

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Кафедра неорганической химии  
Лаборатория неорганического материаловедения

# **Самосборка коллоидных частиц под действием электрического поля**

Реферат работы на соискание премии чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова

Работу выполнила:  
студентка 2 курса ФНМ МГУ  
Мартынова Н.А.

Научный руководитель:  
Асп. 2 г.о. ФНМ Саполетова Н.А.

Москва 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>7</b>
1.1. ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ .....	7
1.1. ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР .....	8
1.2.1. Структура коллоидных кристаллов .....	8
1.2.2. Оптические свойства .....	8
1.2.3. Методы формирования .....	9
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>14</b>
2.1. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ .....	14
2.2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР .....	14
2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ .....	14
2.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	15
2.4.1. Динамическое светорассеяние .....	15
2.4.2. Растровая электронная микроскопия .....	15
2.4.3. Оптическая спектроскопия .....	15
2.4.4. Малоугловая дифракция рентгеновского излучения .....	15
<b>3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....</b>	<b>16</b>
3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРА И Z – ПОТЕНЦИАЛА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР .....	16
3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ .....	16
Растровая электронная микроскопия .....	16
Малоугловая дифракция рентгеновского излучения .....	18
Оптические свойства .....	21
<b>4. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>22</b>
<b>5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>23</b>

## Введение

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с упорядоченной структурой, характеризующейся строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. В последние годы идёт интенсивное изучение свойств таких структур и разработка элементов оптических устройств на их основе. Исследование фотонных кристаллов связано с возможностью создания новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, фильтров и высокоэффективных светодиодов.

Оптические свойства ФК напрямую зависят от дефектности структуры. Совершенные кристаллы обладают наилучшими оптическими характеристиками. Поэтому важной задачей является разработка способов получения ФК с минимальным количеством дефектов. Кроме того, в настоящий момент идет поиск новых методов количественной характеристики структуры фотонных кристаллов, одним из которых является малоугловая дифракция рентгеновского излучения.

Формирование ФК проводят, используя различные подходы: голографические и литографические технологии, а также метод самосборки. В отличие от первой группы способов получения фотонных кристаллов метод самосборки дешёв и прост, не требует использования дорогостоящего оборудования.

Одним из наиболее распространённых примеров ФК являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из сферических частиц. Существует большое количество методов синтеза коллоидных кристаллов: естественная седиментация, вертикальное осаждение, упорядочение микросфер под давлением, технология Ленгмюра-Блоджетт, электрофорез. Для формирования КК обычно используют заряженные микросферы диоксида кремния и полистирола. Поскольку частицы заряжены, для управления процессом самосборки перспективно применение внешнего электрического поля.

Цель данной работы – разработка метода синтеза фотонных кристаллов с малым содержанием дефектов путем самоорганизации коллоидных частиц в присутствии внешнего электрического поля.

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

# 1. Обзор литературы

## 1.1. Фотонные кристаллы

Термин «фотонный кристалл» появился сравнительно недавно, в 1987 году, после опубликования двух основополагающих работ Э. Яблоновича и С. Джона [1, 2].

Фотонные кристаллы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, позволяют получить разрешённые и запрещённые зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам для энергий носителей заряда. Практически, это значит, что фотон не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно, если его энергия (длина волны, частота) соответствует запрещённой зоне данного кристалла, и, наоборот, может распространяться, если обладает энергией (длиной волны, частотой), соответствующей разрешённой зоне фотонного кристалла. Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, ФК не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом их структуры, другими словами, они выполняют функцию оптического фильтра.

Фотонные кристаллы можно разделить на три основных класса: одномерные (1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D), в них коэффициент преломления периодически изменяется в одном, двух и трёх пространственных направлениях, соответственно.

Схематическое представление фотонных кристаллов приведено в рис. 1.

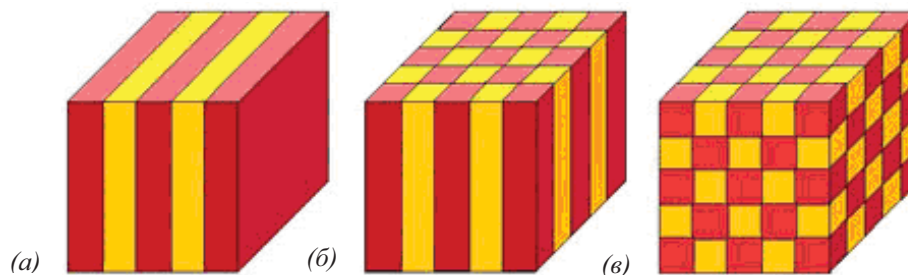


Рис. 1. Три основных класса фотонных кристаллов: (а) – одномерный; (б) – двумерный; (в) – трехмерный.

Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были синтетические опалы. Периодичность структуры опала, сопоставимая с длиной волны видимого света, является причиной иризации – необычной игры света. Иризация опалов является видимым проявлением наличия в них фотонных запрещенных зон.

В зависимости от величины контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры фотонные кристаллы могут обладать полной запрещенной зоной, псевдо-запрещенной зоной или стоп-зонами. Наличие полной запрещенной зоны означает, что в некотором спектральном диапазоне электромагнитные волны любой поляризации не могут войти в кристалл или выйти из него ни в одном кристаллографическом направлении. Псевдо-запрещенная зона характеризуется тем, что условие невозможности входа/выхода в кристалл электромагнитных волн из определенного спектрального диапазона нарушается вдоль какого-либо направления (или нескольких направлений). Под термином стоп-зона понимается диапазон длин волн, запрещенный для распространения в каком-либо определенном кристаллографическом направлении. Трехмерные фотонные кристаллы могут иметь полную запрещенную зону, псевдо-запрещенную зону и всегда имеют стоп-зоны. Двухмерные и одномерные фотонные кристаллы характеризуются только наличием стоп-зон.

Наиболее перспективные технические приложения фотонных кристаллов связаны именно с существованием полной запрещенной зоны. В работе [3] было рассчитано, что для создания полной запрещенной зоны структура фотонного кристалла должна соответствовать гранцентрированной кубической решетке, причем образующие ее элементы не должны быть сферической формы.

## 1.1. Фотонные кристаллы на основе самоорганизующихся структур

### 1.2.1. Структура коллоидных кристаллов

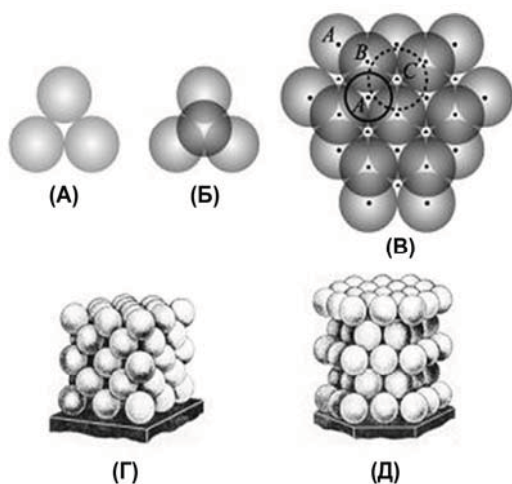


Рис. 2. Формирование плотноупакованной структуры сферических частиц:  
А – образование первого слоя (А);  
Б – второго слоя (В);  
В – третьего слоя (С);  
Г – ГЦК структура; Д – ГПУ структура.

Коллоидные кристаллы, состоящие из сферических частиц, удобно рассматривать в терминах плотнейших шаровых упаковок, составленных из гексагональных плотноупакованных слоёв, каждый из которых может занимать одну из трех неравнозначных позиций А, В или С. В зависимости от последовательности чередования слоев коллоидный кристалл обладает той или иной структурой (рис. 2). Трехслойная шаровая упаковка АВСАВС... (или АСВАСВ...) соответствует гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке, двухслойная АВАВАВ... – гексагональной плотнейшей упаковке. При произвольном чередовании слоев АВСВАС... говорят об образовании случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ), что также часто называют дефектами упаковки.

### 1.2.2. Оптические свойства

Оптические свойства фотонных кристаллов определяются размером плотноупакованных частиц, а также диэлектрическими проницаемостями компонентов. Впервые существование стоп-зон в синтетических опалах было экспериментально продемонстрировано В.Ю. Власовым в 1995 году [4]. На рис. 3 представлены спектры пропускания и отражения синтетического опала, изученного в работе [4]. В спектре пропускания, измеренном при нормальном падении света на поверхность образца, наблюдается минимум, соответствующий 2,27 эВ (см. рис. 3 (а)). При этом же значении энергии наблюдается максимум в спектре отражения при угле падения света на образец, близком к нормальному. Полуширины линий также находятся в хорошем согласии. Изменение спектров пропускания в зависимости от угла падения света (рис. 3 (б)) позволило сделать вывод, что наблюдаемые полосы определяются не поглощением света, а отражением в результате интерференции на решетке, образованной периодической структурой опала.

