

На правах рукописи

Ванон

САПОЛЕТОВА НИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Специальность

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2012

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова”.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор, академик РАН

Третьяков Юрий Дмитриевич

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН

Лукашин Алексей Викторович

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна

доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Санкт-
Петербургский государственный
университет», профессор кафедры общей и
неорганической химии

Тимошенко Виктор Юрьевич

доктор физико-математических наук,
профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова», профессор кафедры
общей физики и молекулярной электроники

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

Защита состоится «14» декабря 2012 года в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах МГУ, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «14» ноября 2012 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

На протяжении последнего десятилетия значительные усилия исследователей всего мира направлены на создание и изучение материалов, способных управлять световыми потоками [1]. Такими объектами являются фотонные кристаллы – материалы с периодическим изменением диэлектрической проницаемости на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Они обладают фотонной запрещенной зоной, поэтому их часто рассматривают в качестве оптических аналогов электронных полупроводников [2, 3]. Одним из наиболее распространенных примеров фотонных кристаллов являются коллоидные кристаллы, состоящие из плотноупакованных сферических частиц субмикронного размера. Их называют также синтетическими опалами по аналогии с природными драгоценными опалами, имеющими сходную структуру. Следует отметить, что метод самосборки, применяющийся для формирования коллоидных кристаллов, имеет широкие возможности варьирования размера и мотива упаковки частиц, что позволяет контролировать их оптические характеристики.

Существуют различные способы реализации метода самосборки частиц: седиментация, конвекционное осаждение, эпитаксиальный рост коллоидных кристаллов, нанесение суспензии на вращающуюся подложку, электрофорез, упорядочение микросфер под действием сдвиговых напряжений и др. Обязательным условием формирования коллоидных кристаллов из суспензии является узкое распределение частиц по размерам. В настоящее время микросферы контролируемого диаметра со стандартным отклонением менее 5–10 % получают лишь из ограниченного круга органических (полистирол, полиметилметакрилат) и неорганических (диоксид кремния) веществ. Расширение химического состава фотонных кристаллов реализуется для инвертированных опалов, при получении которых пустоты коллоидного кристалла заполняют требуемым веществом, а затем матрицу удаляют. Такие объекты представляются особенно перспективными в связи с возможностью получения двусторонней связи между оптическими свойствами фотонного кристалла и магнитными, люминесцентными и другими свойствами внедренного материала. Кроме того, для инвертированных опалов, состоящих из веществ с высоким коэффициентом преломления (например, Si, Ge), возможно получение полной фотонной запрещенной зоны, то есть такой спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех направлениях [4].

Следует отметить, что структурное совершенство инвертированных опалов, необходимое для достижения желаемых оптических характеристик, зависит как от дефектности коллоидного кристалла, так и от способа внедрения требуемого вещества в пустоты матрицы. Одним из многообещающих методов является электроосаждение, позволяющее достигать практически 100 % степени заполнения и наиболее точно передавать при инвертировании структурные особенности темплата. Таким образом, взаимосвязанными актуальными задачами являются разработка способов получения малодефектных коллоидных кристаллов, повышение качества структуры инвертированных опалов путем нахождения оптимальных условий электрохимического осаждения различных веществ в пустотах матрицы, а также развитие методов аттестации рассматриваемых объектов.

Целью настоящей работы являлась разработка высокоуправляемых электрохимических методов формирования инвертированных опалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках.
- Исследование структуры и оптических свойств коллоидных кристаллов.
- Электрохимическое осаждение металлов (Ni, Co) и полупроводников (допированный полипиррол, CdSe, Ge) в пустоты коллоидных кристаллов и развитие методов контроля процесса заполнения.
- Исследование структуры, оптических, магнитных и магнитооптических свойств инвертированных опалов.

В качестве **объектов исследования** в работе выступали коллоидные кристаллы из полистирольных микросфер, а также инвертированные опалы на основе металлов (Ni, Co), органических (допированный полипиррол) и неорганических (CdSe, Ge) полупроводников.

Научная новизна сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Впервые показано, что приложение переменного электрического поля параллельно подложке и перпендикулярно направлению роста пленки в процессе формирования коллоидных кристаллов методом вертикального осаждения в присутствии постоянного внешнего электрического поля перпендикулярно подложке приводит к уменьшению дефектности их структуры.

2. Определены оптимальные условия электрокристаллизации металлов в пустотах коллоидных кристаллов, обеспечивающие высокую степень заполнения и позволяющие проводить точный контроль толщины образца, используя осциллирующий характер хроноамперограмм.

3. Впервые показана возможность использования *in situ* спектроскопии отражения для точного контроля толщины металлических инвертированных опалов, получаемых методом электрохимического осаждения.

4. Предложена методика количественного анализа хроноамперограмм, регистрируемых при электроосаждении веществ в пустотах опалоподобных структур, позволяющая характеризовать равномерность заполнения матрицы и толщину осадка непосредственно в процессе синтеза.

5. Впервые оптимизирована морфология внешней поверхности никелевых инвертированных опалов для достижения наибольшего усиления экваториального магнитооптического эффекта Керра.

Практическая значимость работы.

1. Разработанные методики формирования пленочных образцов металлических инвертированных опалов могут быть использованы при создании оптических сенсоров, подложек для усиления комбинационного рассеяния, а также оптических переключателей.

2. Возможность обратимого допирования инвертированных опалов из полипиррола, сопровождающегося изменением проводимости, может быть использована при создании активных элементов оптических переключателей, а также при формировании матриц для получения прямых опалов требуемого состава методом электрохимического осаждения.

3. Определенные в работе закономерности электрохимического формирования инвертированных опалов на основе германия могут быть использованы при получении фотонных кристаллов с полной фотонной запрещенной зоной.

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных автором в период 2009–2012 гг. на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в разработке методик и оптимизации условий получения, проведении синтеза образцов, обработке и обобщении полученных данных. Автор самостоятельно проводила аттестацию образцов методами оптической спектроскопии в неполяризованном свете, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, динамического светорассеяния, электрохимическими методами (хроноамперометрия, хронопотенциометрия и циклическая вольтамперометрия), а также измерение краевого угла смачивания. Автор непосредственно принимала участие в проведении *in situ* оптической спектроскопии отражения совместно с А.А. Елисеевым и К.С. Напольским, а также съемке на установках Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Франция) совместно с К.С. Напольским, А.А. Елисеевым, Н.А. Григорьевой, С.В. Григорьевым, А.А. Мистоновым, А.В. Чумаковой, А.В. Петуховым, Д.В. Беловым, Д.Ф. Горожанкиным, W.G. Bouwman. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Н.А. Мартынова, В.Т. Чумакова, К.С. Гордеева и Н.С. Куратова, у которых автор был руководителем курсовых и научных работ.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-03-01014-а, 11-03-12121-офи-м-2011 и 12-03-31859 мол_а), Министерства образования и науки РФ (государственные контракты № 02.740.11.0135 и № 14.740.11.0256) и Samsung Advanced Institute of Technology (грант № 10-001).

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2009, 2010, 2011), IX конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Звенигород, 2009), конференции молодых ученых «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» (Москва, 2009), XVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2010), научном совещании «Опалоподобные структуры» (Санкт-Петербург, 2010, 2012), X конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека» (Звенигород, 2010), международной конференции «E-MRS Spring Meeting» (Ницца, Франция, 2011), XI конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения» (Звенигород, 2011).

Публикации.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 22 работах, в том числе в 11 статьях в реферируемых зарубежных и российских научных журналах и тезисах 11 докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста, иллюстрирована 115 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 154 наименования. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены способы получения коллоидных кристаллов из сферических частиц и инвертированных опалов на их основе, их структура и оптические свойства. Детально обсуждаются различные аспекты использования метода электрохимического осаждения для заполнения пустот коллоидных кристаллов металлами, органическими и неорганическими полупроводниками. Рассмотрены достоинства и недостатки данного подхода, а также возможность использования хроноамперограмм, регистрируемых при потенциостатическом электроосаждении веществ в пустоты темплата, для контроля процесса заполнения. В разделе, посвященном металлическим инвертированным опалам, обсуждаются различные модели описания оптических свойств такого рода материалов. В заключительной части литературного обзора рассмотрены перспективы применения метода малоугловой дифракции рентгеновского излучения для количественного анализа дефектности структуры, как коллоидных кристаллов, так и инвертированных опалов на их основе. Посредством анализа литературных данных были выявлены основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи исследования.

3. Экспериментальная часть

На рис. 1 приведена общая схема получения коллоидных кристаллов, инвертированных и прямых опалов.

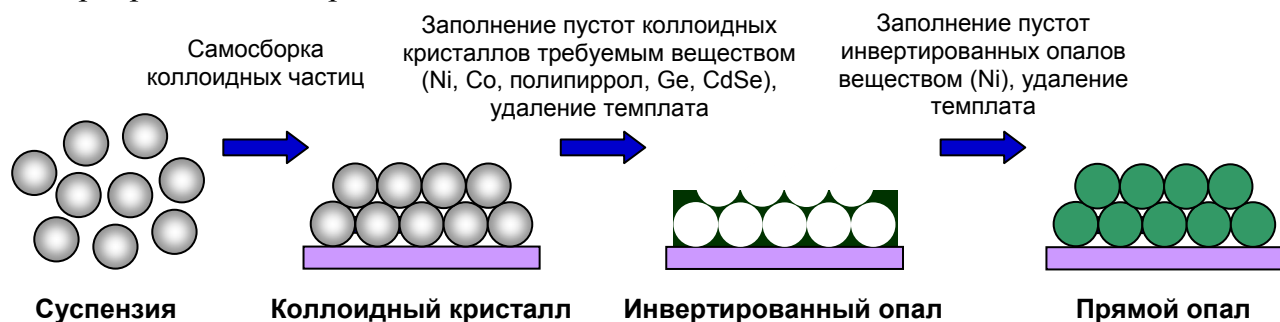


Рис. 1. Общая схема получения коллоидных кристаллов, инвертированных и прямых опалов.

Формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках

Суспензии монодисперсных полистирольных микросфер (средний диаметр коллоидных частиц $D = 530, 545$ и 580 нм, стандартное отклонение $< 6\%$)

синтезировали методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола с использованием в качестве инициатора персульфата калия.

