

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРОВАНІХ МАТЕРІАЛІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

В статті розглянуті питання хімічної технології одержання структурованих матеріалів технічного призначення. Методами електронної мікроскопії та комп'ютерного моделювання досліджено зв'язок технології синтезу частинок з дефектністю структурованих матеріалів. Встановлено, що підвищення концентрації монодисперсних частинок та зменшення їх розмірів призводить до зниження дефектності упаковки. Методами комп'ютерного моделювання оцінена ймовірність отримання заданого значення дефектності структурованого матеріалу та діапазон відхилення цієї величини, який, для розглянутих вихідних умов, не перевищує 12%. Визначені закономірності для прогнозування властивостей структур сформованих із полідисперсних частинок з різним законом розподілу. Встановлено, що мінімальну дефектність структурованого матеріалу можливо отримати при нормальному або рівномірному законах розподілу частинок за розмірами та малих значеннях дисперсії. Показано, що без попередньої постановки мети одержання сировини з певним розподілом частинок і застосування спеціальних заходів для цього у всіх випадках реалізується нормальний закон розподілу.

**Ключові слова:** самозбірка частинок, закон розподілу, комп'ютерне моделювання, дефектність, структура.

### Вступ

Ідеальним матеріалом для отримання бездефектних фотонно-кристалічних структур є сферичні монодисперсні частинки. Зважаючи на те, що їх отримання пов'язане зі значними труднощами, актуальним є пошук шляхів мінімізації дефектності структурованих матеріалів при використанні полідисперсних частинок та пошук оптимальних методів формування структурованих матеріалів. До арсеналу таких методів належать: седиментація монодисперсних колоїдних частинок, літографія, електрохімічне осадження, голографія, одержання нанокомпозитних структур та інші.

Найбільш розповсюдженим напрямом одержання фотонно-кристалічних структур є метод самозбирання. Забезпечення, певних розмірів фотонного кристалу, низької дефектності, достатньої механічної міцності є проблемами, що вирішуються цим методом. Отримання фотонних кристалів осадженням колоїдних частинок можливе під дією сили гравітації [1], при темпах седиментації не більше 10 мм/добу [2], що може бути досягнуто за допомогою електрофорезу [3], та способом рухомого меніску, з отриманням тривимірних фотонних кристалів [4,5], в тому числі з використанням поверхне-

во-активних речовин [6].

Незважаючи на великий обсяг досліджень, лишається багато невирішених проблем інтенсифікації отримання та зменшення дефектності ФК. Тому, питання формування вказаних об'єктів високої якості залишаються актуальними.

Отже, метою цього дослідження є встановлення закономірностей формування структурованих матеріалів і вимог до вихідних параметрів частинок для отримання структур з мінімальною (заданою) дефектністю.

Для визначення складних залежностей впливу різних чинників та їх комбінацій на формування структурованих систем ефективним є застосування комп'ютерного моделювання.

Існуючі комп'ютерні програми реалізують моделювання процесу самозбирання частинок лише для вирішення специфічних задач. Зокрема, методом броунівської динаміки з використанням реалістичних потенціалів міжчастинкової взаємодії досліджена кінетика формування кристалічних колоїдних структур при формуванні ансамблів сферичних наночастинок у модельних лізолях металів [7]. Інший метод моделювання призначений для дослідження динаміки та упаковки частинок у висихаючому розчиннику на підложці з візуалізацією процесу

самозбирання й фінального розподілення частинок на підложці [8]. Ці методи непристосовані для дослідження самозбирання частинок при формуванні структурованих матеріалів під дією гравітаційних сил, що потребує розробки нових моделей і методів дослідження.

#### Методика експерименту

Враховуючи складність та багатовекторність задачі, встановлення закономірностей формування структурованих матеріалів, дослідження здійснено шляхом комп'ютерного моделювання з використанням комп'ютерної програми «Імітаційне моделювання седиментації колоїдних частинок» [9]. Особливістю цієї програми є моделювання осадження сферичних частинок під дією гравітаційних сил з урахуванням їх фізичних параметрів. Початковий стан системи характеризується кількістю частинок, їх діаметрами, законами розподілу за розмірами, координатами центрів кожної частинки, відхиленням діаметрів частинок від середнього значення ( $f$ ) та відносною кількістю таких частинок ( $m$ ) та дисперсією  $D$ . Значення розмірів частинок виражається у пікселях (pxl).