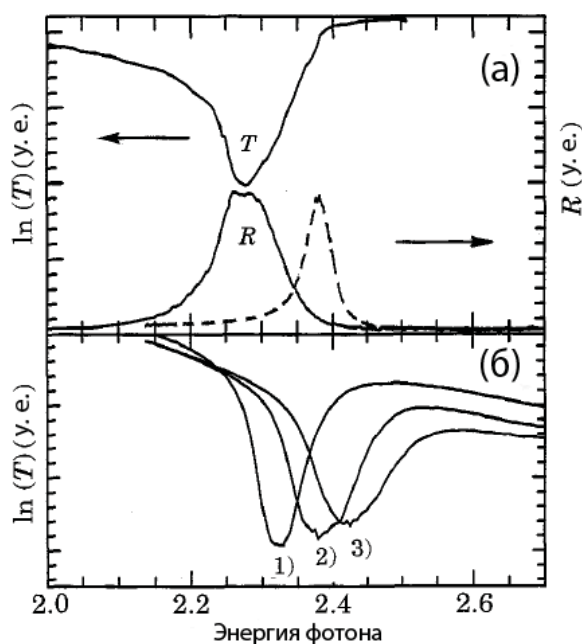


Рис. 3. (а) Спектры пропускания и отражения синтетического опала. (б) Спектры пропускания того же образца при углах падения света 5°, 15° и 30° для кривых 1), 2) и 3) соответственно.

Таким образом, в спектре электромагнитных состояний синтетического опала была обнаружена фотонная запрещенная зона (стоп-зона) для данного направления распространения света.

“Фотонная запрещенная зона” – спектральная область, в пределах которой распространение света подавлено во всех или в некоторых избранных направлениях фотонного кристалла. Период модуляции диэлектрической проницаемости определяет энергетическое по-

ложение запрещенных зон (длину волны отражаемого излучения), тогда как ширина запрещенных зон зависит от оптического контраста.

### 1.2.3. Методы формирования

Метод естественной седиментации – самый простой способ самосборки коллоидных кристаллов, основанный на осаждении частиц под действием силы тяжести. При формировании ФК данным методом подложку располагают горизонтально на дне сосуда, заполненного суспензией микросфер. Постепенно суспензия испаряется, в нижней части сосуда повышается концентрация частиц, которые под действием силы тяжести осаждаются (см. рис. 4). Толщину получаемой пленки фотонного кристалла можно варьировать, изменяя концентрацию микросфер в растворе. Недостатками данного метода являются большая разупорядоченность доменов в структуре коллоидных кристаллов и длительное время кристаллизации порядка недель или месяцев.

Альтернативным методом самосборки частиц на подложке является метод вертикального осаждения. Подложку располагают вертикально в суспензии частиц. В результате испарения растворителя мениск жидкости движется сверху вниз и, благодаря равновесию силы тяжести, силы поверхностного натяжения и конвективным потокам, оставляет за собой однородную по толщине пленку фотонного кристалла, формирование которой схематично представлено на рис. 5. В качестве растворителей чаще всего выступают вода, этанол или смесь этанол-вода различного соотношения. Площадь коллоидного кристалла определяется размерами подложки, толщина пленки – концентрацией частиц в суспензии и скоростью испарения. Преимуществом данного метода является возможность получения практически бездефектных ГЦК структур из микросфер субмикронного диаметра с одинаковой ориентацией доменов на большой площади.

Следующий способ самосборки – упорядочение микросфер под давлением [5]. На горизонтальной подложке делают рамку с каналами для ввода суспензии и для удаления растворителя. Пространство формирования фотонных кристаллов ограничивают верхней пластиной. Водную суспензию полистирольных микросфер впрыскивают в капилляр под давлением, создаваемым потоком азота. На последней стадии ячейку выдерживают при повышенной температуре в течение нескольких часов для полного удаления растворителя. Схематически

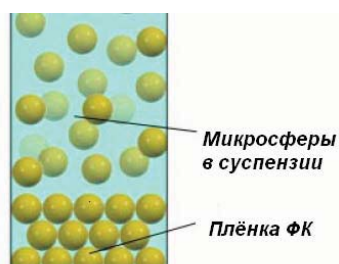


Рис. 4. Схема метода естественной седиментации.



Рис. 5. Схема метода вертикального осаждения.



Рис. 6. Схема экспериментальной установки, использованной для получения коллоидных кристаллов из полистирола методом упорядочения частиц под давлением.

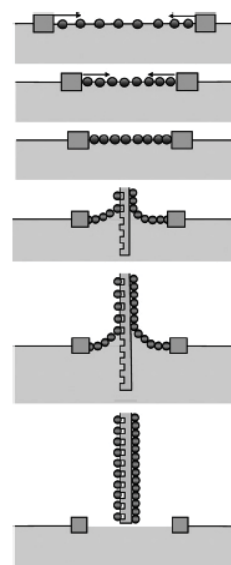


Рис. 7. Схема процесса формирования 2D коллоидных кристаллов на подложке технологией Ленгмюра-Блоджетт.



процесс эксперимента приведен на рис. 6. Дополнительная обработка ультразвуковым излучением способствует упорядочению микросфер в плотнейшую шаровую упаковку.

Еще одним методом формирования коллоидных кристаллов является технология Ленгмюра-Блоджетт [6]. Небольшое количество суспензии монодисперсных микросфер в неводном растворителе помещают в воду. Для получения монослоя частиц рабочую площадь ванны ограничивают подвижными тефлоновыми барьерами, изменяющими эффективную поверхность раздела фаз. Схема предложенного способа представлена на рис. 7. Первоначально количество частиц рассчитывают таким образом, чтобы они только частично заполняли поверхность. При сдвиге барьера, давление в монослое возрастает, а частицы собираются в плотноупакованный слой на границе раздела фаз. Перенос пленки, состоящей из монослоя частиц, на твердую подложку (например, монокристаллический кремний) проводят с помощью вертикального подъема последней с постоянной скоростью, поддерживая давление в монослое постоянным. Достоинством технологии Ленгмюра-Блоджетт является послойный рост коллоидной пленки из частиц различного диаметра с высокой скоростью. У этого метода существуют и недостатки, заключающиеся в необходимости модификации поверхности частиц и тщательного подбора дисперсионной среды. При получении многослойных образцов формируются структуры низкого качества.

### Методы получения фотонных кристаллов с использованием электрического поля

Для получения коллоидных кристаллов обычно используют заряженные микросферы диоксида кремния, полистирола и полиметилметакрилата. В связи с наличием заряда на поверхности коллоидных частиц, процесс осаждения микросфер может быть управляем электрическим полем. Электрическое поле действует как главная движущая сила, которая перемещает коллоидные частицы к подложке и вызывает кристаллизацию. Рассмотрим подробнее методы синтеза фотонных кристаллов с использованием внешнего электрического поля.

#### Постоянное электрическое поле

Метод электрофоретического осаждения коллоидных частиц предложен в работе [7].



Рис. 8. Схематическое представление метода электрофоретического осаждения.

Два электрода (ITO – стекло с проводящим покрытием  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ ) были отделены друг от друга тефлоновым разделителем. Ячейку погружали в коллоидную суспензию отрицательно заряженных полистирольных частиц перпендикулярно к поверхности суспензии.

При приложении постоянного электрического поля заряженные коллоидные частицы двигались к противоположно заряженному электроду и осаждались на его поверхности. Через определенное количество времени ячейку извлекали из коллоидной суспензии с заданной скоростью. Для полного удаления растворителя электрод выдерживали на воздухе в течение нескольких минут, не выключая прикладываемое напряжение.

Электрофоретическое осаждение позволяет концентрировать коллоидные частицы у поверхности электрода, контролировать толщину образца путем изменения параметров осаждения, а также ускорять рост коллоидных кристаллов.

Интересно рассмотреть сборку коллоидного кристалла в стеклянном капилляре при приложении постоянного электрического поля, которая была описана в работе [8]. Авторы использовали кулоновскую силу для уравнивания силы тяжести, продления времени осаждения и самосборки, что позволило изготовить на стенке стеклянного капилляра пленку ФК с высоким качеством структуры.

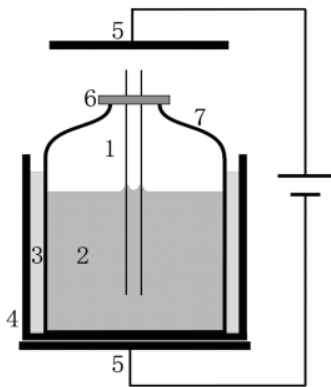


Рис. 9. Схема экспериментальной установки:  
 1 – Стеклянный капилляр  
 2 – Суспензия микросфер диоксида кремния  
 3 – Вода  
 4 – Термостат  
 5 – Электрод  
 6 – Резиновая пробка  
 7 – Сосуд

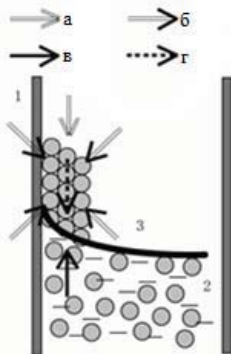


Рис. 10. Схематическая диаграмма равновесия сил в течение формирования коллоидного кристалла:  
 a – Сила тяжести  
 b – Кулоновская сила  
 c – Сила Ван-дер-Ваальса  
 d – Деформация сдвига  
 1 – Стеклянный капилляр  
 2 – Суспензия частиц диоксида кремния  
 3 – Мениск

Стеклянный капилляр вертикально погружали в коллоидную суспензию микросфер на несколько минут. Испарение растворителя (вода + этанол) способствовало движению мениска сверху вниз и формированию однородной по толщине пленки фотонного кристалла. В процессе синтеза прикладывали постоянное электрическое поле, чтобы замедлить движение мениска и, тем самым, максимально уменьшить количество дефектов в коллоидном кристалле. Известно, что при действии лишь силы тяжести на микросферы скорость их осаждения при испарении раствора будет быстрой, что приведет к короткому времени самосборки и, как следствие, к дефектам в структуре образца. Напряжённость прикладываемого электрического поля была равна 1 В/см. После выдерживания установки при температуре 50° С для удаления растворителя, на внутренней и внешней стенке стеклянного капилляра был получен коллоидный кристалл.