Коллоидные кристаллы из полимерных частиц получали как методом вертикального осаждения с приложением постоянного электрического поля перпендикулярно подложке ($E_{\perp} = 0,15 \div 0,75$ В/см, расстояние между электродами 2 см), так и новым способом, отличающимся дополнительным приложением переменного электрического поля перпендикулярно направлению роста пленки в плоскости подложки, выступающей в роли катода ($E_{\parallel} = 0,5$ В/см, частота $0,2 \div 5$ Гц, расстояние между электродами 2 см).

В обоих случаях формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках (ITO – стекло с проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ и Au/Si – монокристаллический (001) Si с напыленным слоем Au) проводили из 0,2 об. % водной суспензии при температуре 45 ± 2 °С в течение 36 часов, что соответствовало получению пленочных образцов длиной около 2 см. Ширина коллоидных кристаллов определялась шириной подложки и составляла ~ 2 см.

Получение инвертированных опалов на основе металлов и полупроводников

Электрохимическое осаждение проводили в различных режимах: потенциостатическом, гальваностатическом или потенциодинамическом. В качестве рабочего электрода выступал коллоидный кристалл на проводящей подложке. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а электродом сравнения – насыщенный (KCl) хлорсеребряный электрод (в случае осаждения Ni, Co, полипиррола, CdSe) или Ag проволока (при осаждении Ge). Непосредственно перед осаждением селенида кадмия коллоидные кристаллы помещали в этиловый спирт на 2 минуты для улучшения смачивания матрицы электролитом. При формировании Ge инвертированных опалов из электролита, содержащего в качестве растворителя пропиленгликоль, электроосаждение проводили при непрерывном перемешивании потоком аргона в двухэлектродной ячейке, где в качестве анода выступал графитовый стержень.

Оптимизированные составы электролитов, использованные для электроосаждения различных веществ в пустотах коллоидных кристаллов, и условия синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия формирования инвертированных опалов.

Осаждаемое вещество	Состав электролита	Потенциал осаждения E_d отн. Ag/AgCl, В	Плотность тока j , мА/см ²	T , °С
Ni	0,6 М NiSO ₄ , 0,1 М NiCl ₂ , 0,3 М H ₃ BO ₃ , 3,5 М C ₂ H ₅ OH	-0,9, -1,0	-	25
Co	0,2 М CoSO ₄ , 0,3 М H ₃ BO ₃ , 0,5 М Na ₂ SO ₄ , 3,5 М C ₂ H ₅ OH	-0,8	-	25
Полипиррол	0,1 М C ₄ H ₅ N, 0,1 М C ₄ H ₉ NaSO ₃	0,65 ÷ 1	-	25
CdSe	0,3 М CdSO ₄ , 3 мМ SeO ₂	-	3	60
Ge	0,6 М GeCl ₄ в C ₃ H ₈ O	-	80	60

В случае формирования инвертированных опалов на основе германия, в таблице 1 приведен состав электролита, включая растворитель. Во всех остальных случаях использовали водные растворы.

После электроосаждения веществ из водных и органических электролитов полученные образцы промывали деионизированной водой и изопропиловым спиртом, соответственно, и затем высушивали на воздухе. Продолжительность экспериментов варьировали от 5 минут до нескольких часов с целью получения инвертированных опалов различной толщины. Для формирования инвертированных структур полимерную матрицу удаляли путем ее селективного растворения в толуоле или тетрагидрофуране в течение нескольких часов.

Получение прямых опалов на основе никеля

При формировании никелевого прямого опала в качестве матрицы выступал инвертированный опал из полипиррола, который предварительно переводили в непроводящее состояние путем циклирования в растворе 0,1 М бутансульфоната натрия в интервале потенциалов от $-1,2$ до $0,6$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения (скорость развертки потенциала 10 мВ/с, 120 циклов). Электрохимическое осаждение никеля проводили в потенциостатическом режиме из электролита, который использовали при получении инвертированных опалов (см. таблицу 1), при потенциале $-0,9$ В. Для получения структуры прямого опала матрицу из полипиррола удаляли термическим отжигом на воздухе при температуре 250 °С в течение 24 часов.

Методы исследования

В работе использован широкий круг аналитических методов, направленных на изучение:

1) процесса формирования материалов: хроноамперометрия, хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия, *in situ* оптическая спектроскопия отражения;

2) морфологии, структуры и состава образцов: динамическое светорассеяние, измерение краевого угла смачивания, рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), малоугловая дифракция рентгеновского излучения, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

3) функциональных свойств полученных материалов: оптическая спектроскопия пропускания и отражения, магнитооптические измерения, SQUID-магнитометрия.

4. Результаты и их обсуждение

Монодисперсные микросферы из полистирола

На первом этапе работы были синтезированы водные суспензии частиц из полистирола, которые далее использовали для получения коллоидных кристаллов. По данным растровой электронной микроскопии полимерные частицы для разных экспериментов, представляют собой сферы со средним диаметром, лежащим в интервале от 530 до 580 нм. Согласно статистической обработке микрофотографий величина стандартного отклонения не превышает 6 %, что является хорошим результатом для систем подобного типа.

Коагуляционную устойчивость коллоидных растворов полистирольных микросфер оценивали исходя из измерения электрофоретической подвижности. По полученным данным синтезированные частицы образуют стабильные водные суспензии: ζ -потенциал систем лежит в интервале $-67 \div -50$ мВ. Отрицательный заряд микросфер связан с наличием на их поверхности SO_4^{2-} групп.

Коллоидные кристаллы на проводящих подложках

Для используемых суспензий сферических частиц полистирола проводили оптимизацию условий формирования коллоидных кристаллов на проводящих подложках методом вертикального осаждения в присутствии внешнего электрического поля, направленного перпендикулярно подложкам, при помощи методов РЭМ и оптической спектроскопии отражения. Наилучшее структурное совершенство коллоидных кристаллов из микросфер диаметром 545 нм достигается при их формировании на катоде при напряженности электрического поля 0,7 В/см. Коллоидные кристаллы, полученные при оптимизированных значениях напряженности электрического поля, использовали в качестве матриц для синтеза инвертированных опалов.

Кроме того, для дальнейшей минимизации количества дефектов в структуре коллоидных кристаллов в настоящей работе было предложено модифицировать вышеупомянутый метод путем приложения дополнительного переменного электрического поля в плоскости пленки. Для выяснения влияния переменного электрического поля в плоскости подложки на структуру коллоидных кристаллов были получены две серии образцов. Первая серия была синтезирована с помощью отработанного метода вертикального осаждения с приложением перпендикулярно подложке постоянного электрического поля (E_{\perp}). Вторая - в присутствии дополнительной составляющей переменного электрического поля в плоскости подложки (E_{\parallel}).

Визуальный анализ большого количества микрофотографий, полученных для разных точек поверхности образцов PhC_0,25_0 ($E_{\perp} = 0,25$ В/см, $E_{\parallel} = 0$ В/см) и PhC_0,25_0,5 ($E_{\perp} = 0,25$ В/см, $E_{\parallel} = 0,5$ В/см с частотой 1 Гц), позволил на качественном уровне утверждать, что коллоидные кристаллы, синтезированные при приложении электрического поля и в плоскости подложки, и в перпендикулярном к ней направлении, имеют меньшее количество дефектов. По данным РЭМ со скола пленок коллоидных кристаллов толщины образцов PhC_0,25_0 и PhC_0,25_0,5 сопоставимы и равны 21 ± 3 и 17 ± 3 слоев, соответственно.

Для количественного исследования структуры полученных образцов были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения. На рис. 2 приведены дифракционные картины, полученные при различных характеристических углах падения (относительно нормали) рентгеновского излучения на образец PhC_0,25_0,5.

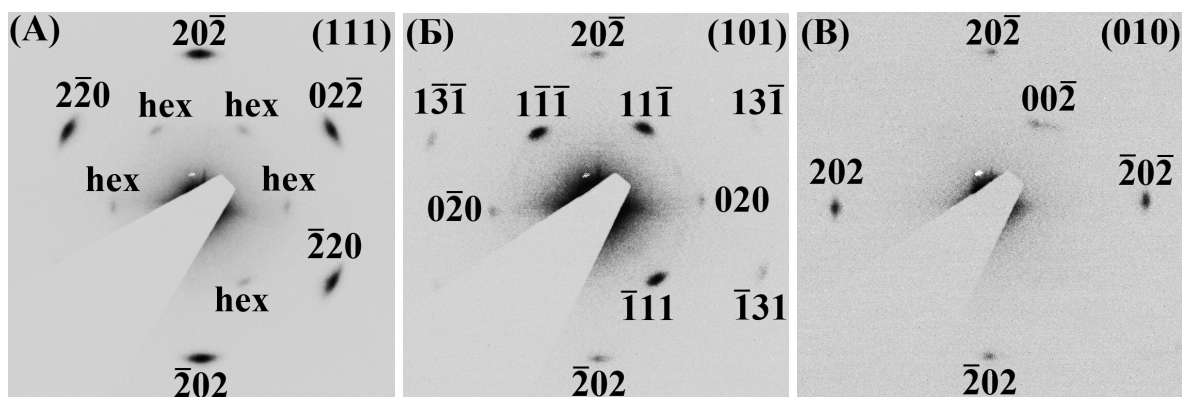


Рис. 2. Данные малоугловой дифракции рентгеновского излучения для коллоидного кристалла PhC_0,25_0,5 при различных углах падения рентгеновского излучения на образец: (А) 0°, (Б) -35°, (В) 55° (соответствуют зонам <111>, <101> и <010> для ГЦК структуры).

Большинство из наблюдаемых рефлексов могут быть отнесены к ГЦК структуре. Соответствующие индексы приведены на дифрактограммах. Следует отметить, что кроме проиндексированных рефлексов на дифракционных картинах присутствуют также и отражения (отмечены «hex»), которые не могут возникать в идеальной ГЦК структуре. Наиболее вероятно, эти рефлексы связаны с наличием дефектов упаковки – нарушением чередования слоев, состоящих из плотноупакованных микросфер, в идеальной трехслойной упаковке ...АВСАВС..., свойственной ГЦК структуре [5]. Относительная интенсивность «запрещенных» рефлексов «hex» (отношение интенсивностей $I_{\{hex\}} / I_{\{220\}}$) больше для образца PhC_0,25_0, что говорит о наличии в его структуре большего количества дефектов упаковки.

