilhorst et al., *Langmuir*, **25** (2009) 10408).

Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

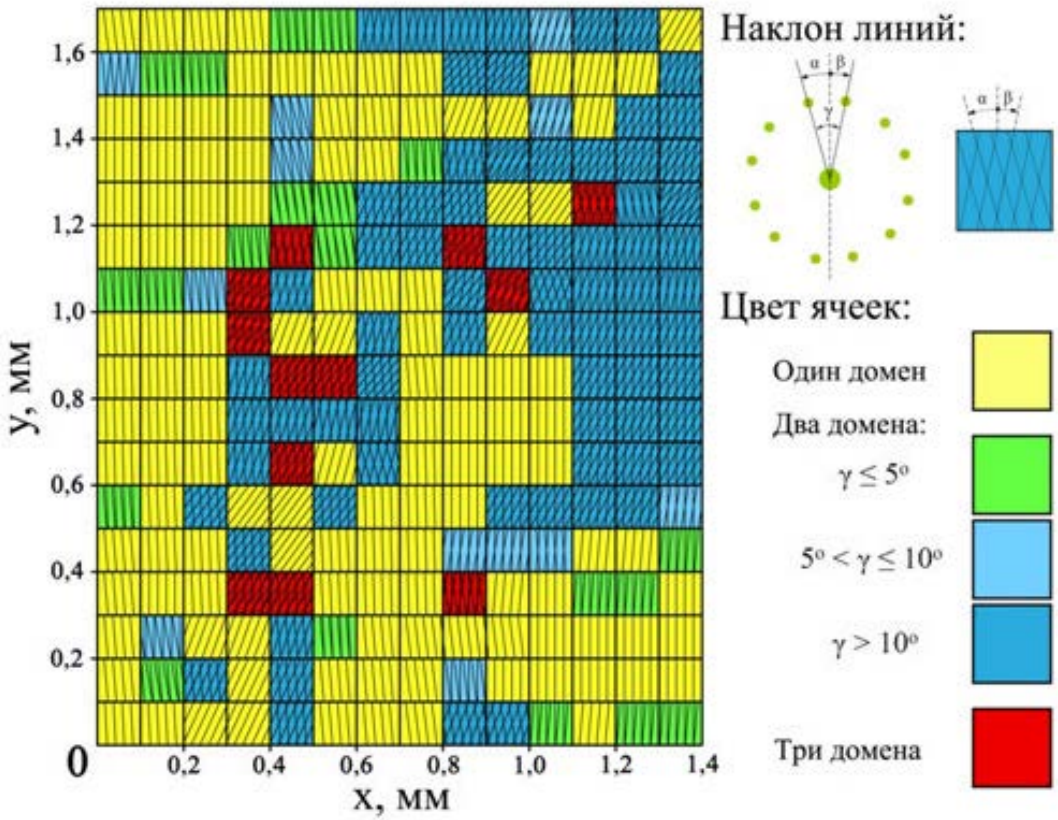
Лазерная дифракция



Дифракционные картины, соответствующие участкам пленки инвертированного опала WO_3 с одной (а), двумя (б, в) и тремя (г) ярко выраженными ориентациями доменов (A. Sinitskii et al., *Physics Letters A*, **366** (2007) 516).

Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

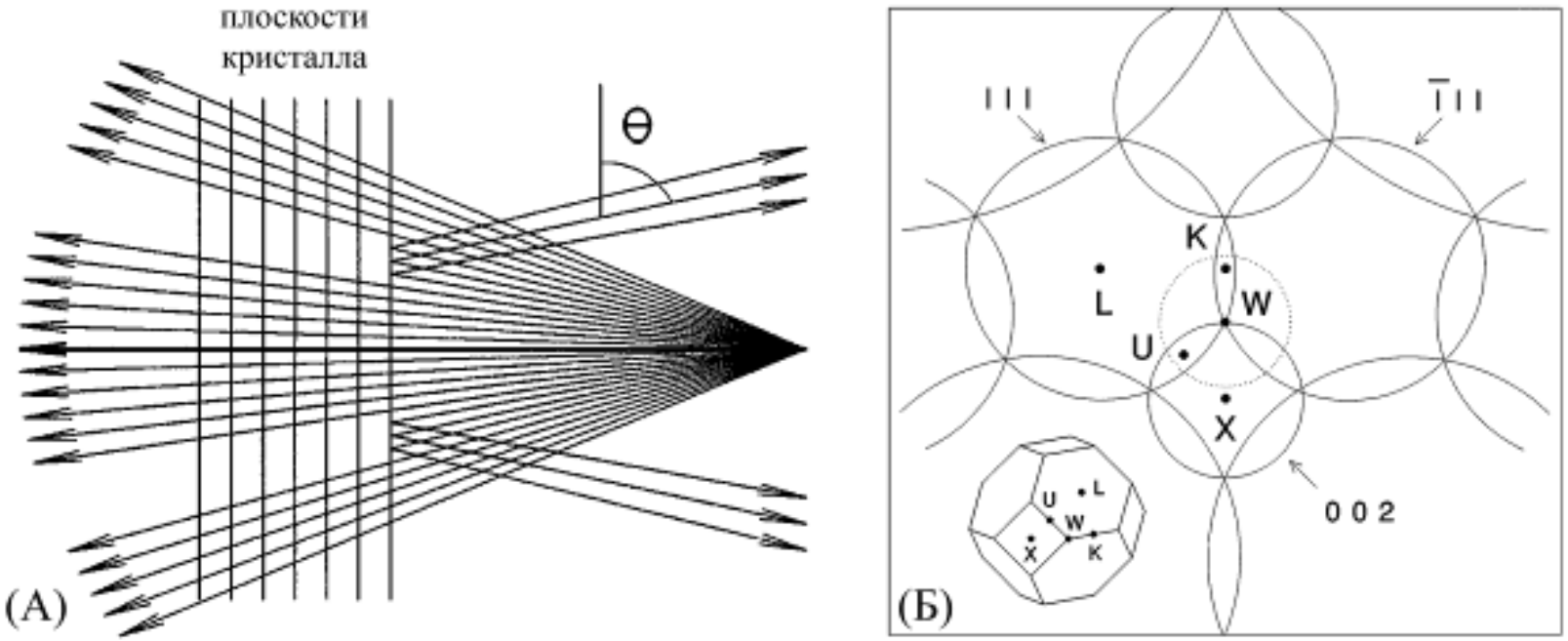
Лазерная дифракция



Доменная карта участка пленки инвертированного опала на основе WO_3 площадью 1,4×1,7 мм^2 (A. Sinitskii et al., *Physics Letters A*, **366** (2007) 516).

Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

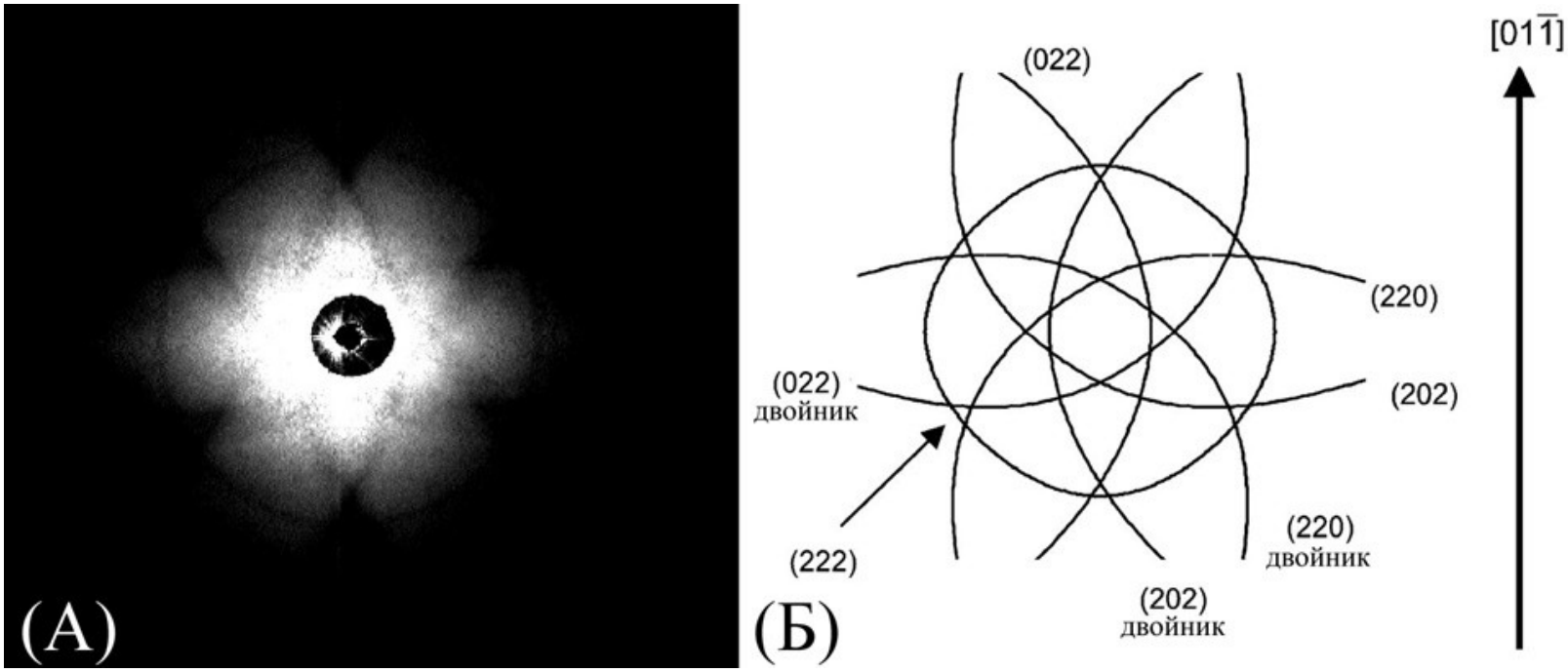
Кольца Косселя



(А) Схема возникновения колец Косселя в коллоидном кристалле.
(Б) Смоделированная картина колец Косселя (проекция на полусферическую поверхность), для направления [012] (точка W).
λ=583 нм, параметр решетки 486 нм.
I. I. Tarhan, G. H. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 315.

Методы исследования структуры опалов и инвертированных опалов

Кольца Косселя



(А) Картина колец Косселя при нормальном падении лазерного излучения (λ = 488 нм, параметр решетки 766 нм) на плоскость (111) коллоидного кристалла. (Б) Схематическое изображение полученных линий и их интерпретация – двойникованная ГЦК структура.

S.Asher et al., *Phys. Rev. E*, **69** (2004) 066619.