На рис. 10 схематично представлен процесс осаждения коллоидных частиц оксида кремния при приложении внешнего электрического поля. В формировании структуры участвуют четыре силы: сила тяжести; кулоновская сила; деформация сдвига и сила

Ван-дер-Ваальса. Кулоновская сила – эффективный баланс между силой тяжести и деформацией сдвига мениска, при приложении электрического поля скорость осаждения становится медленней, и время самосборки увеличивается. В результате применения данного метода была получена пленка коллоидного кристалла, со-

стоящая из семи слоев. На рис. 11 (а) видно, что в плоскости [111] частицы диоксида кремния упакованы гексагонально, однако в некоторой области коллоидного кристалла частицы упорядочены в тетрагональную плотноупакованную структуру, как показано на рис. 11 (б), что говорит о наличии дефектов упаковки. Данным способом нельзя получить безупречную пленку ФК.

Другой метод изготовления коллоидных кристаллов электрофоретическим осаждением описывается в работе [9]. Electroды различных размеров располагали вертикально в суспензии микросфер. Напряжённость варьировали от 20 до 100 В/см. Схема экспериментальной установки приведена на рис.12.

Разные размеры электродов позволили уменьшить краевые эффекты и получить превосходную однородную поверхность КК площадью 400 мкм<sup>2</sup>. За 2 ч на подложке сформировалось 128 слоев из микросфер SiO<sub>2</sub>. Коллоидная структура с большими по размеру доменами была получена из суспензии при pH = 10 и напряженности электрического поля 20 В/см. Предложенная схема изготовления проста и эффективна, позволяет получать фотонные кристаллы большой площади со значительно уменьшенными структурными беспорядками за несколько часов.

Метод вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля был предложен в рабо-

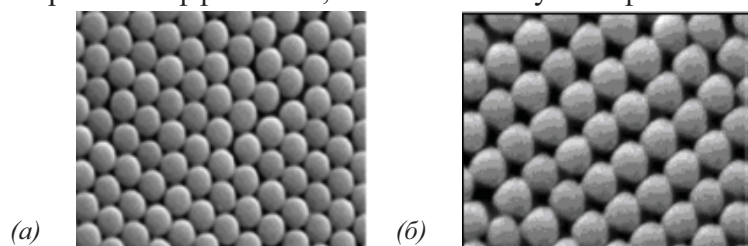


Рис. 11. РЭМ изображения коллоидных кристаллов из микросфер SiO<sub>2</sub>.



те [10]. В стеклянном стакане вертикально закрепляли две проводящие пластинки, выступающие в качестве подложек при формировании фотонных кристаллов.

Осаждение полистирольных микросфер проводили из ~ 0,2 об. % водной суспензии при температуре  $60 \pm 3$  °С. К проводящим подложкам прикладывали напряженность ( $U = 0,17 \div 1$  В/см), что способствовало более равномерному осаждению микросфер на поверхности электрода. Коллоидная пленка образовывалась на подложке в мениске суспензии. Несмотря на отрицательный заряд частиц, кристаллы формировались на обоих электродах. В связи с электростатическим притяжением между частицами и подложкой на аноде увеличивалась толщина образующейся пленки, в то время как отталкивание между ними на катоде приводило к формированию коллоидного кристалла меньшей толщины. В работе [10] показано, что сформированная на катоде плёнка из отрицательно заряженных полистирольных микросфер характеризуется преимущественно ГЦК структурой, тогда как покрытия, образующиеся на аноде, представляют собой случайную гексагональную плотнейшую упаковку микросфер. Достоинство данного метода заключается в получении высокоупорядоченных плёнок ФК на 90% состоящих из ГЦК фрагментов с малым количеством дефектов. Кроме того, изменяя прикладываемое напряжение и концентрацию микросфер в суспензии, можно контролировать толщину пленки.

### Переменное электрическое поле

Кристаллизация частиц, вызванная переменным электрическим полем, является более эффективной в отличие от кристаллизации, происходящей под действием постоянного электрического поля. При формировании ФК предложенным способом есть возможность получать плёнку различной толщины, меняя напряженность и частоту прикладываемого электрического поля.

Использование переменного электрического поля при получении ФК описывается в работах [11 – 17]. В работе [11] были сформированы двумерные коллоидные кристаллы на поверхности электродов из суспензий монодисперсных полистирольных микросфер, подвергнутых действию переменного электрического поля. Два параллельных электрода (ITO)

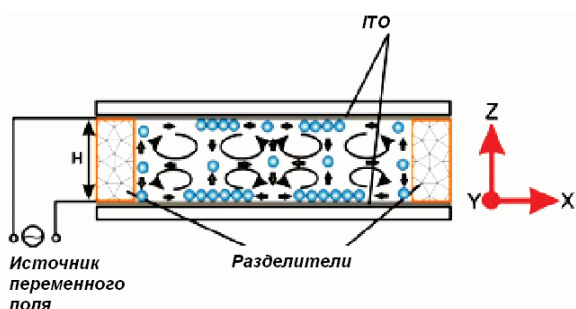


Рис. 14. Схема экспериментальной установки, используемой в работе [15] для получения ФК.

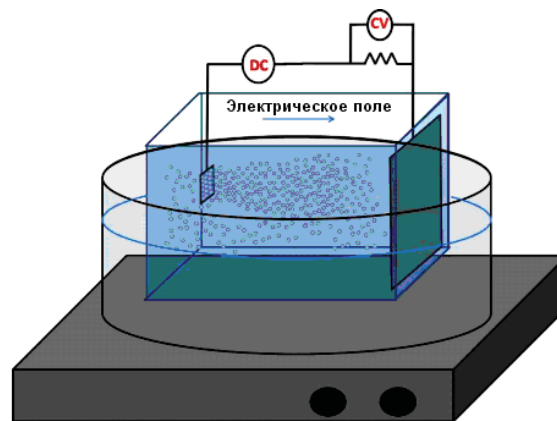


Рис. 12. Схема экспериментальной установки, использовавшейся при электрофоретическом осаждении частиц на электроды различных размеров.

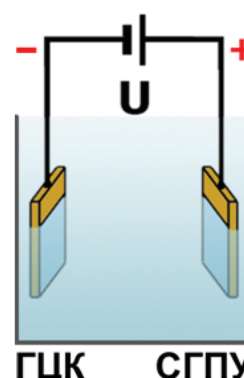


Рис. 13. Схематическое представление метода вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля.

располагались горизонтально в суспензии на расстоянии  $H = 120 \pm 5$  мкм друг от друга (см. рис. 14). К ним прикладывали переменное электрическое поле, под действием которого происходило осаждение микросфер на подложки. Был получен гексагонально плотноупакованный монослой частиц. Размер домена, составленного из микросфер диаметра 3 мкм, равен приблизительно несколько сотен микронов. Авторами [11] статьи установлено, что двумерные коллоидные кристаллы упорядоченной структуры формируются при напряжённости поля не ниже, чем

0,2 В/см. Недостатком этого способа получения ФК является трудность при извлечении установки из суспензии, так как во избежание водного электролиза электроды расположены на близком расстоянии – в мм диапазоне.

В работах [12 – 15] авторы использовали ячейку, похожую на описанную выше, с горизонтально расположенными электродами, однако исследовали зависимость возникновения различных коллоидных структур от прикладываемого напряжения и частоты поля. Было выяснено, что в интервале частот  $500 \div 5000$  Гц формируется 2-ые кристаллы, а в интервале  $10 \div 500$  Гц – 3-ие кристаллы. Преимуществом данного способа является контроль над процессом образования сложных структур, составленных как из сферических частиц, так и из частиц анизотропной формы.

Электрическое поле играет вспомогательную роль в формировании деформации сдвига, что ведет к улучшению получаемой структуры. Интересным примером является осаждение коллоидных кристаллов под влиянием электростатического поля на наклонную подложку, описанное в работе [16]. Схема процесса получения приведена на рис. 15. Подложка была ограничена прямоугольной тефлоновой рамкой, с внутренним углом  $30^\circ$ , и установлена в наклонном положении. Благодаря углу контакта воды и тефлоновой рамки ( $120^\circ$ ), поверхность воды была параллельна подложке. Для приложения электрического поля параллельно подложке, применяли платиновые электроды, которые помещали на подложку на заданном расстоянии. Для получения коллоидных кристаллов использовали заряженные устойчивые суспензии полистирольных микросфер с различным диаметром частиц. В процессе формирования структуры прикладывали низкую частоту переменного электрического поля (1-10 Гц) в диапазоне напряжений  $0.5 \div 5$  В. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и влажности 60 %. Угол наклона подложки  $\Theta$  составлял  $7^\circ$ . В течение процесса испарения воды происходило формирование упорядоченной структуры. Этот тип кристаллизации называется конвективной самосборкой. При приложении переменного электрического поля, параллельного подложке и перпендикулярного к направлению роста слоя, частицы упорядочивались вдоль силовых линий и кристаллизовались благодаря деформации сдвига. Микросферы перемещались к границе раздела сред воздух – подложка – суспензия благодаря капиллярным силам и испарению воды, прикреплялись к уже сформированному кристаллу, и площадь монослоя увеличивалась. В результате приложения переменного электрического поля в плоскости подложки были получены монослои, состоящие из коллоидных частиц. Структура пленок характеризовалась большими по размеру доменами и содержала малое количество дефектов, что позволяет говорить о перспективности данного метода.