Мозаичность структуры, определенная как азимутальное уширение наиболее интенсивных дифракционных рефлексов {220}, для образца PhC_0,25_0,5 оказывается на $1,1^\circ$ меньше, чем для образца PhC_0,25_0, что говорит о меньшей разупорядоченности “доменов” в плоскости пленки в случае приложения переменного электрического поля, направленного параллельно подложке, в процессе формирования коллоидного кристалла. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный из уширения дифракционных рефлексов {220} в радиальном направлении равен 7,0 мкм и 7,9 мкм для образцов PhC_0,25_0 и PhC_0,25_0,5, соответственно. При этом образец, характеризующийся большим размером ОКР, содержит меньше дефектов и по данным растровой электронной микроскопии.

По данным оптической спектроскопии отражения (см. рис. 3 А) 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: коэффициент отражения в области стоп-зоны (111) оказывается на 4 % выше.

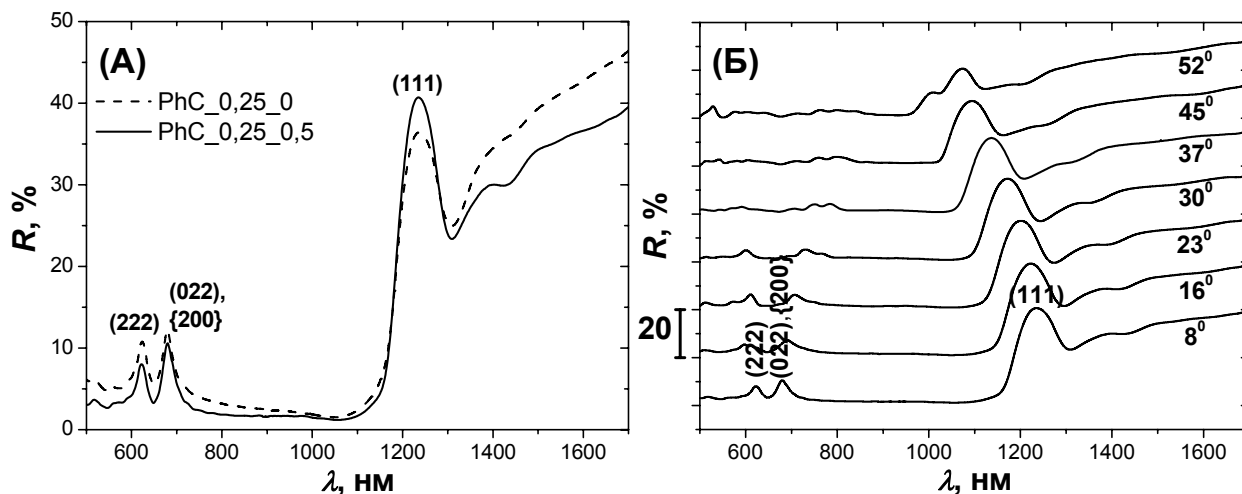


Рис. 3. (А) Спектры отражения пленок коллоидных кристаллов PhC_0,25_0 (пунктирная линия) и PhC_0,25_0,5 (сплошная линия) при падении света на образец под углом 8° относительно нормали к плоскости подложки. (Б) Спектры отражения коллоидного кристалла PhC_0,25_0,5 при различных углах падения света на поверхность образца. Размер облучаемой области образца $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

При увеличении угла падения света на плоскость коллоидного кристалла, стоп зоны (111) и (222) сдвигаются в высокоэнергетическую область спектра, что подтверждает дифракционный характер наблюдаемых явлений (см. рис. 3 Б). Кроме

того максимум отражения при $\lambda = 680$ нм ($\theta = 8^\circ$) с увеличением угла падения света на образец сдвигается в сторону меньших энергий и расщепляется, что, по-видимому, определяется различной дисперсионной зависимостью полос, отвечающих стоп зонам (020), (002), (022) и (200) [6].

Таким образом, проведенное сравнение коллоидных кристаллов, полученных различными методами, свидетельствует, что наличие переменной составляющей электрического поля в плоскости подложки позволяет уменьшить мозаичность структуры и количество дефектов упаковки, и увеличить размер “доменов”. Необходимо отметить, что минимизация дефектов упаковки особенно важна при получении фотонных кристаллов из оптически прозрачных материалов, в то время как на оптические свойства металлических периодических структур большее влияние оказывают величины мозаичности и размера “доменов”.

Инвертированные опалы на основе металлов

Для контролируемого заполнения пустот в пленках синтетических опалов электрокристаллизацию металлов осуществляли в потенциостатическом режиме. Электроосаждение никеля проводили из электролита, содержащего 0,6 М NiSO₄ + 0,1 М NiCl₂ + 0,3 М Н₃ВО₃ + 3,5 М С₂Н₅ОН при потенциале -0,9 В. Здесь и далее потенциал электрода указан относительно насыщенного (KCl) Ag/AgCl электрода сравнения. В случае электрокристаллизации кобальта была проведена оптимизация потенциала осаждения и состава электролита с использованием методов хроноамперометрии и РЭМ. Результаты исследований показали, что инвертированные опалы из кобальта, однородные по толщине формируются из электролита состава 0,2 М СоSO₄ + 0,3 М Н₃ВО₃ + 0,5 М Na₂SO₄ + 3,5 М С₂Н₅ОН при потенциале осаждения -0,8 В. Микрофотографии внешней поверхности металлических инвертированных опалов после растворения темплата приведены на рис. 4. Отчетливо видно, что удается достичь высокой степени заполнения пор матрицы. При этом металлический каркас копирует пустоты исходного коллоидного кристалла, точно передавая их форму (рис. 4 А). Следует отметить, что благодаря использованию синтетических опалов с малым количеством структурных дефектов в качестве матриц и оптимизированных условий электрохимического осаждения металла удалось получить образцы с рекордными размерами однородных областей, превышающих 2500 мкм² (рис. 4 Б).

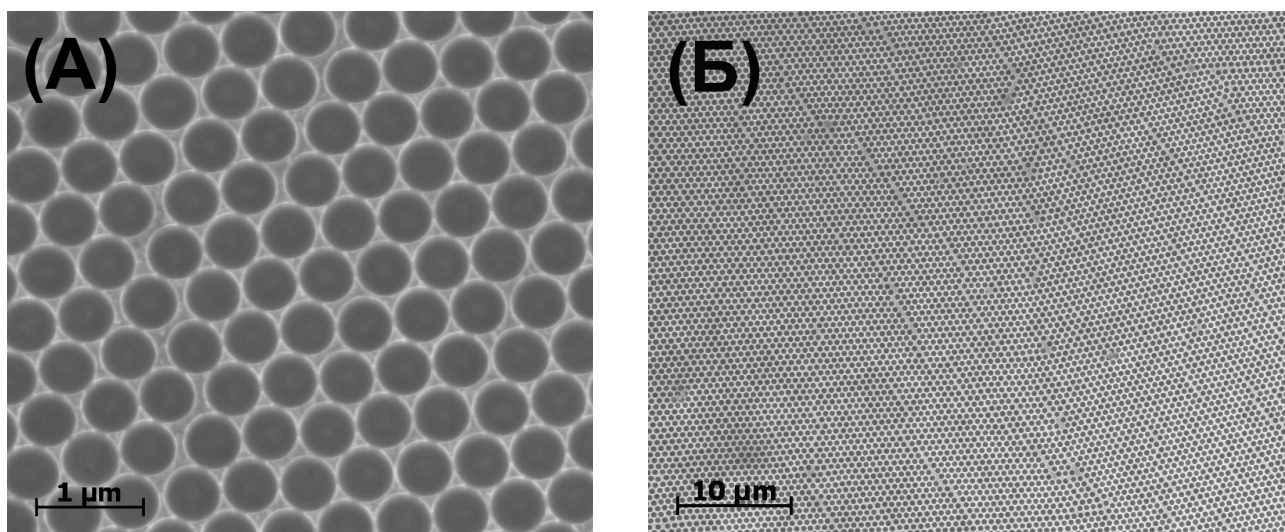


Рис. 4. Данные РЭМ для (А) Со и (Б) Ni инвертированных опалов.

Фазовый состав металлических инвертированных опалов подтверждается данными рентгенофазового анализа: Co кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 2,504(1) \text{ \AA}$ и $c = 4,070(1) \text{ \AA}$, а Ni – в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки $a = 3,523(1) \text{ \AA}$.

Рассмотрим процесс электрокристаллизации металла в пустотах коллоидного кристалла более подробно. На рис. 5 приведена типичная хроноамперограмма, полученная при электроосаждении никеля в пустоты полистирольной матрицы. Для сравнения черной пунктирной линией на графике показана плотность тока (j), наблюдаемая при электрокристаллизации никеля на гладкую подложку Au/Si . На зависимости $j(t)$ при осаждении металла в пустоты темплата можно выделить несколько стадий роста никеля (отмечены римскими цифрами на рис. 5). Процесс зародышеобразования (стадия I) чувствителен к количеству активных центров на подложке. Характерной особенностью данной стадии является максимум катодного тока, связанный с моментом начала перекрытия зон экранирования растущих зародышей.