Формування низки вихідних діаметрів частинок та відповідних дисперсій для кожного заданого закону розподілення здійснювали шляхом генерації псевдовипадкових чисел  $X_i$ , які отримані методом оберненої функції. Низки значень вихідних діаметрів частинок та відповідних дисперсій для кожного заданого закону розподілення формували за допомогою програмного пакета MatLab.

Іншим вихідним параметром досліджуваної системи є концентрація частинок  $C$ , яка дорівнює відношенню площі  $S_p$ , що займають частинки, до площі області  $S_r$ , в якій відбувається осадження (1):

$$C = \frac{S_p}{S_r} \cdot 100\% \quad (1)$$

Оцінювання якості упаковки структурованого матеріалу проводили шляхом розрахунку дефектності сформованої структури  $P$ , яка визначалася як відхилення відносної щільності упаковки від теоретично можливої (2):

$$P = \rho_t - \frac{S_p}{S_s} \cdot 100\% \quad (2)$$

де  $S_s$  – площа структурованого матеріалу;  $\rho_t$  – теоретична максимальна відносна щільність упаковки, %.

Діапазон варіації дефектності структурованого матеріалу  $w$ , обумовлений випадковістю

процесу самозбирання частинок, визначали як відношення різниці крайніх значень дефектності структурованого матеріалу ( $P_{\max} - P_{\min}$ ) до його середнього значення  $P_m$  (3).

$$w = \frac{P_{\max} - P_{\min}}{P_m} \cdot 100\% \quad (3)$$

Діапазон варіації дисперсії частинок  $v$  при постійних вихідних параметрах моделі визначали подібно до формули (4):

$$v = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_m} \cdot 100\% \quad (4)$$

де  $D_m$  – середнє значення варіації дисперсії;  $D_{\max}$ ,  $D_{\min}$  – відповідно максимальне та мінімальне значення дисперсії.

Дефектність експериментально отриманих структурованих матеріалів та закон розподілу частинок, що їх складають, визначали за допомогою мікрофотографій, отриманих із застосуванням скануючого електронного мікроскопу РЕМ 106 I та програми «TourView». Ідентифікацію закону розподілу експериментально отриманих частинок за діаметрами здійснювали із застосуванням критерію Пірсона  $\chi^2$ , враховуючи вигляд огинаючої кривої гістограми та її параметри: середнє значення діаметру частинок та середньоквадратичне відхилення (СКВ). Критерій Пірсона  $\chi^2$ , з урахуванням кількості інтервалів групування частинок повинен бути не більше 14 при рівні істотності 0,05.

Частинки для формування структурованих матеріалів отримували методом Штобера [10] – гідролізом ТЕОС при різних концентраціях реагентів та температурі реакцій (табл. 1). Їх самозбірку здійснювали методом центрифугуванням (а), седиментацією частинок в об'ємну структуру (б), рухомого меніску на вертикальній скляній підложці (в, г), осадженням частинок на горизонтальній скляній підложці (д).

Таблиця 1

#### Умови отримання сферичних частинок діоксиду кремнію

Умовне позначення досліджу	Концентрації реагентів		
	H <sub>2</sub> O, моль/л	NH <sub>4</sub> OH, моль/л	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> , моль/л
а	4	1,0	0,28
б	19	0,5	0,13
в	4	1,5	0,28
г	18	0,5	0,13
д	20	1,0	0,13

#### Результати і їх обговорення

На рис. 1 представлено вплив концентрації та розмірів монодисперсних частинок на де-

фектність сформованої структури. Кожна точка графіка є усередненим значенням п'ятдесяти результатів моделювання. З рис. 1 видно, що підвищення концентрації призводить до зниження дефектності упаковки за подібними залежностями для різних розмірів частинок. З частинок більших розмірів формуються структури з більшою дефектністю упаковки. Вказані закономірності задовільно апроксимуються поліноміальною залежністю третього порядку з достовірністю апроксимації від 0,9910 до 0,9976.