Таким образом, метод вертикального осаждения в присутствии постоянного электрического поля позволяет получить на катоде фотонные кристаллы с преимущественно ГЦК структурой, а значит, с хорошими оптическими характеристиками. Также необходимо получать структуры с довольно большими по размеру доменами для достижения лучших оптических свойств, следовательно, в способах получения ФК необходимо формировать сдвиговые деформации, которые легко осуществимы в вышеописанном методе самосборки при приложении переменного электрического поля в плоскости образующейся пленки. И, объединив эти два способа, вероятно, получится оптимальный метод получения фотонных кристаллов.

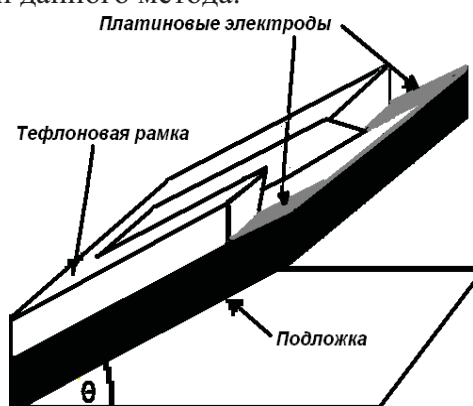


Рис. 15. Схема осаждения коллоидных кристаллов на наклонную подложку под действием переменного электрического поля.

## 2. Экспериментальная часть

На первом этапе работы были синтезированы монодисперсные микросферы на основе полистирола, которые использовали в дальнейшем для получения пленок коллоидных кристаллов, образующихся путем самоорганизации частиц под действием внешнего электрического поля на вертикально закрепленных подложках.

### 2.1. Реактивы и материалы

При синтезе полистирольных микросфер использовали: стирол  $C_6H_5CH=CH_2$  (Aldrich, 99,5%), персульфат калия  $K_2S_2O_8$  (Sigma-Aldrich, 99,99%).

В качестве подложек выступали: ИТО (стекла с проводящим покрытием  $In_2O_3 \cdot (SnO_2)_x$ ). В плоскости пленки электродами служили платиновые пластинки Pt.

Вспомогательные реактивы и материалы: этиловый спирт  $C_2H_5OH$  (96%), ацетон  $(CH_3)_2CO$  (ч.д.а.).

Все водные растворы готовили с использованием воды Millipore ( $> 18 M\Omega/cm$ ).

### 2.2. Получение монодисперсных полистирольных микросфер

Полистирольные микросферы синтезировали методом безэмульгаторной полимеризации стирола  $C_6H_5CH=CH_2$ . Персульфат калия  $K_2S_2O_8$  использовали как инициатор. Предварительно стирол очищали от ингибитора полимеризации 4-*трет*-бутилкатехола вакуумной перегонкой. Для получения микросфер с диаметром, равным 530 нм, исходные вещества были взяты в следующем мольном соотношении: 1  $C_8H_8$  : 58  $H_2O$ , 0,003  $K_2S_2O_8$  : 58  $H_2O$ . В приготовленную суспензию стирола в воде при температуре, равной 70 °С, добавляли водный раствор  $K_2S_2O_8$ , и полученную смесь оставляли при той же температуре на 24 часа при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После синтеза суспензию центрифугировали, отфильтровывали и подвергали действию ультразвукового излучения.

### 2.3. Получение пленок коллоидных кристаллов

Схема экспериментальной установки, разработанная в данной работе для получения коллоидных кристаллов, приведена на рис. 16. Тefлоновую ячейку помещали в стакан емкостью 150 мл. ИТО, используемые в качестве подложек, перед синтезом очищали с помощью дистиллированной воды и этилового спирта, затем помещали в подставку параллельно друг другу на расстоянии 2 см. В стакан заливали суспензию полистирольных микросфер заданной концентрации. Экспериментальную установку оставляли в сушильном шкафу на 24 часа. С помощью источника тока Keithley 6487 прикладывали постоянное электрическое поле перпендикулярно подложкам, а в плоскости подложки, выступающей в роли катода, с закрепленными на ней платиновыми электродами, с помощью потенциостата Solartron 1287 прилагали переменное электрическое поле. Растворитель испарялся, и коллоидные кристаллы формировались в мениске суспензии на вертикально закрепленных подложках при приложении электрического поля как в плоскости пленки, так и в перпендикулярном к ней направлении.

Температуру (45°C ÷ 60°C), концентрацию суспензии (0,15 об. % ÷ 0,2 об. %), напряжённость постоянного электрического поля, действующего перпендикулярно плоскости подложки  $E_{\perp}$  (-0,75 В/см ÷ 0,75 В/см), напряжённость переменного электрического поля, прикладываемого в плоскости образующейся плёнки  $E_{\parallel}$  (0 В/см ÷ 0,5 В/см), частоту (0,1 ÷ 10 Гц) варьировали с целью определения оптимальных условий получения коллоидных кристаллов.

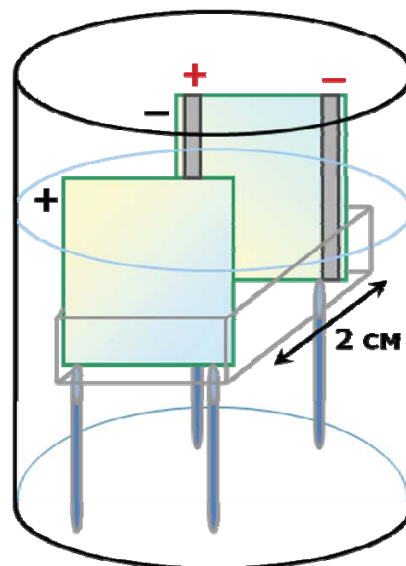


Рис.16. Схема экспериментальной установки

## 2.4. Методы исследования

### 2.4.1. Динамическое светорассеяние

Измерение размера и  $\zeta$  - потенциала полистирольных микросфер (концентрация суспензии 0,2 % об., pH = 3,9) проводили методом динамического светорассеяния на установке Zeta-analyzer (Nano ZS, Malvern Instruments, Великобритания), в качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 632,8 нм).

### 2.4.2. Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры полученных пленок КК проводили при помощи растрового электронного микроскопа с полевой эмиссией LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5-20 кВ, использованные увеличения от  $\times 100$  до  $\times 250000$ . На поверхность непроводящих образцов (синтетические фотонные кристаллы) перед их исследованием наносили слой углерода с помощью термического напыления на установке Scancoat (Edwards, Англия).

### 2.4.3. Оптическая спектроскопия

Оптические спектры отражения регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Lambda 950 в диапазоне от 500 до 1700 нм. Шаг сканирования 1 нм, ширина щели 1 нм.

### 2.4.4. Малоугловая дифракция рентгеновского излучения

Эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения проводили на станции BM-26B "DUBBLE" Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) в г. Гренобль (Франция) под руководством к.ф.-м.н. А.В. Петухова (Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht). В работе использовали установку, схожую с описанной в работе [17]. Энергия пучка рентгеновского излучения составляла 13 кэВ (длина волны  $\lambda = 0,95 \text{ \AA}$ , монохроматичность  $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ , размер сечения пучка в позиции образца  $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$ ).

Рентгеновский пучок был сфокусирован с помощью бериллиевой преломляющей оптики. Линзы были установлены непосредственно перед образцом и фокусировали рентгеновское излучение на люминесцентный экран двухкоординатного ПЗС детектора (Photonic Science, разрешение  $4000 \times 2700$  точек с размером  $22 \times 22$  микрона), установленного на расстоянии 8 м за образцом. Фокусировка пучка подстраивалась путем изменения энергии рентгеновского излучения, которая в свою очередь влияет на фокусное расстояние линз. Данная постановка эксперимента отличается от обычной для установки по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения применением нового подхода, связанного с использованием фокусирующих элементов. Эта схема великолепно подходит для дифракционного исследования периодических структур с большим периодом и позволяет достигать углового разрешения приблизительно 5-10 микро радиан.

Пленки закрепляли на гониометрическую головку, позволяющую производить точную настройку образца вокруг горизонтальной и вертикальной осей, перпендикулярных рентгеновскому пучку.

Обработку полученных спектров проводили с использованием программных продуктов Fit2D и OriginPro 7.5. Трехмерную реконструкцию обратного пространства по набору дифрактограмм, полученных при различных углах падения рентгеновского излучения на образец, выполняли с помощью модуля «3D-RRS» для MathCad (разработчик Д.Ф. Горожанкин).



### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Исследование размера и $\zeta$ – потенциала полистирольных микросфер

Для получения пленок коллоидных кристаллов была создана экспериментальная установка, которая позволяет одновременно прикладывать переменное электрическое поле с напряженностью  $E_{\parallel}$  в плоскости образующейся пленки и постоянное электрическое поле перпендикулярно ей с напряженностью  $E_{\perp}$  (см. рис. 16 в разделе 2.3.)

В работе были синтезированы серии образцов при  $E_{\perp}, E_{\parallel} \neq 0$  (серия 1), и, применяя способ, предложенный авторами работы [16], при  $E_{\perp} \neq 0, E_{\parallel} = 0$  (серия 2).

По данным динамического светорассеяния (см. рис. 17) средний диаметр полученных полистирольных микросфер составил 530 нм со стандартным отклонением, не превышающем 10 %.  $\zeta$  – потенциал коллоидных частиц составил  $-45 \pm 5$  мВ, что говорит о хорошей устойчивости частиц в суспензии.

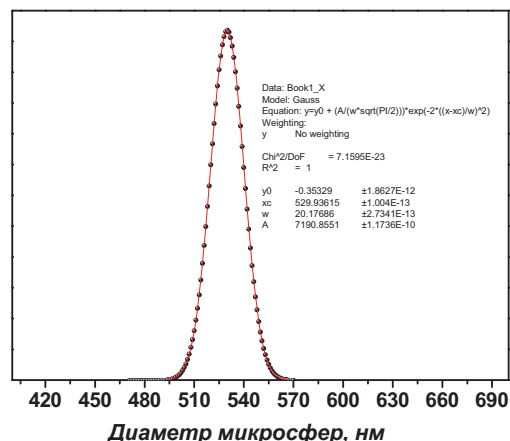


Рис. 17. Распределение частиц по размерам из данных динамического светорассеяния.

#### 3.2. Исследование коллоидных кристаллов

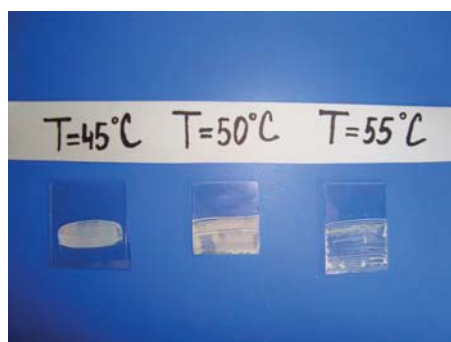


Рис. 18. Фотография образцов, синтезированных при различной температуре.

На рис. 18 приведены фотографии КК, полученных при различных температурах осаждения (серия 1). Визуально было установлено, что в интервале температур 50 – 55°C получаемые пленки ФК обладают неоднородной структурой, отчетливо видны полосы различной толщины, располагающиеся перпендикулярно направлению движения мениска. Образцы, обладающие наилучшей структурой, однородные на большой площади формируются при температуре 45°C. Полученные при 60°C пленки после высушивания на воздухе отслаивались от подложки.

Аналогично из визуального анализа однородности пленок была определена оптимальная концентрация суспензии полистирольных микросфер, которая составила 0,18 об. % полистирола.

#### Растровая электронная микроскопия

По данным РЭМ пленочные образцы КК состоят из плотноупакованных гексагональных слоев, число которых достигает нескольких десятков. На микрофотографиях, снятых с увеличением 200 крат (см. рис. 19), видны многочисленные трещины, которые возникают при высыхании пленки КК. При испарении растворителя происходит усадка образца, вызванная уменьшением расстояния между соседними частицами и, возможно, размера микросфер. Изменение геометрических размеров неизбежно приводит к образованию трещин, благодаря которым снимаются механические напряжения, возникающие в структуре. Пороговые напряжения на каждом участке КК

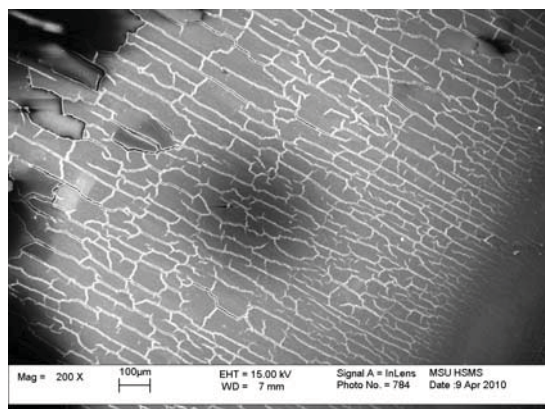


Рис. 19. Микрофотография структуры КК при относительно малом увеличении, равном 200х.



равны, так как в любой области образца связь между полистирольными микросферами одинакова благодаря одинаковому расстоянию между ними. Трещины образуются на одинаковом расстоянии друг от друга, что связано с равными значениями механических напряжений, необходимых для возникновения трещины. Из-за трещин области с упорядоченным расположением частиц разориентируются, увеличивая тем самым мозаичность структуры.

Из литературы известен метод борьбы с образованием трещин при высыхании КК, основанный на предварительном отжиге коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  перед формированием из них кристалла. Отожженные частицы не меняют размер, следовательно, при испарении растворителя не происходит усадка образца, и трещины не образуются. В случае использования микросфер на основе полистирола данный подход не применим в связи с низкой термической стабильностью полимерных частиц.

На рис. 20 приведены микрофотографии, иллюстрирующие периодическое изменение толщины пленки КК вдоль скола образца, которое можно объяснить следующими фактами. Рост пленки фотонного кристалла происходит в мениске суспензии на вертикально закрепленной подложке при испарении растворителя, которое приводит к движению уровня жидкости вниз. При кристаллизации КК скорость испарения уменьшается, что приводит к сни-

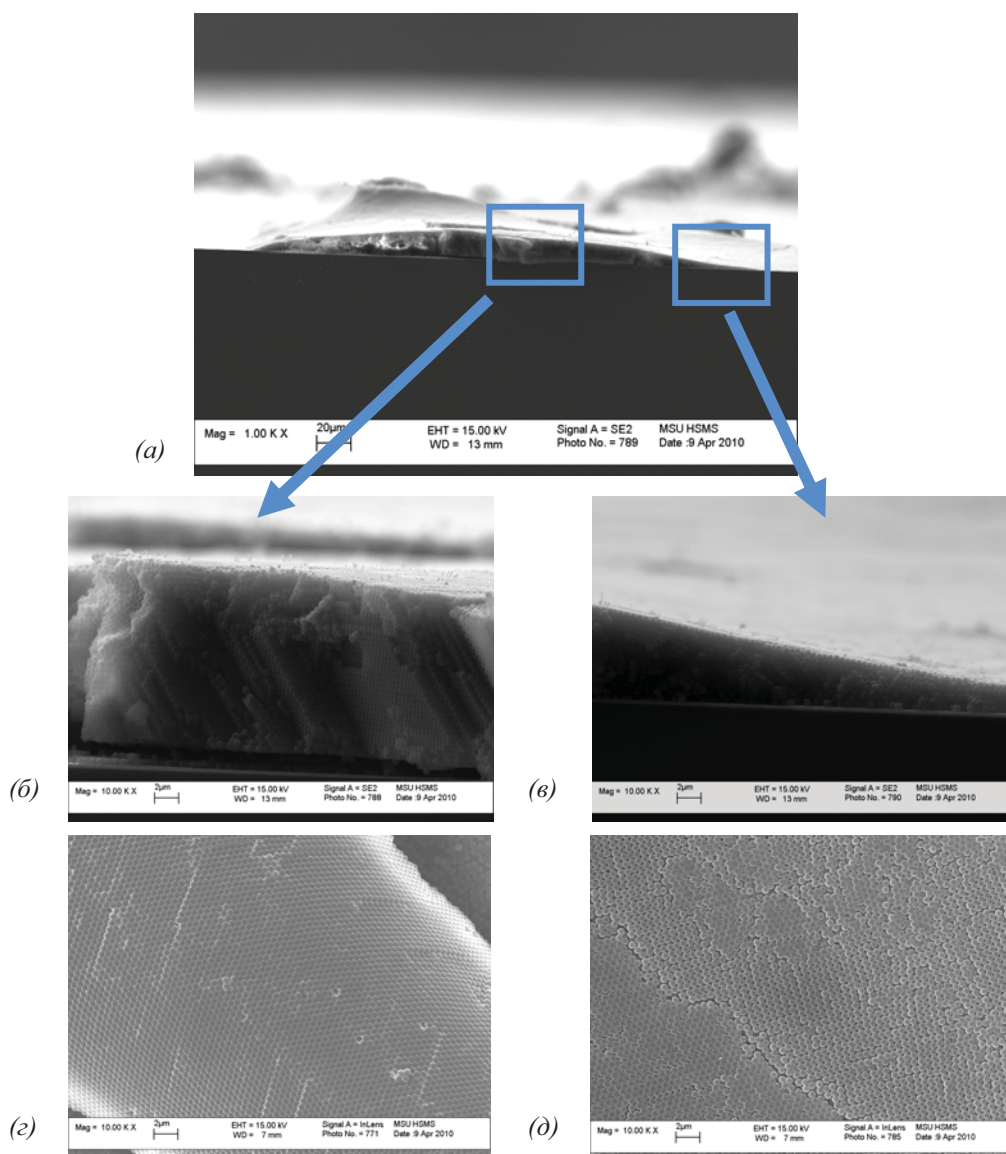


Рис. 20. Микрофотографии с разных участков образца, синтезированного при  $2 \text{ Гц } E_{\parallel} = 0,5 \text{ В/см} + 2 \text{ Гц } E_{\parallel} = 0 \text{ В/см}$ ,  $E_{\perp} = -0,25 \text{ В/см}$ ; скол – (б) области с большим количеством слоев, (в) с малым; вид сверху – (г) области с большим количеством слоев, (д) с малым.