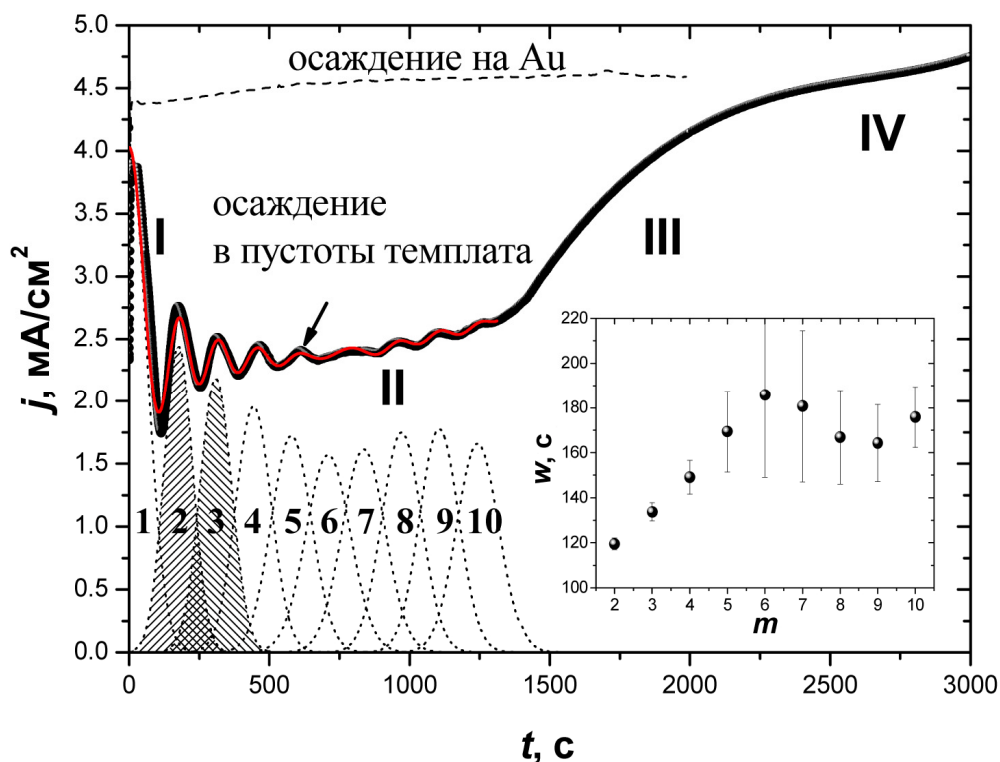


Рис. 5. Хроноамперограммы, зарегистрированные при электрокристаллизации никеля в пустоты коллоидного кристалла из полистирола ($D = 530 \text{ nm}$) (сплошная черная линия) и на гладкую Au/Si подложку (пунктирная линия). Сплошной красной линией показан результат описания экспериментальной кривой суммой функций Гаусса (точки). Цифрами I-IV обозначены стадии электрокристаллизации, а цифрами 1-10 – номера пиков. На вставке показана зависимость полуширины пика от его порядкового номера.

После зародышеобразования, никель начинает расти в пустотах коллоидного кристалла (стадия II). Данный этап характеризуется осциллирующим поведением плотности тока (см. рис. 5), связанным с изменением электрохимически доступной поверхности электрода с высотой осадка. Наименьшая площадь поверхности (плотность тока) соответствует моменту, когда фронт роста приближается к центрам плотноупакованных микросфер в определенном слое. Отметим, что наблюдение осцилляций плотности тока возможно лишь при одновременном выполнении двух

условий: (1) высокое качество коллоидного кристалла, (2) планарный фронт роста металла вдоль всей поверхности образца. Амплитуда осцилляций тока постепенно уменьшается, что согласуется с наблюдениями, проведенными ранее другими группами [7-9]. По-видимому, наличие дефектов в коллоидном кристалле (трещины, дефекты упаковки, дислокации и точечные дефекты) неизбежно приводит к непостоянству толщины металлической пленки, но и во вполне совершенной матрице фронт роста может размываться из-за статистического характера процесса зарождения и неплоского диффузионного фронта в используемом темплате [10]. Как один из факторов, ответственных за соблюдение условия (2), следует указать концентрацию первичных центров зарождения на подложке: при большем их числе вероятность равномерного зарождения оказывается выше.

На третьем этапе наблюдается резкое увеличение тока, что свидетельствует о начале роста металла на внешней поверхности коллоидного кристалла. Затем отдельные кристаллиты срастаются между собой и образуют сплошной слой никеля. Стационарный рост металла на поверхности образца характеризуется постоянной плотностью тока (стадия IV), значение которой близко к плотности тока при электроосаждении никеля на гладкой подложке.

Для количественного описания процесса роста металла внутри матрицы был проведен детальный анализ хроноамперограмм в области $t < 1500$ с путем описания суммой функций Гаусса (рис. 5). Каждому пику соответствовал свой набор параметров, таких как интегральная амплитуда A_m , положение пика t_m и ширина w_m (FWHM), где m – соответствующий номер пика. Следует отметить, что интегральная амплитуда для пиков с $m \geq 2$ была зафиксирована и обозначена A_2 , поскольку она соответствует заряду, требуемому для заполнения одного слоя структуры. На вставке к рис. 5 приведена зависимость ширины пика от его номера. Видно, что при увеличении номера максимума ширина увеличивается, что связано с размыванием фронта роста металла.

Экспериментально наблюдаемое среднее значение A_2 для 7 проанализированных образцов составляет 395 ± 58 мКл/см². Это значение близко к заряду ($A_2^{теор} = 329$ мКл/см²), требуемому для заполнения одного слоя пустот коллоидного кристалла, сформированного из микросфер с диаметром 530 нм. Наибольшее положительное отклонение от вышеуказанного расчетного значения было около 50 % и наблюдалось в единичном эксперименте. Более типичная разница составляла 10 – 30 %, а среднее отклонение для всех образцов было близко к 20 %. Экспериментально наблюдаемый избыточный электрический заряд связан с наличием трещин в структуре коллоидного кристалла.

Перекрытие соседних пиков в разложении $j(t)$ (см. рис. 5) означает, что в определенный момент времени металл растет как в m -м, так и в $(m+1)$ слое. Величина перекрытия пиков $\sigma_h = (A_m \cap A_{m+1})/A_2$ определяет, какая часть $(m+1)$ -го слоя уже сформирована в момент, когда m -й слой заполнен металлом по всей площади образца. Следовательно, данная величина характеризует дисперсию растущей пленки по толщине. Величины σ_h менее чувствительны к избыточному заряду, расходуемому на осаждение металла в трещинах, чем абсолютные значения заряда A_m . Перекрытие m и $(m+2)$ слоев также возможно (см. рис. 5), но с меньшей вероятностью.

Наименьшее значение степени перекрытия, которое было получено из анализа хроноамперограмм, составляет около 10 – 15 % и обеспечивает точность контроля толщины 0,1 – 0,15 слоя на площади ~ 1 см². Для менее удачных образцов это

значение составляло 25 – 30 % в случае перекрытия первого и второго слоев. Для всех образцов, наблюдается общая тенденция плавного увеличения степени перекрытия до предельного значения $\sim 35 - 40\%$ для 5-го – 6-го и всех последующих слоев. Очевидно, что когда более трети заряда тратится на одновременный рост двух (или нескольких) слоев, уже нельзя говорить о прецизионном контроле толщины образца. Поэтому точный контроль возможен лишь при получении инвертированных опалов толщиной до 2 слоев.

Еще одним инструментом для мониторинга процесса электрохимического осаждения металлов в пустотах коллоидных кристаллов может служить оптическая спектроскопия отражения. В рамках настоящей работы были проведены эксперименты по *in situ* измерению интенсивности отражения от образца в процессе электрохимического заполнения пустот коллоидного кристалла металлом.

Интенсивность отражения, нормированная на интенсивность отражения от электроосажденной сплошной никелевой пленки на гладкую подложку, как функция энергии фотонов и времени осаждения для угла падения света $\theta = 9,9^\circ$ (в растворе электролита) и азимутального угла $\psi = 0^\circ$ представлена на рис. 6. Здесь и далее ψ – угол между плоскостью падения света и одним из векторов обратной решетки \mathbf{G}_1 или \mathbf{G}_2 (см. рис. 6, справа).

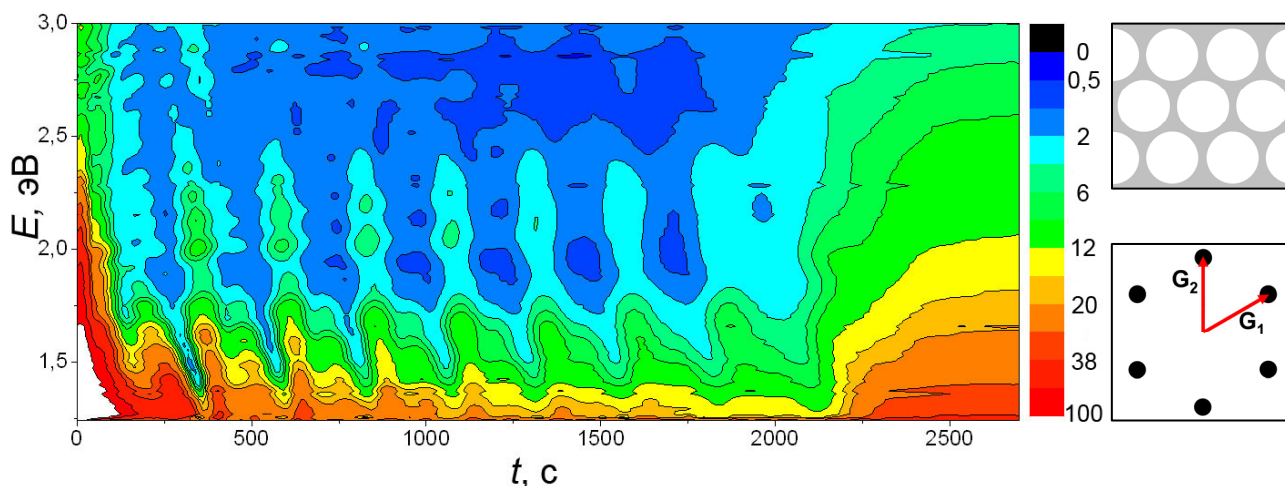


Рис. 6. Изменение спектра отражения металлической наноструктурированной поверхности в процессе электрохимического осаждения никеля в пустоты коллоидного кристалла. Цветом показана нормированная интенсивность отражения: черный цвет отвечает минимальным значениям, а красный – максимальным. Угол падения света на образец $\theta = 9,9^\circ$ (в растворе электролита), азимутальный угол $\psi = 0^\circ$. Справа показано схематичное изображение инвертированного опала малой толщины (сверху) и соответствующая ему дифракционная картина (снизу) с векторами обратной решетки \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 .

По сравнению с гладкой металлической поверхностью спектры отражения никелевой пленки со структурой инвертированного опала содержат ряд спектральных особенностей, связанных со специфическим рельефом внешней поверхности. В процессе электрокристаллизации металла позиции и интенсивности этих особенностей претерпевают значительные изменения в интервале длин волн 413 – 1000 нм (соответствует интервалу энергий фотона 3 – 1,24 эВ). Более того, сдвиг рассматриваемых особенностей носит осциллирующий характер, с периодом равным периоду осцилляций плотности тока на хроноамперограммах (см. рис. 7). Таким образом, изменение вида спектра отражения связано с изменением морфологии отражающей поверхности в процессе электрокристаллизации.