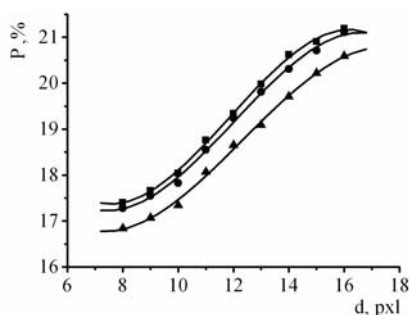


Рис. 1. Залежність дефектності структури  $P$  від діаметра частинок  $d$  для різних концентрацій  $C$ , %:  
 —■— 0,002; —●— 0,005; —▲— 0,008

Кількість дефектів отриманої структури головним чином зумовлюється початковим положенням частинок в області осадження. Отже, при більш високих концентраціях частинки розташовуються більш рівномірно, що призводить до зменшення дефектності структури.

Таким чином, отримання структур з теоретично можливою максимальною відносною щільністю малоімовірно, тому що крива входить в режим насичення, тобто подальше підвищення концентрації частинок практично не призводить до змін дефектності. Це пов'язане, на нашу думку, з особливістю їх руху у полі гравітаційних сил. До того ж, одержання монодисперсних частинок на практиці неможливо. Більш наближеними до дійсності та інформативними є закономірності формування структурованих матеріалів із полідисперсних частинок, параметри яких визначаються певним відхиленням діаметрів частинок від середнього значення ( $f$ ) та відносною кількістю таких частинок ( $m$ ).

Самозбирання частинок, навіть при постійних значеннях параметрів  $f$  і  $m$ , може призводити до формування структурованих матеріалів з різною дефектністю упаковки частинок, при цьому найширший діапазон варіації значень дисперсії притаманний частинкам більшого діаметра [9]. Отже, прогнозувати отримання заданого значення дефектності можливо лише з деякою ймовірністю, яку можливо визначити статистичним моделюванням.

На рис. 2 наведено залежність щільності

ймовірності  $p(D,P)$  отримання певного значення дефектності структурованого матеріалу від дисперсії частинок за розмірами при осадженні полідисперсних частинок радіусом 10 pxl,  $f=80\%$ ,  $m=80\%$ . Такі значення  $f$  і  $m$  (більше двох третин всього діапазону) обрані з міркувань визначення максимально можливого відхилення дефектності від заданого значення. Варіація відхилення дефектності отриманого структурованого матеріалу від запрограмованої величини має дзвіноподібну форму із діапазоном варіації  $v=9,12\%$  за дисперсію частинок та  $w=11,51\%$  за дефектністю структури. Таким чином, навіть обрані значення  $f$  і  $m$  придатні для прогнозування можливості отримання структурованих матеріалів із заданою дефектністю.

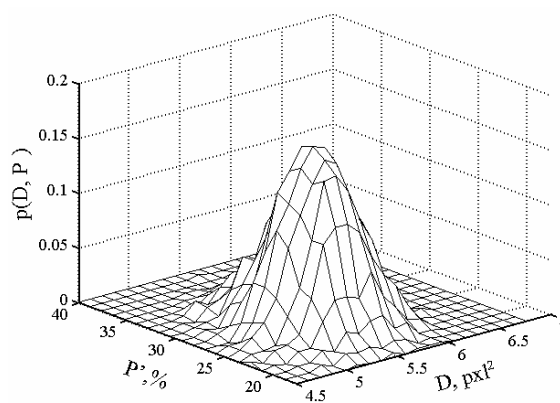


Рис. 2. Діапазон відхилення дефектності структурованого матеріалу, сформованого седиментацією частинок, від прогнозованої величини

На рис. 3 наведені залежності щільності ймовірності отримання вказаного на графіку значення дефектності упаковки частинок (прогнозований параметр) та діапазону її варіації  $w$ . Зростання параметрів  $m$  та  $f$  призводить до збільшення дефектності упаковки частинок і діапазону її варіації при їх самозбирання. Щільність ймовірності отримання прогнозованого значення дефектності  $p(P,D)$  при цьому зменшується. Найбільш інтенсивне зменшення відбувається при  $m$  та  $f$  менших 30%. Таким чином, попереднє комп'ютерне моделювання дає можливість оцінити ймовірність отримання заданого значення дефектності структурованого матеріалу та діапазон відхилення цієї величини для заданих вихідних параметрів частинок.