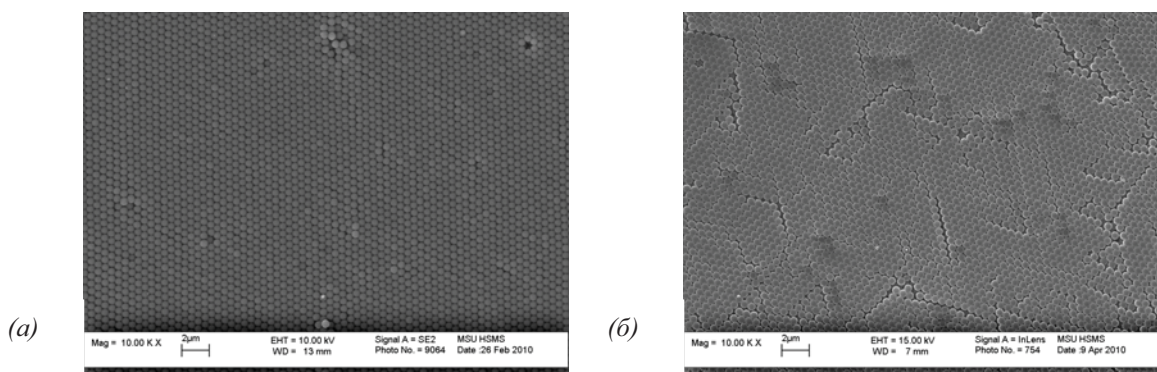


Рис. 21. РЭМ изображения коллоидных кристаллов (вид сверху):

(а) – образец серии 1, полученный при следующих параметрах электрического поля:

$$E_{\parallel} = 0,25 \text{ В/см (5 Гц)}, \quad E_{\perp} = -0,25 \text{ В/см};$$

(б) – образец серии 2,  $E_{\perp} = -0,75 \text{ В/см}$ .

жению скорости роста пленки и, как следствие, к увеличению ее толщины. И наоборот, замедление кристаллизации приводит к увеличению скорости испарения растворителя. В результате толщина пленки уменьшается. По данным РЭМ участок образца с большим количеством слоев обладает более упорядоченной структурой (см. рис. 20 (б) и 20 (г)) в отличие от тонкой области (см. рис. 20 (в) и 20 (д)), где присутствует большое количество дефектов. Данное наблюдение хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [18].

Из РЭМ мы получаем локальную информацию о структуре коллоидных кристаллов, не узнаем об упорядоченности нижних слоев микросфер, поэтому по микрофотографиям нельзя утверждать однозначно, при каких условиях был получен наилучший образец, к тому же при подготовке скола образца происходит его механическое повреждение. Но, сравнивая структуру образцов серий 1 и 2 по многим микрофотографиям, снятых с разных частей пленки, все же можно отметить, что КК, синтезированные при приложении электрического поля и в плоскости подложки, и в перпендикулярном к ней направлении, имеют меньше дефектов упаковки, которые хорошо заметны в большом количестве на многих микрофотографиях ФК серии 2. На рис.21 (а) и (б) приведены виды сверху структур лучших образцов 1 и 2 серии соответственно.

Для количественного изучения структуры, более полной ее характеристики были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения.

### **Малоугловая дифракция рентгеновского излучения**

На рис. 22 приведены дифракционные картины, полученные при нормальном падении рентгеновского излучения на образцы из обеих серий.

Большинство из наблюдаемых рефлексов могут быть отнесены к ГЦК структуре. Соответствующие индексы приведены на дифрактограммах. Отметим, что кроме проиндцированных рефлексов на дифрактограммах присутствуют также и отражения (отмечены hex), которые не могут возникать в идеальной ГЦК структуре. Эти рефлексы связаны с наличием

Таблица 1. Параметры, рассчитанные из данных малоугловой дифракции рентгеновского излучения

Параметр	Образец из серии 1	Образец из серии 2
Мозаичность, °	6,2	8,0
$I(220) / I(\text{hex})$	2,5	2,1
$D_{\text{int}}(220)$	532	533
$\Delta q_{220} * 10^3$	1,1	1,3

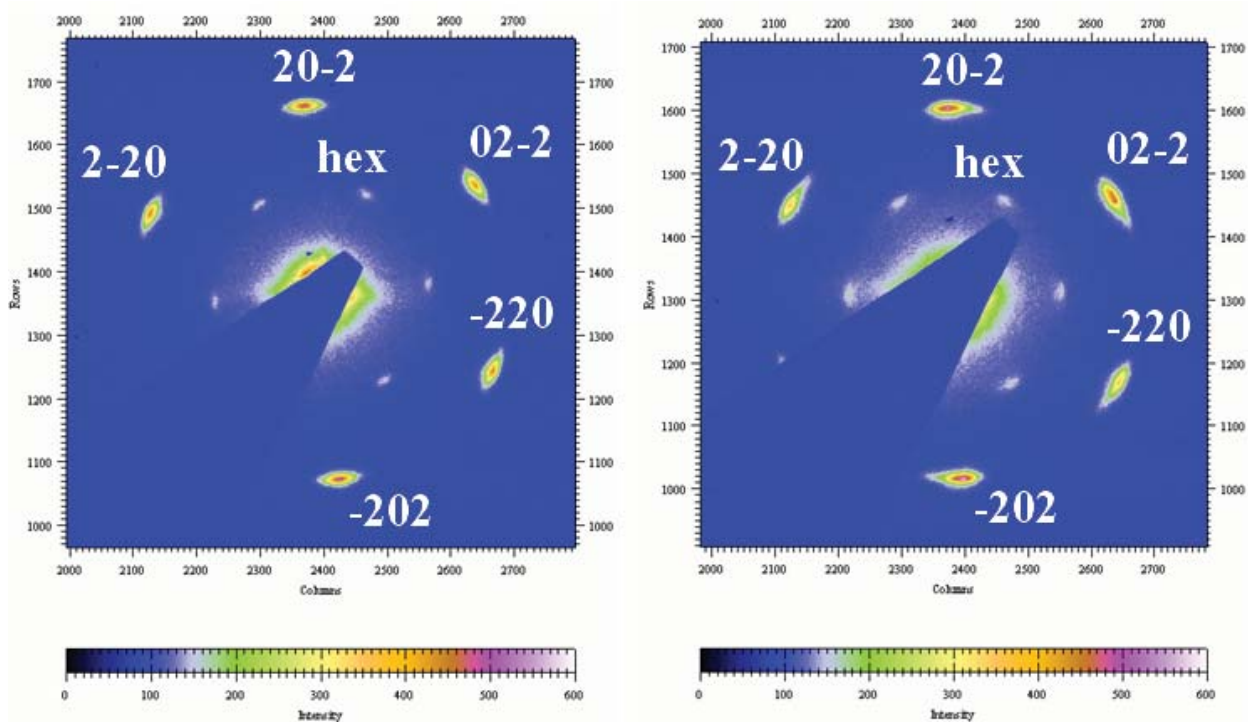


Рис. 22. Данные малоугловой дифракции для КК при нормальном падении рентгеновского излучения на образец. Рефлексы проиндексированы для ГЦК структуры.  
 (а) образец из серии 1 ( $E_{\parallel}=0,5$  В/см (2 Гц),  $E_{\perp}=-0,25$  В/см);  
 (б) образец из серии 2 ( $E_{\perp}=-0,75$  В/см).

дефектов упаковки. Соотношение интенсивностей рефлексов (220) и рефлексов, обозначенных hex, меньше для образцов серии 2, что говорит о наличии у них большего количества дефектов упаковки. Указанное соотношение увеличивается, но незначительно, у КК, синтезированных при одновременном приложении электрического поля и в перпендикулярном направлении, и в плоскости пленки, а значит, структура образцов становится более совершенной.

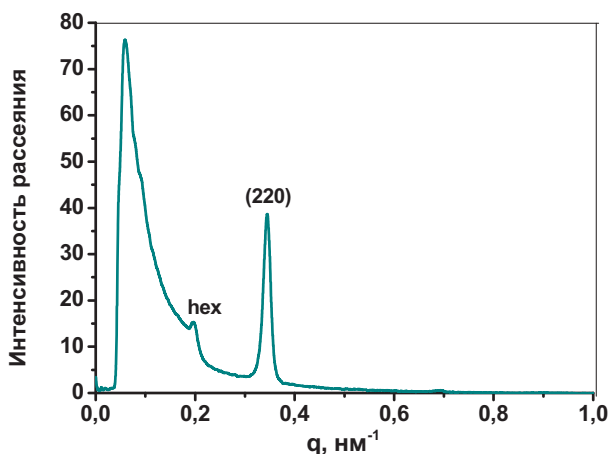


Рис. 23. Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния  $q$ .