На временной зависимости нормированной интенсивности отражения $R(t)$ отчетливо наблюдается восемь характеристических особенностей (рис. 6, 7 А), что в точности совпадает с количеством слоев инвертированного опала (рис. 7 Б). Экстремумы на кривой $R(t)$ (рис. 7 А) выражены более явно, чем осцилляции плотности тока, что связано как с меньшей областью образца, с которой получен сигнал, так и с отсутствием вклада краевых эффектов, неизбежно влияющих на вид хроноамперограмм. Таким образом, хроноамперометрия и спектроскопия отражения являются отличными инструментами для *in situ* мониторинга процесса заполнения темплата металлом. Следует отметить, что при других режимах электроосаждения металлов или сплавов в пустоты коллоидных кристаллов (гальваностатическом, потенциодинамическом) спектроскопия отражения остается единственным способом точного контроля толщины образцов.

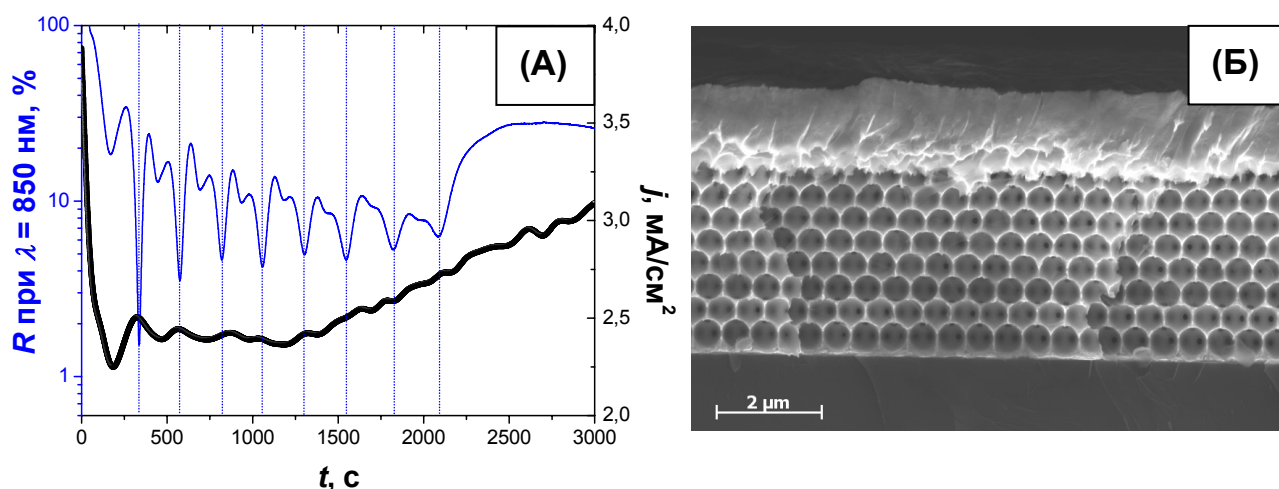


Рис. 7. (А) Сопоставление хроноамперограммы, зарегистрированной при электрохимическом осаждении никеля в пустоты коллоидного кристалла (черная линия) и временной зависимости нормированной интенсивности отражения образца при длине волны 850 нм (синяя линия). (Б) РЭМ изображение поперечного скола никелевого инвертированного опала на Au/Si подложке. Полистирольные микросферы были селективно растворены в толуоле.

В дальнейшем образцы, полученные при оптимизированных условиях, были использованы для детального изучения магнитных, оптических и магнитооптических свойств металлических инвертированных опалов.

По данным SQUID магнитометрии для всех образцов Ni и Co инвертированных опалов наблюдается нелинейная зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля и магнитный гистерезис. Кроме того, была обнаружена немонотонная зависимость коэрцитивной силы от угла приложения магнитного поля относительно нормали к плоскости пленки: она увеличивается до некоторого угла θ_C (15–20°), а затем уменьшается. Данное явление можно интерпретировать как смену механизма перемагничивания. Коэрцитивная сила никелевых и кобальтовых образцов лежит в диапазонах 80 – 260 Э и 140 – 490 Э, соответственно.

Поскольку на оптические свойства металлических инвертированных опалов основное влияние оказывает морфология внешней поверхности, то изучение их оптических свойств целесообразно проводить на образцах, полученных путем заполнения пустот в коллоидном кристалле на толщину не более одного слоя плотноупакованных микросфер. Как было показано ранее на основании данных

хроноамперометрии, при малой толщине образцов удастся наиболее точно контролировать морфологию внешней поверхности.

Для изучения оптических и магнитооптических свойств металлических инвертированных опалов в работе были получены образцы (см. рис. 8) с нормированной толщиной $\bar{h} = 0,1; 0,6; 0,9$ ($\bar{h} = h/D$, где h – толщина образца, а D – диаметр микросфер в матрице коллоидного кристалла). Необходимо отметить, что многие исследователи склоняются к объяснению оптических свойств периодических металлических структур через рассмотрение плазмон-поляритонов [11], являющихся результатом взаимодействия света и плазмонов, возбуждаемых в металле. При определенных условиях на поверхности металлических инвертированных опалов под действием света возможно возбуждение различных типов плазмон-поляритонов: делокализованных (брэгговских) и локализованных (Ми) плазмонов.

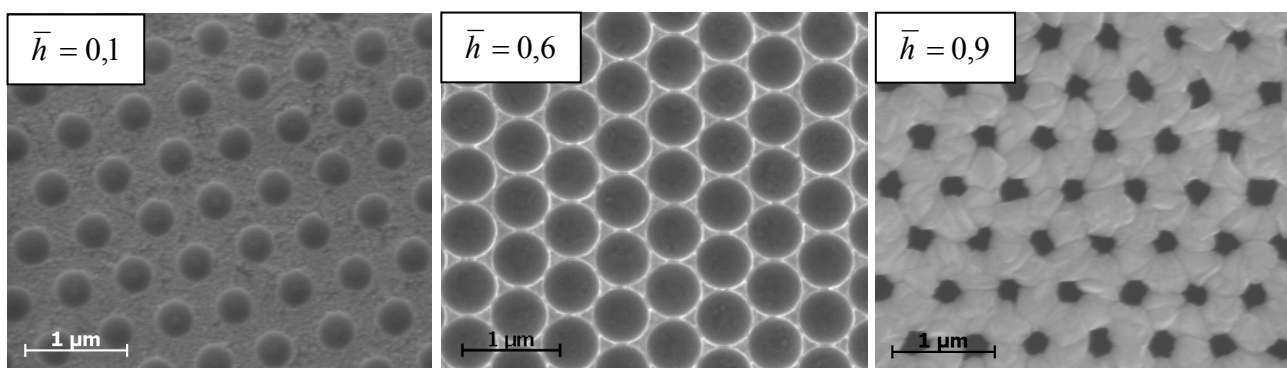


Рис. 8. РЭМ внешней поверхности никелевых инвертированных опалов с различной нормированной толщиной \bar{h} .

Измерение эффекта Керра проводили в экваториальной геометрии в переменном насыщающем магнитном поле напряженностью $H = 600$ Э на области образца ~ 7 мм². Величину экваториального магнитооптического эффекта Керра определяли как относительное изменение коэффициента отражения при намагничивании: $\Delta R/R = (R_m - R_{-m})/2R_0$, где R_m, R_{-m} – коэффициенты отражения среды с противоположными направлениями намагниченности в состоянии насыщения и R_0 – коэффициент отражения в условиях остаточной намагниченности (отсутствие внешнего магнитного поля).

Следует отметить, что в спектрах отражения никелевого инвертированного опала с $\bar{h} = 0,1$ не наблюдалось особенностей, связанных с возбуждением поверхностных плазмонов, а магнитооптические измерения практически совпадали с таковыми для сплошной никелевой пленки.

На спектрах отражения Ni инвертированного опала с $\bar{h} = 0,6$ в р-поляризованном свете можно отметить наличие минимума интенсивности отражения при $\lambda \sim 1000$ нм (рис. 9). Появление этого минимума связано с возбуждением смешанного типа брэгговских и Ми плазмонов. Минимум отражения возникает в связи с тем, что часть падающего излучения расходуется на возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов, что соответственно, приводит к уменьшению интенсивности отраженного света. Отчетливо видно усиление магнитооптического эффекта Керра в 2–3 раза по сравнению со сплошной никелевой пленкой вблизи спектральной области возбуждения поверхностных плазмонов (рис. 9). Усиление эффекта Керра происходит из-за изменения условий возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов при приложении магнитного поля.

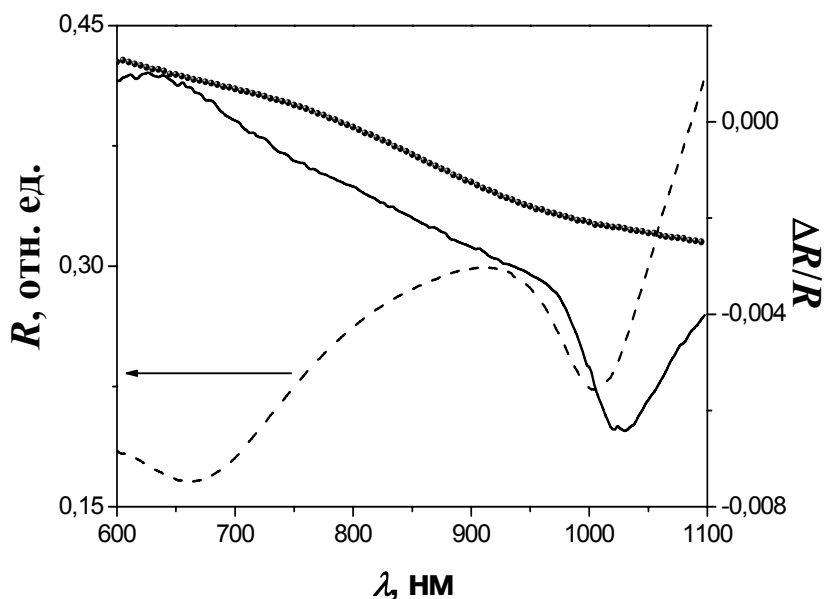


Рис. 9. Данные оптических (пунктирная линия) и магнитооптических (сплошная линия) измерений при угле падения $\theta = 60^\circ$ и азимутальном угле $\psi = 0^\circ$ для никелевого инвертированного опала с $\bar{h} = 0,6$. Данные магнитооптических измерений с гладкой никелевой пленки показаны точками.