Формування структурованих матеріалів може відбуватися із частинок, розміри яких розподілені за різними законами. Кожен закон характеризується своїми, властивими їм параметрами. Можливі варіанти розподілу частинок описуються низкою законів, які можна об'єднати у групи подібності за формою кривої розподілу

їх за розмірами. Закони розподілів Релея, Пуассона та нормального мають форму параболи, екстремум якої, в залежності від параметрів, зміщений у бік менших значень розмірів частинок, форма кривої експоненційного розподілу тотожна своїй назві.

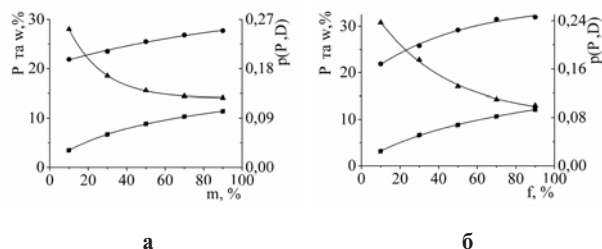


Рис. 3. Вплив вихідних значень  $m$  (а) та  $f$  (б) на технологічні параметри отримання структурованого матеріалу: ● — прогнозована величина дефектності структурованого матеріалу,  $P$ ; ■ — діапазон варіації дефектності,  $w$ ; ▲ — щільність ймовірності отримання прогнозованої величини дефектності,  $p(D,P)$

Як видно з рис. 4, для систем, сформованих за законами розподілу Релея, Пуассона та нормального збільшення дисперсії призводить до зменшення дефектності за експоненційним законом. Тоді як для рівномірного розподілу збільшення дисперсії приводить до зростання дефектності упаковки за лінійною залежністю. Таким чином, однотипність закономірностей дефектності сформованих структур визначається подібністю вихідних законів розподілу частинок. Дефектність упаковки системи, сформованої за експоненційним законом, при збільшенні дисперсії змінюється немонотонно з мінімумом при  $3 \text{ pxl}^2$ .

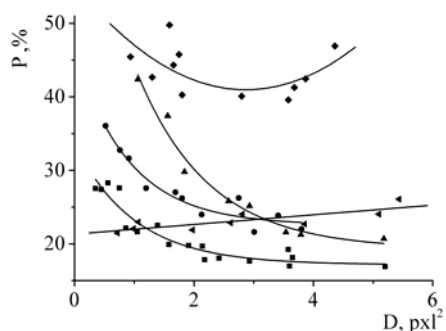


Рис. 4. Залежність дефектності  $P$  від дисперсії частинок для різних законів розподілу частинок: ■ — нормальний; ● — Релея; ▲ — Пуассона; t — рівномірний; ◆ — експоненційний

Крім того, як видно з рис. 4, максимальна дефектність упаковки частинок спостерігається для експоненційного закону розподілення, мінімальна — для нормального. При збільшенні дисперсії частинок максимальний діапазон варі-

ації дефектності притаманний закону Пуассона, мінімальний — рівномірному, тобто, останній менш чутливий до коливань дисперсії.

Найменшу дефектність при самозбиранні з частинок, розподілених за різними законами можливо отримати у різних діапазонах варіації дисперсії. Для частинок, розподілених за рівномірним законом мінімальна дефектність спостерігається у діапазоні дисперсії їх розмірів від 0 до  $1,2 \text{ pxl}^2$ . При дисперсії від 1,2 до  $3,2 \text{ pxl}^2$  найменше значення дефектності притаманне частинкам, розподілених за нормальним законом. У діапазоні дисперсій від  $3,2$  до  $6 \text{ pxl}^2$  спостерігається швидке збільшення дефектності для частинок, розподілених за експоненційним законом, повільне зростання для рівномірного закону та зменшення — для інших. Для частинок, розмір яких розподілені за нормальним законом, дефектність структурованого матеріалу у цьому діапазоні практично не змінюється і залишається на найнижчому рівні.