Анализ уширений дифракционных рефлексов для полученных пленок КК свидетельствует, что образцы серии 1 обладают более совершенной структурой по сравнению с образцами серии 2: мозаичность уменьшается, (что говорит о меньшей разупорядоченности доменов), но ширина дифракционных рефлексов в радиальном направлении соизмерима, что свидетельствует о приблизительно одинаковых размерах доменов.

Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния  $q$  приведена на рис. 23. Среднее расстояние между микросферами в ФК определяли из дифрактограмм, полученных при нормальном падении рентгеновского излучения на образец, по следующей формуле:

$$D_{\text{int}} = \frac{4 \cdot \pi}{q_{220}} \quad (1)$$



где  $D_{int}$  – среднее расстояние между сферами в слоях, расположенных параллельно подложке, а  $q$  – вектор рассеяния. Было рассчитано, что  $D_{int} = 532$  нм.

При образовании дефектной структуры с нарушением чередования плоских слоев, состоящих из плотноупакованных сфер, в обратном пространстве должны наблюдаться протяженные стержни, причем распределение интенсивности вдоль таких диффузных объектов характеризует тип реализуемой структуры [19]. Регистрируемые дифрактограммы являются плоскими сечениями обратного пространства, а их набор, полученный при повороте образца на  $180^\circ$  с определенным шагом, может быть использован для полной реконструкции обратного пространства. Распределение интенсивности вдоль брэгговских стержней может быть использовано для количественного описания экспериментальных данных в рамках различных моделей упаковки микросфер. В работе была проведена трехмерная реконструкция обратного пространства для малоугловых дифракционных экспериментов. Для восстановления полного обратного пространства в программной среде MathCad использовали приложение, позволяющее проводить трехмерную реконструкцию объекта из набора двумерных дифракционных картин.

Картина восстановленного обратного пространства для коллоидного кристалла, полученного при  $E_{\parallel} = 0,5$  В/см (2 Гц),  $E_{\perp} = -0,25$  В/см, представлена на рис. 24.

Экспериментально найденное распределение интенсивности вдоль стержней 1-го порядка (рефлексы с  $(h-k) = 3n \pm 1$ , где  $n$  – целое, а  $h, k \leq 1$ ) приведено на рис. 25. При расчетах был введен параметр  $\alpha$ , характеризующий вероятность нахождения  $n$ -го и  $(n+2)$ -го слоев плотноупакованных микросфер в различных позициях. Значения  $\alpha$ , равные 0,5 и 1, соответствуют образованию случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ) и ГЦК структуры, соответственно. Экспериментально найденное распределение интенсивностей вдоль брэгговских стержней хорошо описывается теоретическими зависимостями с  $\alpha = 0,85$ . Это позволяет утверждать, что исследуемый коллоидный кристалл состоит преимущественно из ГЦК фрагментов. Положения наиболее интенсивных пиков несколько различаются от предсказанных, что связано с искажением структуры КК. Интенсивности пиков оказываются разными, что связано с неравнозначными вкладами ABCABC и ACBACB фрагментов в интенсивность рассеяния.

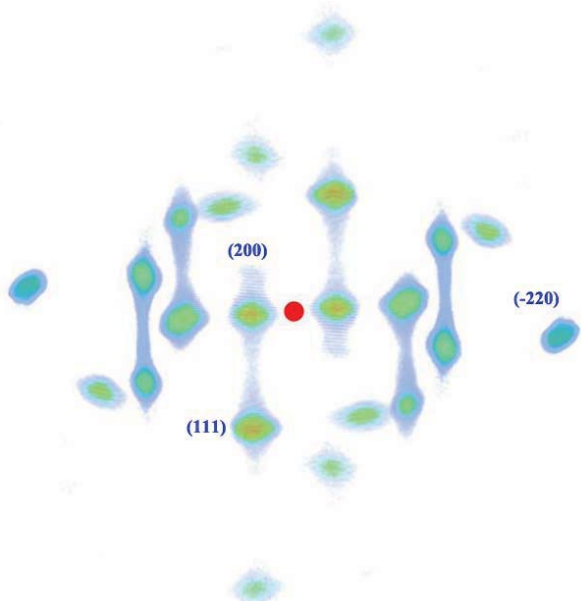


Рис. 24. Трехмерная реконструкция обратного пространства для образца, полученного при  $E_{\parallel} = 0,5$  В/см (2 Гц),  $E_{\perp} = -0,25$  В/см.

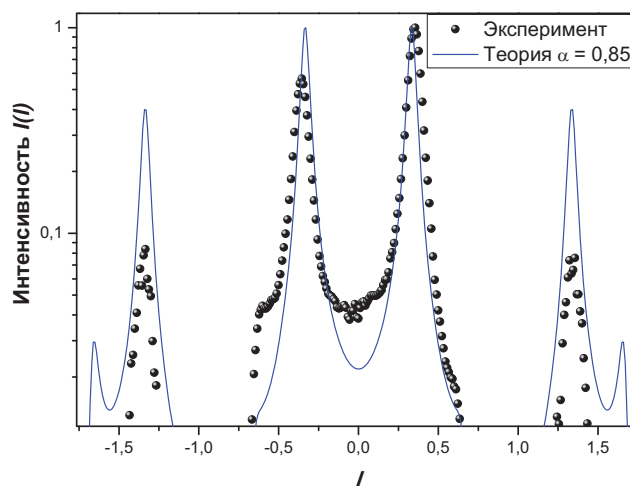


Рис.25. Профили распределения интенсивности вдоль стержней 1-го порядка для различных значений вероятности образования ГЦК структуры  $\alpha$  с учетом форм-фактора рассеивающих частиц: сопоставление теоретического расчета с экспериментальными данными.

### Оптические свойства

На рис. 26 представлены спектры отражения для двух образцов серии 1 ( $E_{\parallel}=0,25$  В/см (5 Гц),  $E_{\perp}=0,25$  В/см) и серии 2 ( $E_{\perp}=-0,75$  В/см), обладающих наибольшей эффективностью отражения в своей серии. В обоих случаях на спектрах отражения КК наблюдается интенсивный максимум отражения при 1245 нм, возникающий за счет дифракции света на периодической структуре и отвечающей стоп зоне (111). При этом образец с более совершенной структурой (полученный при приложении электрического поля как в плоскости пленки, так и в перпендикулярном к ней направлении) проявляет лучшие оптические свойства: эффективность отражения оказывается на 6,5% выше.

Осцилляции, наблюдаемые в длинноволновой области, справа от стоп зоны (111), связаны с интерференцией лучей, отраженных от нижней и верхней поверхностей пленки (так называемые осцилляции Фабри-Перо). Наличие таких особенностей в спектре отражения свидетельствует об однородности образца по толщине по крайней мере на масштабе облучаемой области ( $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>). Из положения максимумов интенсивности можно оценить толщину образца по формуле:

$$h = \frac{\lambda_1}{2 \cdot n_{eff} \cdot \cos \theta \cdot (1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2})} \quad (2)$$

где  $h$  – толщина образца,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – положение двух соседних максимумов отражения ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ),  $\theta$  – угол между падающим излучением и нормалью к плоскости пленки,  $n_{eff}$  – эффективный коэффициент преломления, который можно рассчитать по формуле:

$$n_{eff} = \sqrt{n_{PS}^2 \cdot f_{PS} + n_{air}^2 \cdot (1 - f_{PS})} \quad (3)$$

где показатель преломления полистирола  $n_{PS} \approx 1,5$ , показатель преломления воздуха  $n_{air} \approx 1$ , а  $f_{PS}$  – объемная доля пространства, занимаемая полистиролом. В случае плотнейшей шаровой упаковки микросферы занимают 74 % пространства, а пустоты между ними 26 %, следовательно  $f_{PS} = 0,74$ . Подставляя в уравнение (3) числовые значения, получаем  $n_{eff} = 1,39$ .

На рис. 27 представлены спектры отражения для одного образца серии 1 при разных углах падения света. При увеличении угла падения света на ФК стоп зоны (111) и (222) сдвигаются в высокоэнергетическую область спектра, а (200) в длинноволновую, что

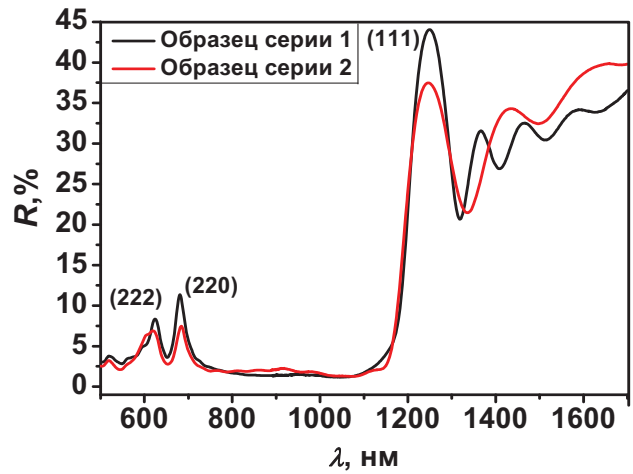


Рис. 26. Спектры отражения пленок коллоидных кристаллов серии 1 и 2, обладающих наилучшими оптическими характеристиками, при падении света на образец под углом 8°.

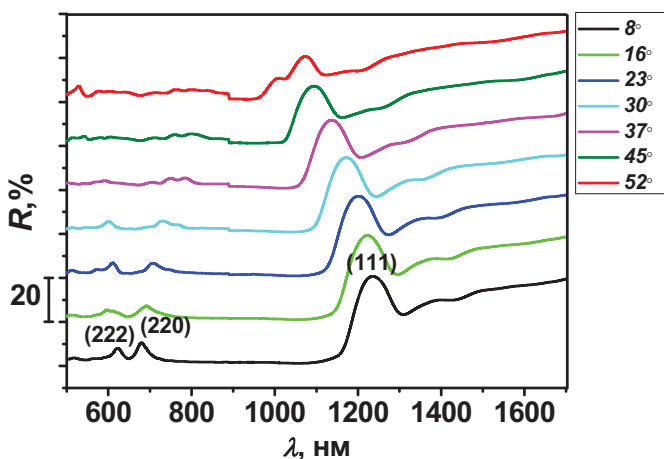


Рис. 27. Зависимость оптических свойств коллоидного кристалла, сформированного при  $E_{\parallel}=0,5$  В/см (2 Гц);  $E_{\perp}=-0,25$  В/см, от угла падения света на поверхность образца.



подтверждает дифракционный характер наблюдаемых явлений.

Для определения оптимальной частоты переменного электрического поля, прикладываемого в плоскости подложки в процессе формирования на ней КК, были проанализированы образцы, синтезированные при температуре 45 °С и концентрации 0,18 %, при  $E^{\perp} = 0,25$  В/см, и напряжённости переменного электрического поля, прикладываемого в плоскости образующейся плёнки  $E^{\parallel}$ , равной 0,25 В/см, с различной частотой. На рис. 28 представлен график зависимости количества слоев полистирольных микросфер в получившихся пленках КК от частоты прикладываемого переменного электрического поля. Количество слоев было рассчитано как из данных растровой электронной микроскопии, так и из анализа осцилляций Фабри - Перо. По данному графику можно сказать, что с увеличением частоты количество слоев частиц немонотонно увеличивается. В диапазоне частот 1÷10 Гц образуется приблизительно равное (сопоставимое в пределах ошибки) количество слоев.

На рис. 29 приведен график зависимости эффективности отражения при  $\lambda = 1247$  нм от частоты прикладываемого в плоскости пленки переменного электрического поля. Можно сделать вывод, что оптимальная частота электрического поля лежит в диапазоне 1÷6 Гц.

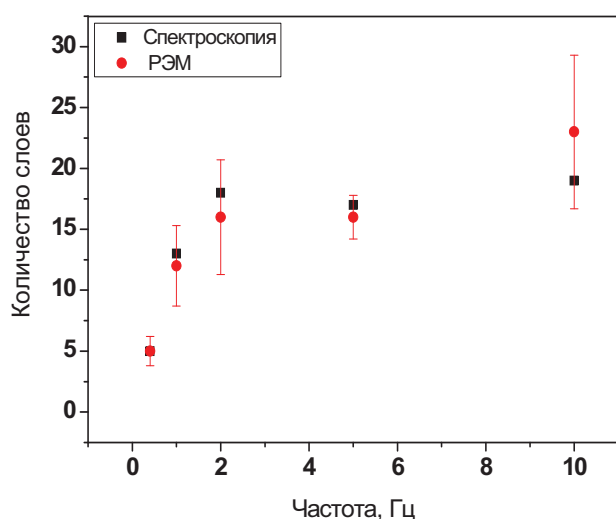


Рис. 28. График зависимости количества слоев в пленках КК от частоты прикладываемого переменного электрического поля.

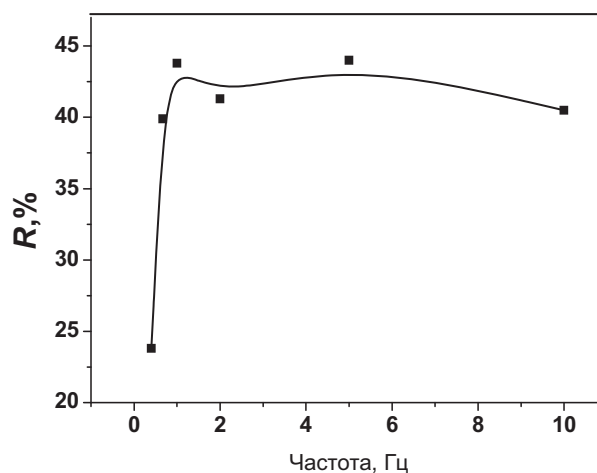


Рис. 29. График зависимости эффективности отражения ФК от частоты прикладываемого в плоскости пленки переменного электрического поля.

#### 4. Выводы

1. Предложен и апробирован метод синтеза ФК с малым содержанием дефектов путем самоорганизации коллоидных частиц в присутствии внешнего электрического поля, прикладываемого как в плоскости пленки, так и в перпендикулярном к ней направлении.

2. Согласно данным малоугловой дифракции рентгеновского излучения расстояние между центрами частиц равно 532 нм, а мозаичность составляет 6,2°. Установлено, что структура коллоидных кристаллов на 85 % состоит из ГЦК фрагментов.

3. Экспериментально показано наличие стоп-зон в оптических спектрах полученных коллоидных кристаллов. Максимальная эффективность отражения в образцах достигает 44 % при  $\lambda = 1245$  нм.

4. Найдены оптимальные параметры формирования однородных пленок коллоидных кристаллов: температура 45 °С, концентрация 0,18 об. % , напряженность электрического поля  $E^{\perp} = -0,25$  В/см,  $E^{\parallel} = -0,25$  В/см (1÷6 Гц).

## 5. Список литературы

1. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. // *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v. 58, № 20, pp. 2059-2062.
2. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. // *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v. 58, № 23, pp. 2486-2489.
3. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic Band-Structure - the Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms. // *Phys. Rev. Lett.*, 1991, v. 67, № 17, pp. 2295-2298.
4. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., Prokofiev A. V., Samoilovich L. A., Samoilovich S. M., Vlasov Y. A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects. // *Nuovo Cimento*, 1995, v. 17, № 11-12, pp. 1349-1354.
5. Park S. H., Xia Y. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters. // *Langmuir*, 1999, v. 15, № 1, pp. 266-273.
6. Hur J., Won Y. Y. Fabrication of high-quality non-close-packed 2D colloid crystals by template-guided Langmuir-Blodgett particle deposition. // *Soft Matter*, 2008, v. 4, № 6, pp. 1261-1269.
7. Dziomkina N. V., Hempenius M. A., Vancso G. J. Layer-by-layer templated growth of colloidal crystals with packing and pattern control. // *Colloids Surf.*, 2009, v. 342, pp. 8-15.
8. Yan H. T., Wang M., Ge Y. X., Yu P. Applied electric field to fabricate colloidal crystals with the photonic band-gap in communication waveband.// *Chinese Physics B*, 2009, v. 18, № 6, pp. 2389-2392.
9. Huang Y. J., Lai C. H., Wu P. W. Fabrication of Large-Area Colloidal Crystals by Electrophoretic Deposition in Vertical Arrangement.// *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 2008, v. 11, № 12, pp. 20-22.
10. Napolskii K. S., Sapoletova N. A., Gorozhankin D. F., Eliseev A. A., Chernyshov D. Yu., Byelov D. V., Grigoryeva N. A., Mistonov A. A., Bouwman W. G., Kvashnina K. O., Lukashin A. V., Snigirev A. A., Vassilieva A. V., Grigoriev S. V., Petukhov A. V. Fabrication of Artificial Opals by Electric-Field-Assisted Vertical Deposition.// *Langmuir*, 2010, v. 26, № 4, pp. 2346-2351.
11. Zhang K. Q., Xiang Y. L. Size-dependent planar colloidal crystals guided by alternating electric field.// *Appl. Phys. Lett.*, 2007, v. 90, 111911.
12. Zhang K. Q., Xiang Y. L. Controlled formation of colloidal structures by an alternating electric field and its mechanisms.// *J. Chem. Phys.*, 2009, v. 130, 184901.
13. Xie R., Liu X. Y. Electrically Directed On-Chip Reversible Patterning of Two-Dimensional Tunable Colloidal Structures.// *Adv. Funct. Mater.*, 2008, v. 18, pp. 802-809.
14. Xie R., Liu X. Y. Epitaxial assembly and ordering of two-dimensional colloidal crystals.// *Appl. Phys. Lett.*, 2008, v. 92, 083106.
15. Zhang K. Q., Liu X. Y. In situ observation of colloidal monolayer nucleation driven by an alternating electric field.// *Nature*, 2004, v. 429, pp.739-743.
16. Schöpe H. J. Formation of dried colloidal monolayers and multilayers under the influence of electric fields.// *J.Phys.: Condens. Matter*, 2003, v.15, pp. 533-540.
17. Petukhov A.V., Thijssen J.H.J., 't Hart D.C., Imhof A., van Blaaderen A., Dolbnya I.P., Snigirev A., Moussaid A., Snigireva I. Microradian X-ray diffraction in colloidal photonic crystals. // *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, v.39, № 2, pp.137-144.
18. Lozano G., Míguez H. Relation between growth dynamics and the spatial distribution of intrinsic defects in self-assembled colloidal crystal films.// *Appl. Phys. Lett.*, 2008, v. 92, 091904.
19. Loose W., Ackerson B.J. Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures. // *J. Chem. Phys.*, 1994, v.101, № 9, pp.7211-7220.