На спектрах отражения образца с $\bar{h} = 0,9$ при сходных условиях съемки наблюдается интенсивный минимум отражения на $\lambda = 850$ нм, соответствующий возбуждению Ми плазмонов. Однако при той же длине волны усиления магнитооптического эффекта Керра практически не наблюдалось. Это можно объяснить слабой зависимостью закона дисперсии локализованных плазмонов от магнитного поля.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что усиление магнитооптического эффекта Керра по сравнению с гладкой металлической пленкой наблюдалось для инвертированных опалов, на поверхности которых происходит эффективное возбуждение смешанных (брэгговских и Ми) плазмонов. Отсутствие возбуждения поверхностных плазмонов или возбуждение только Ми плазмонов не приводило к значительному усилению эффекта Керра.

Инвертированные опалы на основе органических полупроводников

Метод темплатного электрохимического осаждения может быть применен и для получения инвертированных опалов на основе органических полупроводников, в частности, допированного полипиррола. Такие структуры привлекают внимание многих ученых благодаря возможности контролируемого изменения их проводимости и положения фотонной запрещенной зоны при помощи обратимой реакции допирования-дедопирования.

Следует отметить, что электрохимическое осаждение полипиррола, в отличие от электрокристаллизации металлов, является анодным процессом. Анодное окисление мономера приводит к росту полимерной цепи и ее осаждению на поверхности электрода. Электрополимеризацию осуществляли в потенциостатическом режиме из электролита состава 0,1 М пиррол, 0,1 М бутансульфонат натрия ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$) в интервале потенциалов осаждения 0,65 – 1 В. Бутансульфонат натрия выступал как допирующий агент. Следует отметить, что в отличие от электрокристаллизации металлов в пустоты коллоидных кристаллов, в случае осаждения полипиррола хроноамперограммы не характеризовались

осциллирующим поведением. По-видимому, это связано с неплотной морфологией осадка, наблюдаемой для всех используемых потенциалов осаждения, приводящей к сильному размытию особенностей, которые проявляются в случае планарного фронта роста.

По данным РЭМ инвертированные опалы, полученные на ИТО при различных потенциалах, имели существенный недостаток, состоящий в плохой адгезии пленки к подложке, что приводило к ее отслаиванию от основы. Следует отметить, что в случае осаждения полипиррола на Au/Si, отслаивания пленки инвертированного опала от проводящей подложки не наблюдалось. Микрофотографии внешней поверхности инвертированного опала на основе полипиррола на подложке Au/Si приведены на рис. 10. Отчетливо видно, что полипиррол практически полностью повторяет форму пустот матрицы коллоидного кристалла. Небольшое отклонение формы пор от сферической связано с размягчением полипиррола в органическом растворителе (тетрагидрофуран), используемом для удаления полистирольного темплата.

Особенностью структуры инвертированных опалов на основе полипиррола является наличие полостей в полимерных перешейках (отмечены стрелками на рис. 10 Б). Такие поры образуются из-за преимущественного осаждения полипиррола вокруг полистирольных микросфер, что связано с электростатическим притяжением между сульфо-группами полистирольных частиц и олигомерными или полимерными катионами, образующимися в процессе полимеризации. Средний размер полостей практически не зависит от потенциала осаждения и природы подложки и составляет 65 ± 15 нм при использовании темплата, состоящего из частиц со средним диаметром 550 нм.

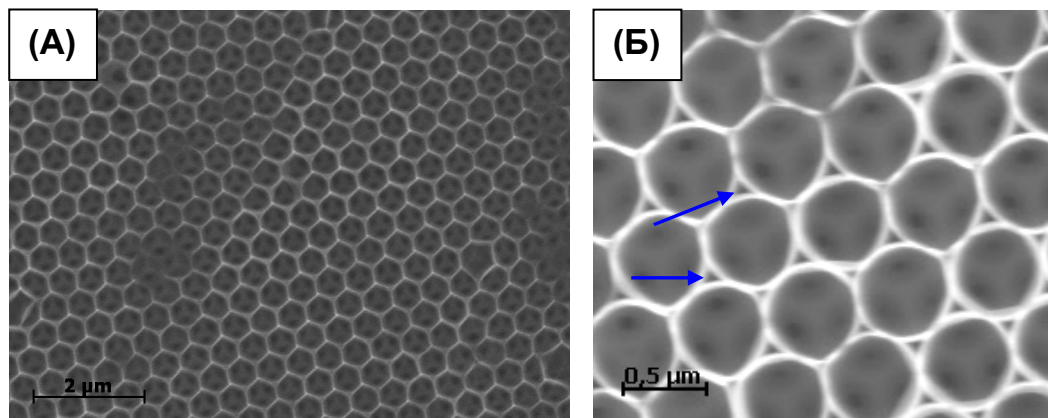


Рис. 10. РЭМ изображения внешней поверхности инвертированных опалов на основе полипиррола, полученных на подложке Au/Si при $E_d = 0,7$ В, после удаления полистирольного темплата (А, Б). Поры в полимерных перешейках показаны стрелками (Б).

В работе была показана возможность применения инвертированных опалов из полипиррола в качестве матриц для получения прямых опалов (на примере никеля) методом электрохимического осаждения. Реализация такого подхода становится возможной благодаря свойству полипиррола изменять свою проводимость при циклировании в некотором диапазоне потенциалов. Для перевода инвертированного опала из полипиррола в непроводящее состояние проводили циклирование в 0,1 М растворе бутансульфоната натрия в диапазоне потенциалов (-1,2; 0,6) В. После этого полученные образцы уже можно использовать в качестве матрицы для электрохимического осаждения. Заполнение пустот темплата проводили из

электролита $0,6 \text{ M NiSO}_4 + 0,1 \text{ M NiCl}_2 + 0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 3,5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при потенциале $-0,9 \text{ В}$. Хроноамперограмма, зарегистрированная при электрохимическом осаждении никеля в пустоты матрицы из полипиррола показана на рис. 11.

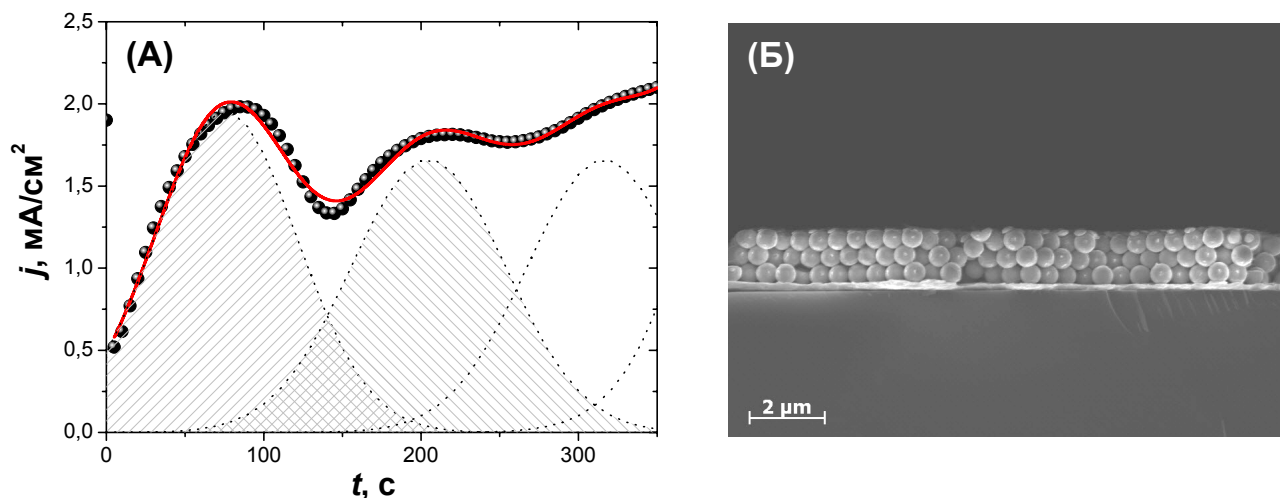


Рис. 11. (А) Хроноамперограмма, зарегистрированная при электрокристаллизации никеля в пустотах инвертированного опала из полипиррола (кружки). Сплошной красной линией показан результат описания экспериментальной кривой суммой функций Гаусса (пунктирные линии). (Б) РЭМ изображение поперечного скола прямого опала из никеля, полученного методом двойного темплатного электроосаждения.

Следует отметить, что, несмотря на многоступенчатую процедуру двойного инвертирования, на зависимости $j(t)$, так же, как и при осаждении никеля в пустоты коллоидных кристаллов наблюдаются осцилляции плотности тока, что свидетельствует о высоком качестве используемого темплата и планарном фронте роста металла. Полученная зависимость плотности тока от времени была описана суммой функций Гаусса (рис. 11 А) аналогично ранее рассмотренному анализу при получении никелевых инвертированных опалов.

Степени перекрытия, рассчитанные из описания, примерно на 5–7 % превышают аналогичные значения, полученные при электрокристаллизации никеля в пустотах коллоидных кристаллов. Данное различие можно объяснить постепенным увеличением несовершенства матрицы при каждом последующем инвертировании. РЭМ изображение поперечного скола прямого опала из никеля приведено на рис. 11 Б. Необходимо отметить, что количество слоев прямого опала совпадает с количеством максимумов на хроноамперограмме. Таким образом, использование инвертированных опалов на основе полипиррола в качестве матрицы при электроосаждении позволяет получать прямые опалы из широкого круга веществ. При этом контроль толщины образца может быть осуществлен, используя осциллирующий характер хроноамперограмм.

Инвертированные опалы на основе неорганических полупроводников

В последнее время активно развиваются методы темплатного электрохимического осаждения неорганических полупроводников. В настоящей работе продемонстрирована возможность получения инвертированных опалов на основе Ge и CdSe с использованием электрохимического подхода.

Инвертированные опалы на основе германия

Электрохимическое осаждение германия проводили из электролитов, содержащих GeCl_4 и ионную жидкость $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (1-этил-3-метилимидазолий бис

(трифторметилсульфонил) имид) или пропиленгликоль в качестве растворителей. Осаждение Ge из электролита, содержащего в качестве растворителя ионную жидкость, проводили при постоянном потенциале -2 В относительно Ag электрода сравнения, выбранном на основании данных циклической вольтамперометрии. Было установлено, что формирование инвертированного опала на основе германия толщиной менее 1 слоя с упорядоченной структурой на большой площади (~ 1 см²) происходит при электрохимическом осаждении из электролита состава $0,1$ М GeCl₄ в [Emim] [Tf₂N]. Однако Ge инвертированные опалы большей толщины, полученные данным способом, обладали неоднородной структурой, что может быть связано с высокой вязкостью используемой ионной жидкости (30 сПз). В связи с чем, для улучшения качества структуры получаемых образцов было предложено использовать пропиленгликоль в качестве растворителя.