Встановлені закономірності визначають зв'язки між дисперсією сферичних частинок, законом їх розподілу та дефектністю структурованого матеріалу, що буде сформований з таких частинок. Це дає змогу прогнозувати властивості сформованих структур.

На рис. 5 наведено мікрофотографії експериментально одержаних структурованих матеріалів, сформованих з частинок, які синтезовані з метою виявлення впливу вихідних умов синтезу на їх розмір та закон розподілу.

Як видно з рис. 5 відхилення діаметрів частинок від середнього значення та відносна кількість таких частинок не перевищують 30%, що суттєво менше ніж у розгляненому варіанті на рис. 2, а отже, як показано на рис. 3, діапазон варіації дефектності від заданого значення менший в 2 рази.

Як видно з табл. 1 та 2, розмір частинок зі збільшенням концентрацій аміаку та ТЕОС збільшується. Незважаючи на різні умови їх синтезу, вигляд гістограм розподілу частинок за діаметрами характерний для нормального закону розподілу. Це підтверджується розрахунками критерію Пірсона  $\chi^2$  (табл. 2).

Таким чином, всі структуровані матеріали, надані на мікрофотографіях (рис. 5), сформовані із частинок, розподілених за нормальним законом. Коливання розрахованих значень критерію  $\chi^2$  свідчить про наявність незначної полімодальності. Отже, без застосування спеціальних заходів для одержання сировини з певним розподілом частинок у всіх випадках реалізується нормальний закон розподілу. Це узгоджується із загальноприйнятими закономірностями формування частинок [11].



Параметри структурованих матеріалів

Структурований матеріал відповідно до	Площа аналізованої області, $\text{nm}^2$	Середній діаметр частинок, $\text{nm}$	Розраховане значення $\chi^2$	Дефектність структурованого матеріалу, %
рис. 5,а	$5,35 \cdot 10^6$	$208 \pm 24$	9,30	10,06
рис. 5,б	$2,12 \cdot 10^7$	$239 \pm 27$	6,37	15,03
рис. 5,в	$1,79 \cdot 10^7$	$260 \pm 24$	11,50	12,20
рис. 5,г	$4,75 \cdot 10^7$	$347 \pm 28$	13,98	22,09
рис. 5,д	$7,12 \cdot 10^6$	$476 \pm 30$	13,75	16,81

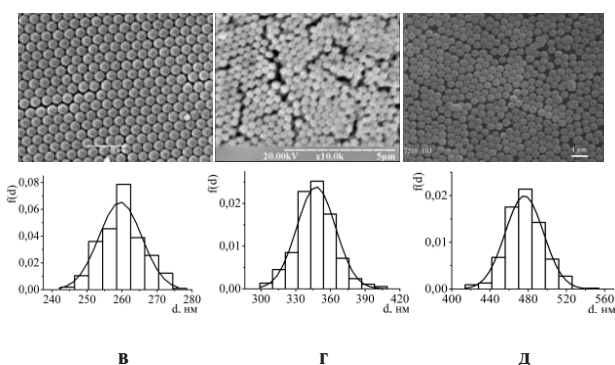
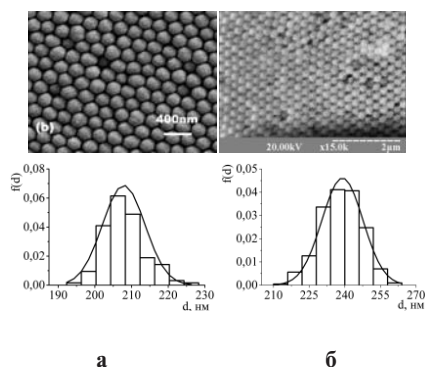


Рис. 5. Мікрофотографії структурованих матеріалів, отриманих самозбирання частинок: центрифугуванням (а), седиментацією частинок в об'ємну структуру (б), методом рухомого меніску на вертикальній скляній підлощі (в), (г), на горизонтальній скляній підлощі д), та відповідні гістограми розподілу діаметрів частинок

Таким чином, результати моделювання самоорганізації частинок розподілених за різними законами, показують, що не завжди можливо отримати мінімальну дефектність структури із застосуванням частинок, розподілених за нормальним законом.

Як видно з рис. 5 та результатів обчислення, наведених в табл. 2, одержання структурованих матеріалів з бездефектною структурою є проблематичним. Зазвичай при формуванні фотонних кристалів заздалегідь не ставиться мета одержання частинок з певним розподілом за розмірами для отримання заданої дефектності структурованого матеріалу. Для оцінювання параметрів синтезованих частинок, в основному, використовують середнє значення, дисперсію та

СКВ. Цих параметрів, на нашу думку, недостатньо для передбачення дефектності структур, сформованих з таких частинок.

Мінімізація дефектності структурованих матеріалів може бути здійснена шляхом застосування попередньо заданого закону розподілу частинок, отримати який можливо шляхом використання певної технології їх синтезу.

### Висновки

Методами комп'ютерного моделювання седиментації частинок визначені залежності дефектності структурованого матеріалу від діаметра частинок та їх концентрації. Показано, що отримання структур з теоретично можливою максимальною відносною щільністю мало ймовірно. Мінімальну дефектність структурованого матеріалу можливо отримати при високих об'ємних концентраціях частинок ( $C=0,008\%$ ), що сприяє більш рівномірному їх розташуванню. Збільшення ймовірності отримання заданого значення дефектності структурованого матеріалу можливе шляхом мінімізації відхилення діаметрів частинок від середнього значення (параметри  $m$  та  $f$  повинні бути менші 30%).

Для прогнозування властивостей структур сформованих із полідисперсних частинок встановлені закономірності, які визначають зв'язки між дисперсією сферичних частинок, законом їх розподілу та дефектністю структурованого матеріалу. Встановлено, що мінімальна дефектність (від 21% до 22%) спостерігається для структурованих матеріалів, сформованих із частинок, розподілених за рівномірним законом при дисперсії діаметрів частинок від 0 до  $1,2 \text{ r}\mu\text{m}^2$ . При дисперсії від  $1,2$  до  $6 \text{ r}\mu\text{m}^2$  найменше значення дефектності (від 22% до 17%) притаманне частинкам, розподіленим за нормальним законом.

У результаті мікроскопічного дослідження синтезованих структурованих матеріалів встановлено, що без попередньої постановки мети одержання сировини з певним розподілом частинок і застосування спеціальних заходів для цього у всіх випадках реалізується нормальний закон розподілу.

Мінімізація дефектності структурованих матеріалів може бути здійснена шляхом забезпечення заданого закону розподілу частинок, от-

римати який можливо завдяки використанню певної технології їх синтезу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hynninen A.-P., Thijssen J.H.J., Vermolen E.C.M. Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region // *Nature Materials*. – 2007. – № 6. – P.202-205.
2. Потанов В.В., Камашев Д.В. Синтез благородного опала в гидротермальном растворе // *Физика и химия стекла*. – 2006. – Т.32. – № 1. – С.124-136.
3. Holgado M., Garcia-Santamaria F., Blanco A. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth // *Langmuir*. – 1999. – Vol.15. – № 14. – P.4701-4704.
4. Zhou Z., Zhao X.S. Opal and Inverse Opal Fabricated with a Flow-Controlled Vertical Deposition Method // *Langmuir*. – 2005. – Vol.21. – № 10. – P.4717-4723.
5. Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т.1. – № 1-2. – С.245-251.
6. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Новый метод получения ФК-опаловых пленок путем укладки монодисперсных сферических частиц кремнезема в регулярную структуру в среде поверхностно-активного вещества // *Российские нанотехнологии*. – 2009 – Т.4. – № 5-6. – С.131-137.
7. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П. Дефекты коллоидных кристаллов // *Коллоидный журн.* – 2009. – Т.71. – № 3. – С.330-341.
8. Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т.1. – № 1-2. – С.127-133.
9. Свідоцтво № 49170 Україна. Про реєстрацію авторського права на службовий твір Комп'ютерна програма «Імітаційне моделювання седиментації колоїдних частинок» / О.П. Мисов, І.Г. Каюн, С.Г. Калашников (Україна). – № 48532; Заявл. 14.01.2013; зареєстровано 18.05.13 у Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір.
10. Xiao-Dong W., Zheng-Xiang S., Tian S. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol.341. – № 1. – P.23-29.
11. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.

Надійшла до редакції 28.09.2015

## THE RESEARCH OF THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE INITIAL ELEMENTS ON THE IMPERFECTION OF STRUCTURED MATERIALS

I.G. Kayun, O.P. Mysov, S.G. Kalashnikov, A.Yu. Karnina  
Ukrainian State University of Chemical Technology,

Dnepropetrovsk, Ukraine

The issues of chemical technology for the manufacturing of structured technical materials are considered in the article. The relations of the particle synthesis technology to the imperfection of structured materials are investigated by the methods of electron microscopy and computer modeling. It has been determined that an increase in monodisperse particles concentrations and a decrease in their size lead to a decrease of the packaging defects. The probability of a given value of structured material defects and a range of deviation of this size have been evaluated by the methods of the computer simulation, the size deviation being less than 12% for the initial conditions under consideration. The patterns are determined which allow to predict the properties of the structures formed from the polydisperse particles with different distribution laws. It is established that the minimum imperfection of the structured material may be obtained if the normal or uniform particle size distribution laws are valid, in addition, the dispersion values should be low. We show that the normal distribution is fulfilled in all cases when synthesizing the materials with a certain distribution is not previously aimed.

**Keywords:** self-assembly of particles; distribution law; simulation; defect; structure.

## REFERENCES

1. Hynninen A.-P., Thijssen J.H.J., Vermolen E.C.M. Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region. *Nature Materials*, 2007, no. 6, pp. 202-205.
2. Potapov V.V., Kamashev D.V. Sintez blagorodnogo opala v gidrotermal'nom rastvore [Synthesis of precious opal in a hydrothermal solution]. *Fizika i Khimiya Stekla*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 124-136. (in Russian).
3. Holgado M., Garcia-Santamaria F., Blanco A. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999, vol. 15, no. 14, pp. 4701-4704.
4. Zhou Z., Zhao X.S. Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 10, pp. 4717-4723.
5. Plekhanov A.I., Kalinin D.V., Serdobintseva V.V. Nanokristallizatsiya monokristallicheskih plenok opala i plenochnykh opalovykh geterostruktur [Nanocrystallization of single-crystal films of opal and opal film hetero-structures]. *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2006, vol. 1, no. 1-2, pp. 245-251. (in Russian).
6. Kalinin D.V., Serdobintseva V.V., Shabanov V.F. Novyi metod polucheniya FK-opalovykh plenok putem ukladki monodispersnykh sfericheskikh chastits kremnezema v regul'arnuyu strukturu v srede poverkhnostno-aktivnogo veschestva [A new method for producing the opal-FC by stacking films of monodisperse spherical silica particles in a regular pattern in a medium of surfactant]. *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2009, vol. 4, no. 5-6, pp. 131-137. (in Russian).
7. Karpov S.V., Isaev I.L., Gavril'yuk A.P. Defekty kolloidnykh kristallov [Defects of colloidal crystals]. *Kolloidnyi Zhurnal*, 2009, vol. 71, no. 3, pp. 330-341. (in Russian).
8. Alfimov M.V., Kadushnikov R.M., Shturkin N.A. Imitatsionnoye modelirovaniye protsessov samoorganizatsii nanochastits [Simulation modeling of the processes of nanoparticles self-organization]. *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2006, vol. 1, no. 1-2, pp. 127-133. (in Russian).
9. Mysov O.P., Kayun I.G., Kalashnikov S.G., Komp'yuterna programma «Imitatsiyne model'uvann'a sedymentsii koloidnykh chastynok» [The computer program «Simulation of sedimentation of colloidal particles»]. Ukrainian certificate of copyright registry, no. 49170, 2013. (in Ukrainian).
10. Xiao-Dong W., Zheng-Xiang S., Tian S. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 341, no. 1, pp. 23-29.
11. Kouzov P.A., Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylei i izmel'chennykh materialov [Fundamentals of the analysis of the particulate composition of industrial dust and particulate materials]. Khimiya, Leningrad, 1987. 264 p. (in Russian).