Реальная структура опалов и инвертированных опалов

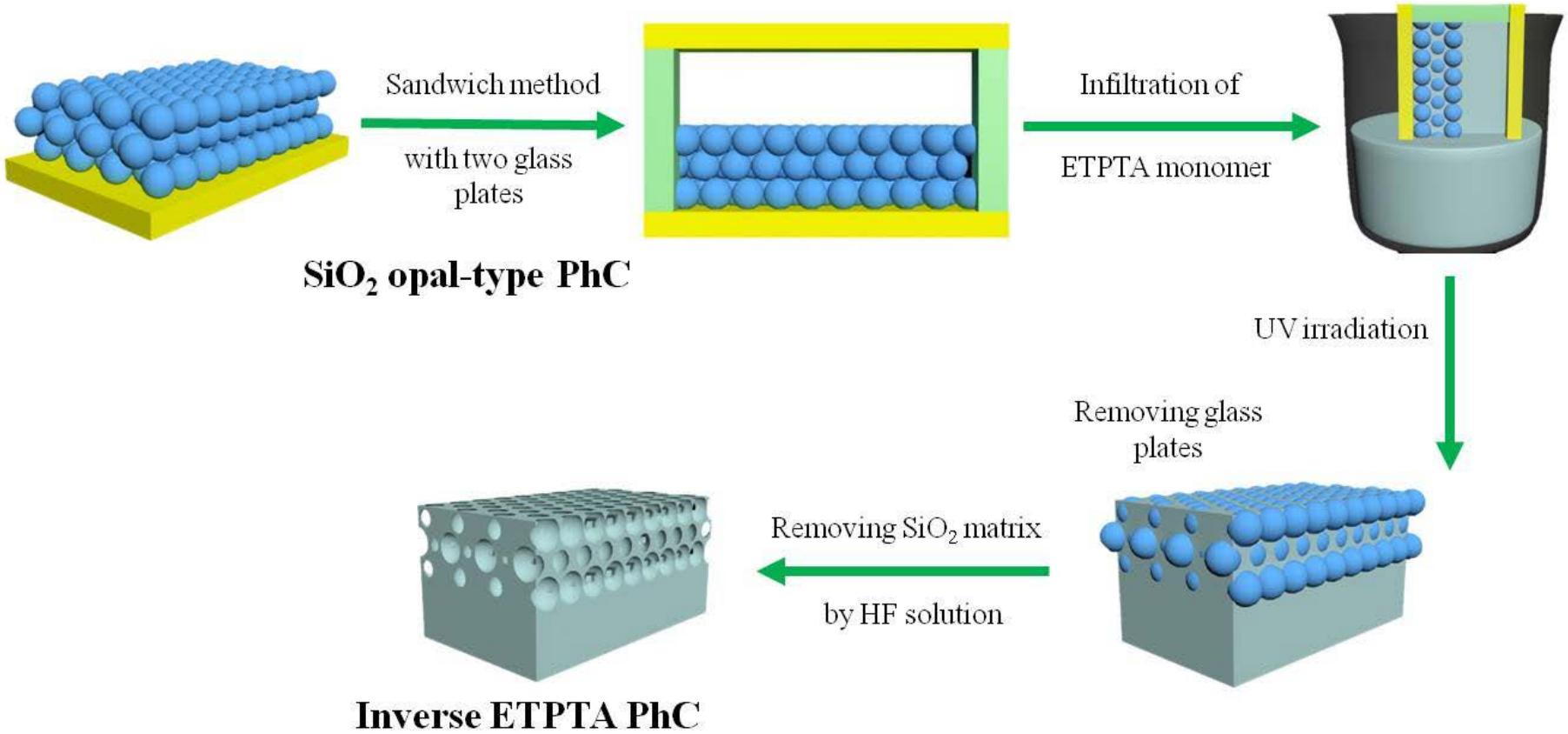
Как бороться с несовершенством структуры?

- сужать дисперсию коллоидных микрочастиц;

- применять другие, более прогрессивные по сравнению с коллоидной химией, методы изготовления фотонных кристаллов: циклическое вытравливание пор, интерференционная литография и пр.

- применять «мягкие», сохраняющие структуру методы инвертирования;

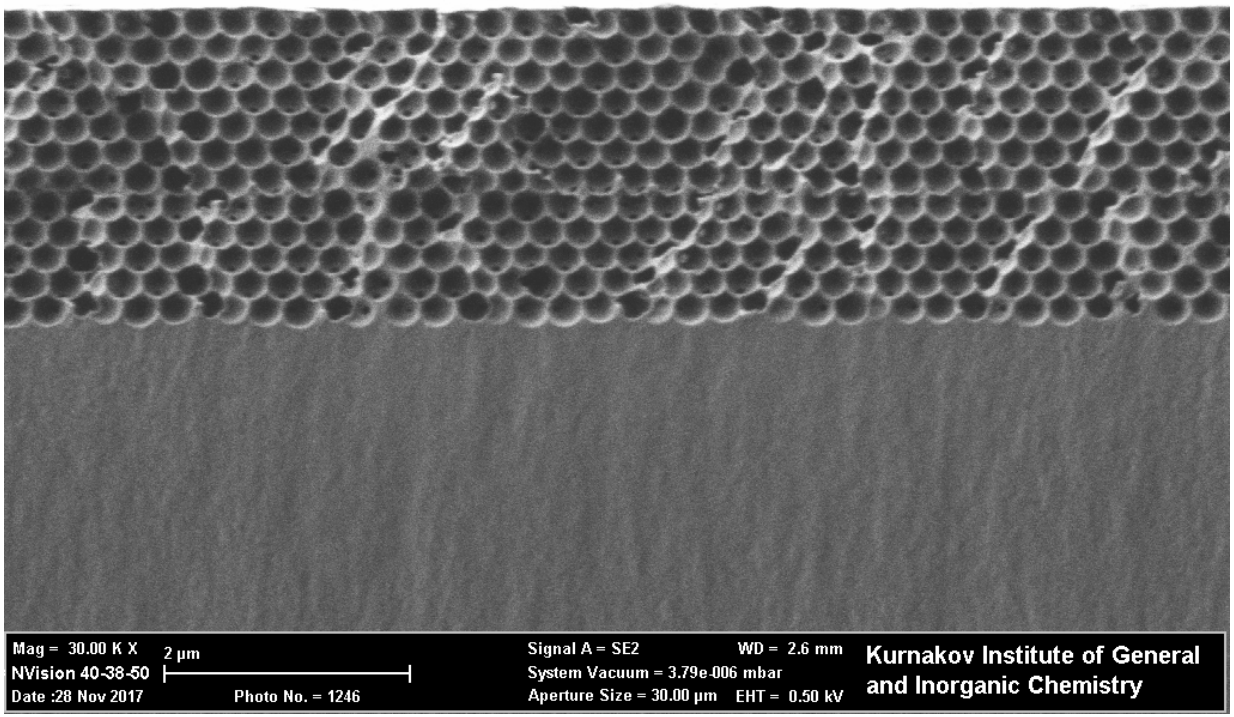
Реальная структура опалов и инвертированных опалов



Инвертирование с помощью фоточувствительной смолы ETPTA = триметилолпропан этоксилат триакрилат

M. Ashurov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, *PCCP*, **22** (2020) 9630.

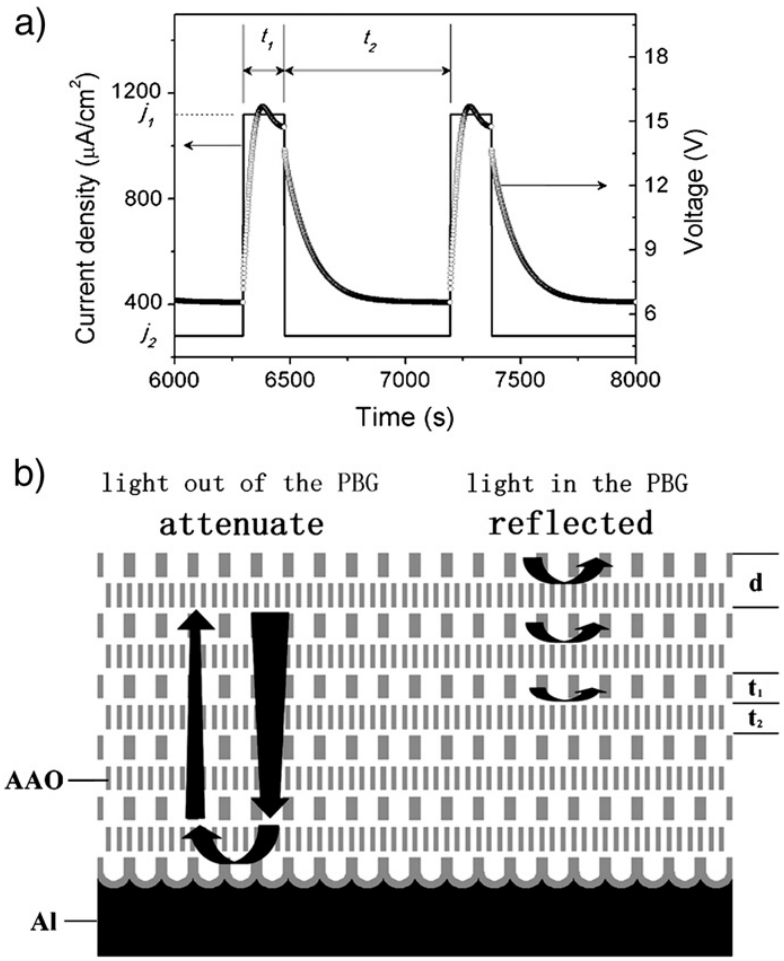
Реальная структура опалов и инвертированных опалов



Инвертирование с помощью фоточувствительной смолы ETPTA = триметилолпропан этоксилат триакрилат

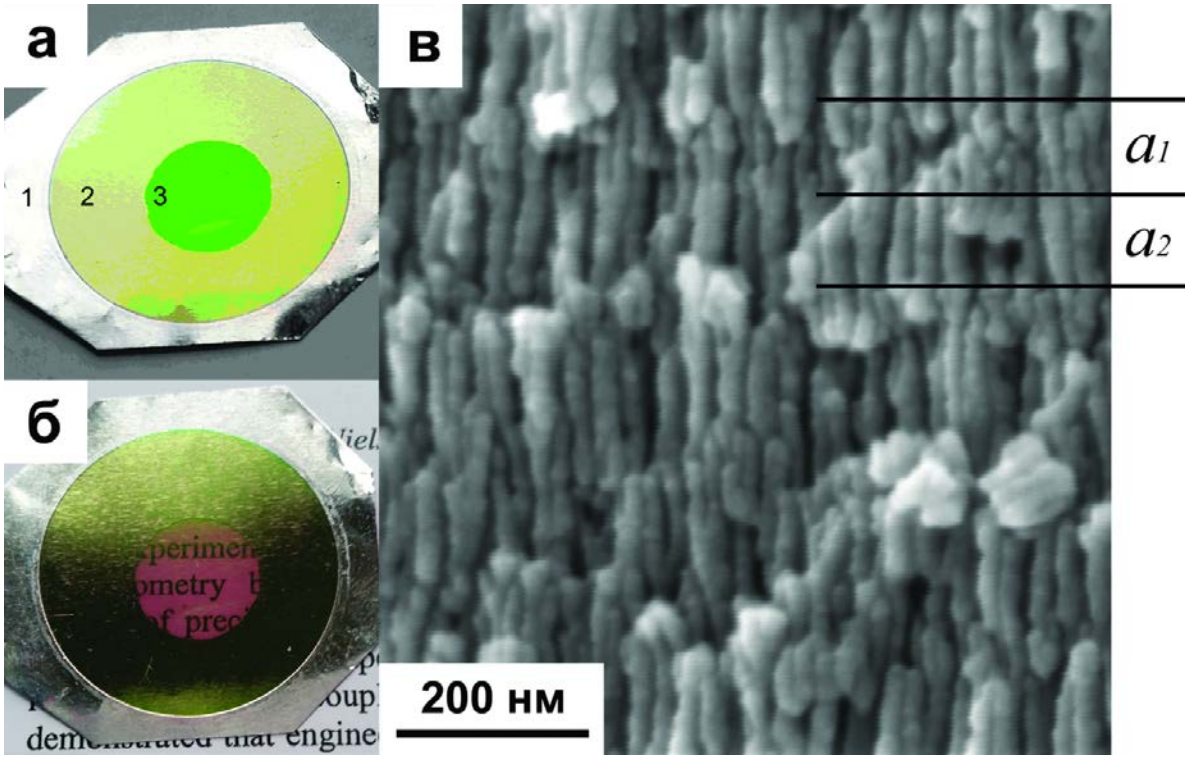
1D-фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия

Метод импульсного анодирования алюминия с циклически меняющейся плотностью тока



Y. Liu et al. Electrochemistry Commun. 13 (2011) 1336.

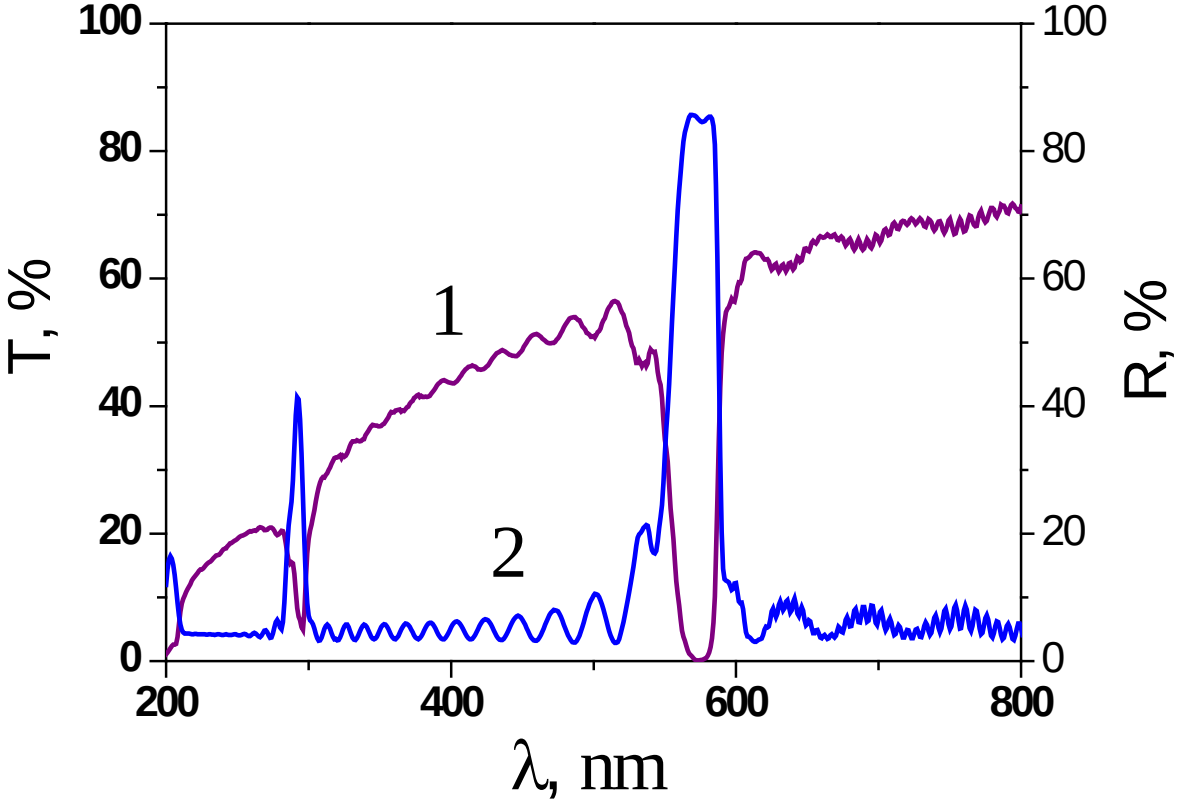
1D-фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия



(а, б) Фотографии пористой пленки (ПП) анодного оксида алюминия:
1 – поверхность алюминия; 2 – поверхность ПП на алюминии; 3 – поверхность ПП в свободном состоянии.
(в) Электронномикросктпическое изображение поперечного скола ПП.

В.С. Горелик, С.О. Климонский, В.В. Филатов, К.С. Напольский.
Оптика и спектроскопия **120** (2016) 562.

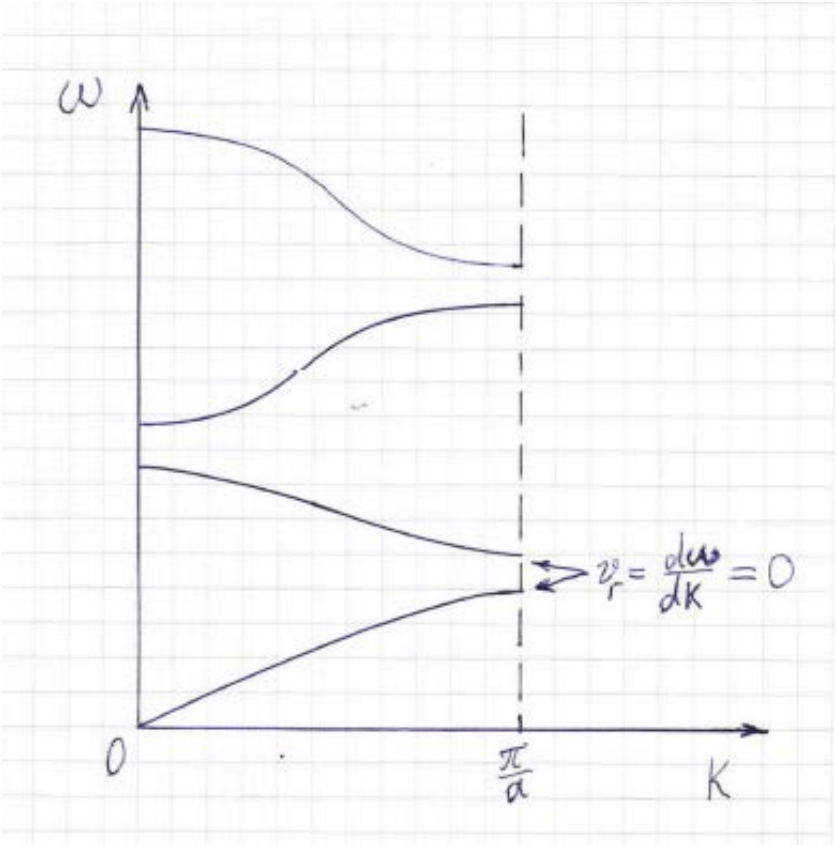
1D-фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия

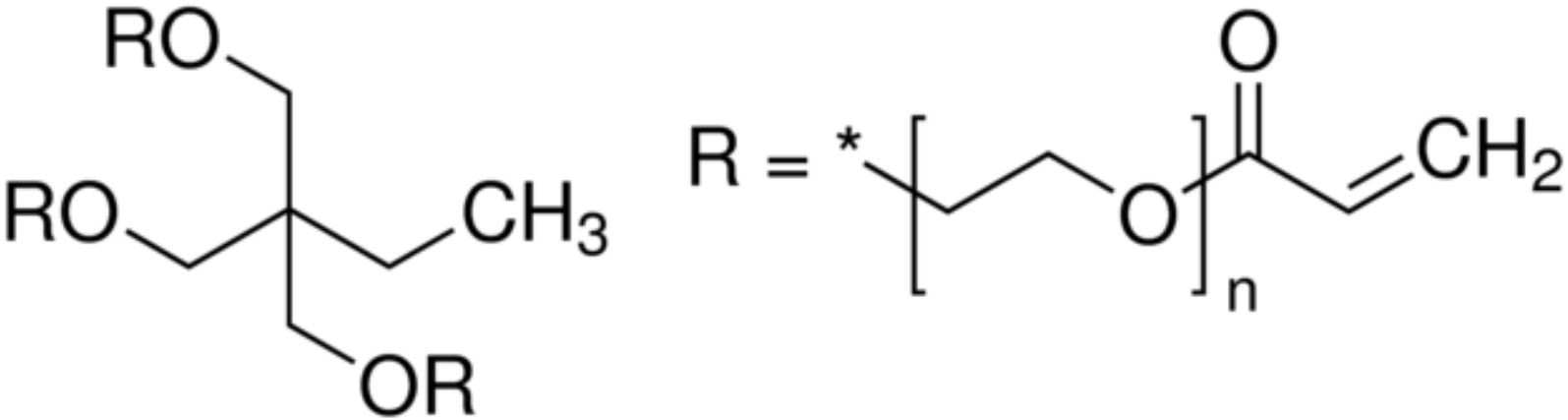


1 – спектр пропускания в нормальном направлении;
2 – спектр отражения под углом 8° от лицевой стороны образца.

В.С. Горелик, С.О. Климонский, В.В. Филатов, К.С. Напольский. *Оптика и спектроскопия* **120** (2016) 562.

Усиление взаимодействия света с веществом



Замедление света на границе зоны Бриллюэна

Триметилолпропан этоксилат триакрилат (ETPTA)