Электрохимическое осаждение германия проводили из раствора $0,6$ М GeCl₄ в пропиленгликоле при температуре 60 °С, перемешивая электролит потоком аргона. Следует отметить, что вязкость пропиленгликоля при 60 °С ($8,4$ сПз) значительно ниже вязкости ранее рассмотренной ионной жидкости при комнатной температуре. В качестве рабочего электрода выступала пленка коллоидного кристалла на подложке Au/Si, а вспомогательным электродом служил графитовый стержень. Перед формированием инвертированных опалов были проведены эксперименты по получению Ge пленок на гладких подложках. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока в диапазоне 5 – 200 мА/см². При этом было экспериментально установлено, что оптимальным значением плотности тока является 80 мА/см², при которой формируется плотная пленка германия с металлическим блеском. По данным РСМА осадок на 95 масс. % состоит из германия и на 5 масс. % из углерода.

Далее проводили гальваностатическое электрохимическое осаждение германия при выбранных условиях в пустоты коллоидных кристаллов на подложке Au/Si. На рис. 12 приведена микрофотография внешней поверхности полученного образца.

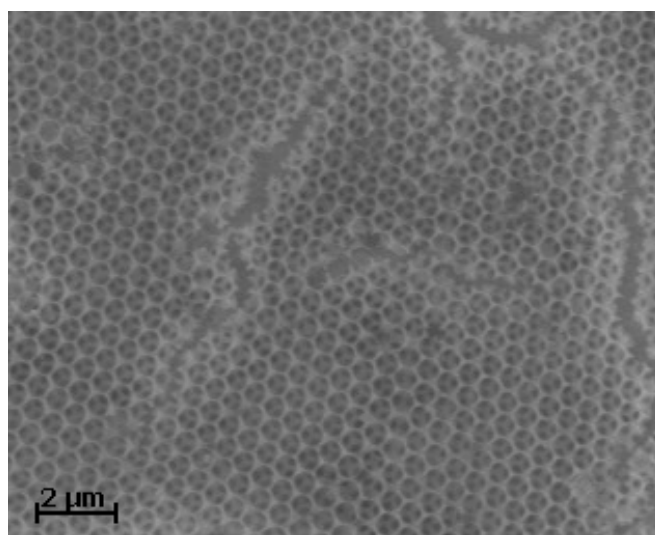


Рис. 12. РЭМ изображения внешней поверхности инвертированного опала на основе германия, полученного из электролита $0,6$ М GeCl₄ в пропиленгликоле при плотности тока 80 мА/см².

Отчетливо видно, что германий повторяет структуру пустот коллоидного кристалла. Однако максимальная площадь однородных участков инвертированного опала, получаемого методом гальваностатического осаждения из электролита с

использованием в качестве растворителя пропиленгликоля, составляла порядка квадратного миллиметра, несмотря на то, что площадь коллоидного кристалла, используемого в качестве матрицы для его формирования, была в ~10 раз больше. Это связано с высокими плотностями тока, требуемыми для осаждения германия, при которых на катоде также происходит побочный процесс разложения пропиленгликоля с интенсивным выделением газа, разрушающим полистирольную матрицу и частично полупроводниковый каркас, сформированный в ее пустотах.

В заключение хочется отметить, что для формирования высокоупорядоченных инвертированных опалов на основе германия толщиной порядка нескольких десятков слоев на большой площади (~ 1 см²) методом электрохимического осаждения необходимо ускорить транспорт ионов к поверхности электрода, что можно достичь, например, путем понижения вязкости используемого электролита, а также преодолеть проблему отслаивания матрицы путем повышения ее механической прочности и адгезии к подложке.

Инвертированные опалы на основе CdSe

Для формирования инвертированных опалов на основе селенида кадмия методом электрохимического осаждения в данной работе было использовано два режима: потенциодинамический и гальваностатический.

Преимуществом потенциодинамического электрохимического осаждения является возможность точно контролировать стехиометрический состав пленок CdSe. Для его проведения использовали электролит состава 0,7 мМ SeO₂, 0,25 М H₂SO₄, 0,3 М CdSO₄, 3,5 М C₂H₅ОН. Следует отметить, как и в случае электрокристаллизации металлов, добавление значительного количества спирта в электролит при осаждении CdSe в пустоты коллоидных кристаллов необходимо для улучшения смачиваемости матрицы раствором. В процессе синтеза потенциал циклически изменяли от -800 до -400 мВ, а скорость развертки потенциала варьировали от 25 до 100 мВ/с для определения ее оптимальных значений (см. рис. 13 А). В качестве рабочего электрода использовали коллоидные кристаллы на подложках из ИТО. При использовании потенциодинамического режима вследствие периодического изменения потенциала происходит чередование процессов осаждения/растворения, что приводит к отслаиванию полистирольного темплата и росту сплошной пленки селенида кадмия на подложке.

Гальваностатическое электроосаждение проводили при плотности тока 3 мА/см² из электролита состава 0,3 М CdSO₄, 3 мМ SeO₂, при температуре 60 °С и постоянном перемешивании. Типичный график зависимости потенциала рабочего электрода от времени приведен на рисунке 13 Б. Видно, что потенциал электрода достаточно быстро выходит на стационарное значение. Малое изменение потенциала в процессе электроосаждения селенида кадмия косвенно свидетельствует о кристаллизации осадка постоянного состава.

Из данных РЭМ можно сделать вывод, что полученный образец характеризуется упорядоченной структурой (рис. 14 А), а степень заполнения пор матрицы близка к 100 %. CdSe каркас состоит из зерен псевдосферической формы со средним диаметром 8 ± 2 нм (см. рис. 14 Б) и точно повторяет форму пустот коллоидного кристалла. По данным РСМА соотношение кадмия к селену при используемых условиях электроосаждения составляет ~ 1 : 1.

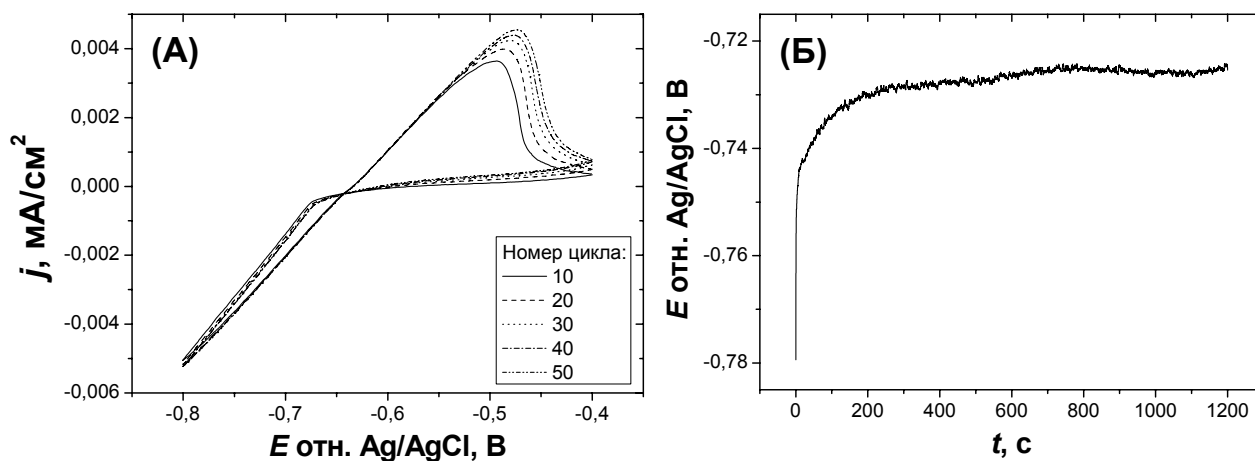


Рис. 13. (А) Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная при электрохимическом осаждении селенида кадмия в пустоты коллоидного кристалла на подложке ИТО, при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. (Б) Зависимость потенциала электрода от времени в процессе электрохимического получения инвертированных опалов на основе селенида кадмия в гальваностатическом режиме.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что инвертированный опал, в основном, состоит из кубического селенида кадмия (структурный тип – сфалерит) с небольшой долей гексагональной фазы CdSe. Размер ОКР, рассчитанный по формуле Шеррера, составил около 10 нм. Следует отметить, что полученное значение сопоставимо со средним размером зерен CdSe, наблюдаемых с помощью РЭМ.

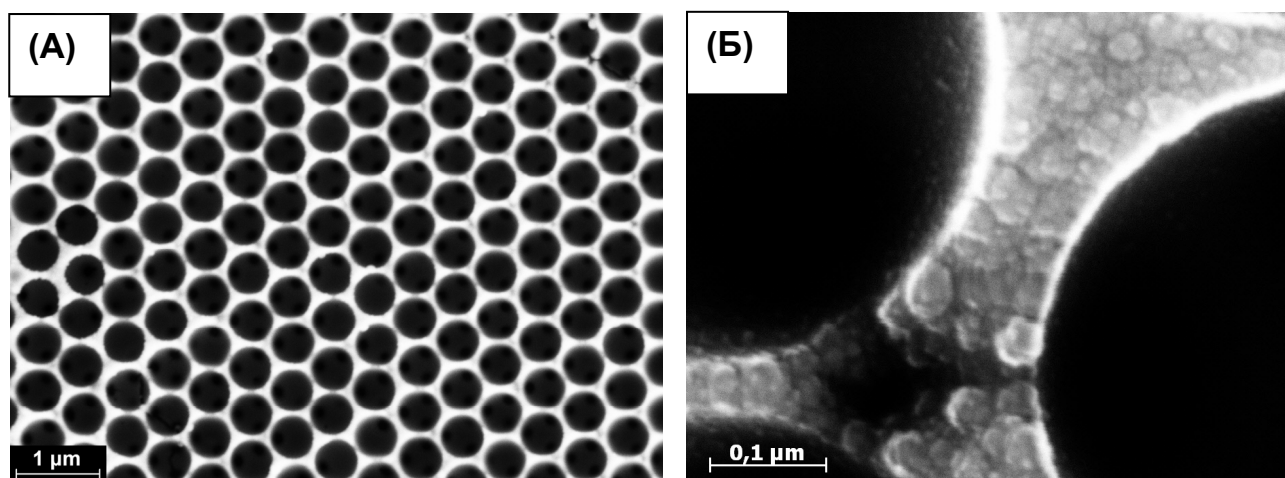


Рис. 14. РЭМ изображения внешней поверхности инвертированного опала на основе CdSe, полученного методом гальваностатического электроосаждения.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что переменное электрическое поле, приложенное в плоскости подложки при вертикальном осаждении коллоидных кристаллов из водной суспензии полистирольных микросфер, способствует уменьшению количества дефектов упаковки, увеличению размера упорядоченных областей до 7,9 мкм и уменьшению мозаичности до $7,3^\circ$. При этом совершенство структуры синтетических опалов отражается на их оптических свойствах: коэффициент отражения в области стоп-зоны (111) достигает 44 % на площади образца $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

2. Разработан метод *in situ* мониторинга процесса заполнения пустот коллоидных кристаллов осаждаемым веществом при помощи оптической спектроскопии отражения и хроноамперограмм, характеризующихся осциллирующим изменением плотности тока. Экспериментально показано, что предложенные подходы могут быть использованы для точного (до 0,1 – 0,15 слоя) контроля толщины металлических инвертированных опалов на площади $\sim 1 \text{ см}^2$.

3. Установлено, что коэрцитивная сила металлических инвертированных опалов немонотонно зависит от угла приложения магнитного поля относительно нормали к плоскости образца (θ). Для инвертированных опалов из никеля и кобальта в зависимости от θ она лежит в диапазоне 80 – 260 Э и 140 – 490 Э, соответственно.

4. Показано, что оптические свойства никелевых инвертированных опалов определяются лишь 1–2 верхними слоями и хорошо описываются моделью возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов.

5. Установлено, что наибольшее усиление магнитооптического эффекта Керра (в 2–3 раза) по сравнению с гладкой металлической пленкой наблюдается для никелевых инвертированных опалов с толщиной 0,6 диаметра микросфер, на поверхности которых происходит эффективное возбуждение смешанных (брэгговских и Ми) плазмонов.

6. На примере никелевых прямых опалов продемонстрирована возможность использования инвертированных структур на основе полипиррола в качестве матриц для электрохимического осаждения. Контроль толщины прямых опалов, формируемых методом двойного темплатного электроосаждения, может быть осуществлен, используя осциллирующий характер хроноамперограмм.

7. Продемонстрировано, что Ge инвертированные опалы с упорядоченной структурой на площади $\sim 1 \text{ мм}^2$ могут быть получены при электрохимическом осаждении германия из электролита состава 7 об. % GeCl_4 в пропиленгликоле при плотности тока 80 мА/см^2 .

8. Показано, что инвертированные опалы на основе CdSe, характеризующиеся упорядоченной структурой на большой ($\sim 1 \text{ см}^2$) площади, могут быть синтезированы методом гальваностатического электрохимического осаждения при плотности тока 3 мА/см^2 из электролита состава 0,3 М CdSO_4 , 3 мМ SeO_2 с предварительной стадией выдерживания полистирольного темплата в этиловом спирте.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton University Press, 2nd ed., 2008.
2. Yablonoitch E. *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. // Physical Review Letters, 1987, v. 58 (20), pp. 2059–2062.

3. John S. *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices.* // *Physical Review Letters*, 1987, v. 58 (23), pp. 2486–2489.
4. Blanco A., Chomski E., Grabtchak S., Ibisate M., John S., Leonard S.W., Lopez C., Meseguer F., Miguez H., Mondia J.P., Ozin G.A., Toader O., van Driel H.M. *Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres.* // *Nature*, 2000, v. 405 (6785), pp. 437–440.
5. Loose W., Ackerson B.J. *Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures.* // *The Journal of Chemical Physics*, 1994, v. 101 (9), pp. 7211–7220.
6. Rybin M.V., Samusev K.B., Limonov M.F. *High Miller-index photonic bands in synthetic opals.* // *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2007. v. 5 (2-3), pp. 119-124.
7. Sumida T., Wada Y., Kitamura T., Yanagida S. *Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel.* // *Langmuir*, 2002, v. 18 (10), pp. 3886–3894.
8. Szamocki R., Reculosa S., Ravaine S., Bartlett P.N., Kuhn A., Hempelmann R. *Tailored mesostructuring and biofunctionalization of gold for increased electroactivity.* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, v. 45 (8), pp. 1317–1321.
9. Hao Y., Zhu F.Q., Chien C.L., Searson P.C. *Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures.* // *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, v. 154 (2), pp. D65–D69.
10. Newton M.R., Morey K.A., Zhang Y., Snow R.J., Diwekar M., Shi J., White H.S. *Anisotropic Diffusion in Face-Centered Cubic Opals.* // *Nano Letters*, 2004, v. 4 (5), pp. 875–880.
11. Kelf T.A., Sugawara Y., Cole R.M., Baumberg J.J., Abdelsalam M.E., Cintra S., Mahajan S., Russell A.E., Bartlett P.N. *Localized and delocalized plasmons in metallic nanovoids.* // *Physical Review B*, 2006, v. 74 (24), 245415.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Eliseev A.A., **Sapoletova N.A.**, Snigireva I., Snigirev A., Napolskii K.S. *Electrochemical X-ray Photolithography.* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, v. 51 (46), pp. 11602-11605.
2. Grunin A.A., **Sapoletova N.A.**, Napolskii K.S., Eliseev A.A., Fedyanin A.A. *Magnetoplasmonic nanostructures based on nickel inverse opal slabs.* // *Journal of Applied Physics*, 2012, v. 111, 07A948.
3. Grigoryeva N.A., Mistonov A.A., Napolskii K.S., **Sapoletova N.A.**, Eliseev A.A., Bouwman W., Byelov D.V., Petukhov A.V., Chernyshov D.Yu., Eckerlebe H., Vasilieva A.V., Grigoriev S.V. *Magnetic topology of Co-based inverse opal-like structures.* // *Physical Review B*, 2011, v. 84, 064405.
4. **Саполетова Н.А.**, Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Колесник И.В., Петухов Д.И., Кушнир С.Е., Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Белов Д.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля.* // *Физика твердого тела*, 2011, т. 53 (6), с. 1064–1068.
5. **Sapoletova N.**, Makarevich T., Napolskii K., Mishina E., Eliseev A., van Etteger A., Rasing T., Tsirlina G. *Key geometric parameters of metallic inverse opals and the controllability of electrodeposition technique.* // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, v. 12 (47), pp. 15414–15422.

6. 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. 2346–2353.

7. Vasilieva A.V., Grigoryeva N.A., Mistonov A.A., **Sapoletova N.A.**, Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Petukhov A.V., Byelov D., Chernyshov D., Okorokov A.I., Bouwman W.G., Grigoriev S.V. *Study of inverse Ni-based photonic crystal using the microradian X-ray diffraction*. // *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, v. 247, 012029.

8. Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Напольский К.С., **Саполетова Н.А.**, Петухов А.В., Белов Д.В., Елисеев А.А., Чернышов Д.Ю., Окорокров А.И. *Анализ дефектности опалоподобных фотонных кристаллов, синтезированных на проводящих подложках*. // *Физика твердого тела*, 2010, т. 52 (5), с. 1017–1020.

9. Hilhorst J., Abramova V.V., Sinitskii A., **Sapoletova N.A.**, Napolskii K.S., Eliseev A.A., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Vasilieva A.V., Bouwman W.G., Kvashnina K., Snigirev A., Grigoriev S.V., Petukhov A.V. *Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres*. // *Langmuir*, 2009, v. 25 (17), pp. 10408–10412.

10. Елисеев А.А., Горожанкин Д.Ф., Напольский К.С., Петухов А.В., **Саполетова Н.А.**, Васильева А.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Белов Д.В., Бауман В.Г., Квашнина К.О., Чернышев Д.Ю., Босак А.А., Григорьев С.В. *Определение реальной структуры искусственных и природных опалов на основе трехмерных реконструкций обратного пространства*. // *Письма в ЖЭТФ*, 2009, т. 90 (4), с. 297–303.

11. Napolskii K., **Sapoletova N.**, Eliseev A., Tsirlina G., Rubacheva A., Gan'shina E., Kuznetsov M., Ivanov M., Valdner V., Mishina E., van Etteger A., Rasing Th. *Magnetophotonic properties of inverse magnetic metal opals*. // *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2009, v. 321 (7), pp. 833–835.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: д.х.н., проф., академик РАН **Ю.Д. Третьякову**, д.х.н., чл.-корр. РАН **А.В. Лукашину** и к.х.н. **К.С. Напольскому**. Автор признателен коллективу лаборатории неорганического материаловедения и лично к.х.н. **Андрею А. Елисееву** за постоянную помощь в работе. Автор благодарит к.х.н. **С.Г. Дорофеева** за помощь при нанесении золотых покрытий, д.х.н., проф. **Г.А. Цирлину** за плодотворное обсуждение результатов электрохимических экспериментов, **А.А. Грунина** и д.ф.-м.н. **А.А. Федянина** за исследование оптических и магнитооптических свойств никелевых инвертированных опалов и помощь при интерпретации полученных результатов, к.ф.-м.н. **Н.А. Григорьеву**, **А.А. Мистонова**, д.ф.-м.н. **С.В. Григорьева**, **А.В. Чумакову**, к.ф.-м.н. **А.В. Петухова**, к.ф.-м.н. **Д.В. Белова**, **Д.Ф. Горожанкина** и **W.G. Bouwman** за помощь при проведении экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения и плодотворное обсуждение полученных результатов, **А.А. Мистонова** за исследование магнитных свойств металлических инвертированных опалов, д.ф.-м.н. **Е.Д. Мишину** и к.ф.-м.н. **Н.Э. Шерстюк** за исследование оптических свойств никелевых инвертированных опалов, д.х.н. **В.К. Иванова** за исследование CdSe инвертированных опалов методами РЭМ и РСМА, **Т.В. Филиппову** за проведение РФА образцов, **В.А. Лебедева** за исследование подложек Au/Si и ITO методом атомно-силовой микроскопии, а также студентов факультета наук о материалах **Н.А. Мартынову**, **К.С. Гордееву**, **В.Т. Чумакову**, **Н.С. Куратову**, **И.В. Рослякова** и **Артема А. Елисеева** за помощь при синтезе и/или исследовании ряда образцов. Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку.