

Исследование двойникованных опалоподобных структур методом малоугловой рентгеновской дифракции

© А.К. Самусев¹, И.С. Синев¹, К.Б. Самусев¹, М.В. Рыбин¹, А.А. Мистонов², Н.А. Григорьева², С.В. Григорьев³, А.В. Петухов⁴, Д.В. Белов⁴, Е.Ю. Трофимова¹, Д.А. Курдюков¹, В.Г. Голубев¹, М.Ф. Лимонов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

⁴ Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands

E-mail: A.Samusev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2012 г.)

В результате исследования малоугловой дифракции рентгеновского излучения на пленках синтетического опала в зависимости от ориентации образца была проведена интерпретация всех наблюдаемых (hkl) дифракционных рефлексов. Выполнена процедура реконструкции обратной решетки исследованных пленок. Проведены расчеты картин дифракции и профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки. Показано, что проявление в реконструированной обратной решетке опалов цепочек перекрывающихся узлов, ориентированных вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$, является следствием двух факторов: малой толщины пленки и дефектов упаковки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-01094, 11-02-00865, 10-02-00634) и программы „Михаил Ломоносов“ германской службы академических обменов.

1. Введение

Малоугловым рассеянием принято называть упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения. В этом случае направления рассеянных лучей лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. Возникновение метода малоуглового рассеяния связано с работами А. Гинье по изучению надмолекулярного строения сплавов [1].

Одна из первых работ, в которой сообщалось об экспериментах по исследованию малоуглового рентгеновского рассеяния на коллоидных кристаллах, была опубликована в 1989 г. [2]. Зависимости интенсивности рассеяния от углового положения приемника позволили разделить гранецентрированную кубическую (ГЦК), объемноцентрированную кубическую (ОЦК) и стеклообразную фазы в коллоидных растворах полистироловых сфер. Авторы более поздних работ фиксировали картины малоугловой рентгеновской дифракции (МРД) на опалоподобных ФК при помощи двумерного ССД-детектора [3–8]. В этих работах наблюдались и интерпретировались как рефлексы, определяемые узлами обратной решетки ФК, так и протяженные брэгговские „стержни“, природа которых объяснялась двойникованием ГЦК-структуры образца.

В работах [9,10] для анализа структурных особенностей объемных образцов опалов предложен метод трехмерной реконструкции обратной решетки. В случае МРД участок сферы Эвальда, отвечающий углам наблюдаемого рассеяния, с большой точностью можно считать плоским, поэтому каждая из экспериментальных картин дифракции представляет собой сечение обратного пространства образца плоскостью, перпендикулярной к направлению распространения зондирующего пучка. В результате объединения различных сечений (для набора углов поворота образца вокруг фиксированной оси), было получено трехмерное изображение, представляющее собой реконструированную обратную решетку образца. Такое представление позволяет делать выводы о различных структурных характеристиках образцов искусственных и природных опалов.

Целью данной работы являлось детальное исследование МРД на опаловых пленках разного качества с целью интерпретации всех высокоиндексных (hkl) рефлексов в картинах дифракции. Еще одной существенной задачей работы являлось выяснение физических причин, приводящих к уширению рефлексов и соответственно к возможности одновременного наблюдения множества высокоиндексных кристаллографических плоскостей, включая $\{hkl\}$ и $\{\bar{h}\bar{k}\bar{l}\}$ [11–15]. Отметим, что из всего объема результатов в данной статье приведены данные, полученные на заведомо двойникованном образце опаловой пленки толщиной 44 слоя.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 кратко описаны экспериментальный образец, а также установка, на которой проводились измерения МРД. В разд. 3 проанализированы условия наблюдения рефлексов, соответствующих МРД, на опалоподобных структурах. Зависимость картин дифракции от угла поворота образца и интерпретация экспериментально наблюдавшихся высокоиндексных (hkl) рефлексов представлена в разд. 4. В разд. 5 кратко описана методика трехмерной реконструкции обратной решетки исследованной пленки опала. В разд. 6 проведена оценка степени упорядоченности образца по профилям распределения интенсивности вдоль цепочек узлов обратной решетки, соответствующих решеткам ГЦК-I и ГЦК-II. Основные выводы работы сформулированы в разд. 7.

2. Образцы опаловых пленок и методика малоугловой рентгеновской дифракции

Монодисперсные сферические частицы α -SiO₂ синтезировали щелочным гидролизом тетраэтоксисилана в спиртоводной среде (модифицированная методика Штобера [16,17]). Из полученных сфер методом мениска на вертикально установленной стеклянной подложке [17,18] размером $25 \times 25 \times 0.15$ mm была выращена пленка толщиной 44 слоя. Для получения толстой опаловой пленки с двойникованной структурой использовалась достаточно концентрированная водная суспензия шаров α -SiO₂ (6 mass.%). Толщина пленки определялась из спектрального положения пика брэгговского отражения света от плоскости (111) плотноупакованных α -SiO₂ сфер и интерференционных пиков по методике, описанной в работе [19]. Расстояние между центрами сферических частиц, измеренное с помощью атомно-силовой микроскопии, составило порядка 600 nm.

Экспериментальные данные по МРД были получены на голландско-бельгийской линии BM26B „DUBBLE“ Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция) [20,21]. Синхротронное излучение характеризуется малыми углами расходимости рентгеновских пучков и большой интенсивностью (до $2 \cdot 10^{11}$ photon/mm² · s). При исследовании МРД на синтетических опалах использовалась установка, схема которой приведена на рис. 1. В поворотном магните (1) электронный пучок (2) отклонялся и испускал веер рентгеновского излучения. Синхротронный пучок формировался первичными щелями (3) и пропускался через монохроматор (4), в качестве которого была использована кремниевая пластинка, ориентированная в направлении [111] относительно падающего луча, который затем отражался от кремниевого зеркала (5). Это позволяло выделить рентгеновское излучение на длине волны $\lambda = 0.094$ nm с шириной полосы $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$. Непосредственно перед образцом (8) были установлены бериллиевые линзы (7), фокусирующие пучок в центр матрицы детектора (10), а также дополнительные

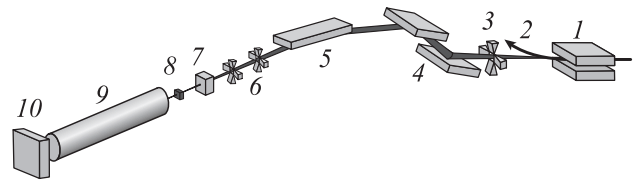


Рис. 1. Экспериментальная установка для наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции. Подробное описание установки приведено в тексте статьи. Рисунок основан на рис. 1 из работы [20].

щели (6). В эксперименте регистрирующим элементом являлся CCD детектор Photonic Science Limited VHR с размером матрицы 36×24 mm и разрешением 4008×2672 пикселей с разрядностью 12 бит. Детектор был расположен на расстоянии 7.31 m от образца. Этот путь рентгеновское излучение проходило по вакуумной трубе (9) для уменьшения паразитного рассеяния. Описанная установка позволяла получить пучок размером на образце 500×500 μ m и разрешающей способностью в обратном пространстве не более 10^{-3} nm⁻¹.

Образец опаловой пленки устанавливался на гониометрической подвижке, которая представляет собой миниатюрный столик Федорова, позволяющий задавать произвольную ориентацию образца относительно падающего луча. В ходе проведения экспериментов образец вращался вокруг вертикальной оси (угол поворота θ отсчитывается относительно направления распространения падающего пучка). При этом ориентация образца выбиралась таким образом, чтобы при $\theta = 0^\circ$ пучок падал на образец по направлению [111] в базисе ГЦК-решетки, а при вращении образца плоскость падения содержала высокосимметричные точки зоны Бриллюэна ГЛКЛУХ каждой из подрешеток ГЦК-I и ГЦК-II [22–24]. Описанная геометрия эксперимента соответствует вращению образца вокруг кристаллографического направления $[\bar{2}02]$.

3. Условия наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах

Интенсивность рассеянного излучения на периодической ГЦК-структуре опалов в борновском приближении определяется произведением квадратов структурного фактора $S(\mathbf{q})$, обусловленного периодичностью решетки и фактора рассеяния $F(q)$, учитывающего вклад в рассеяние от элементарной ячейки. В приближении Рэлея-Ганса [25] фактор рассеяния описывается функцией, которая быстро затухает с увеличением q , поэтому в эксперименте должно наблюдаться ограниченное число дифракционных рефлексов, отвечающих относительно низким порядкам дифракции.

Рассмотрим проявление эффектов в дифракции рентгеновского излучения, определяемых толщиной (числом

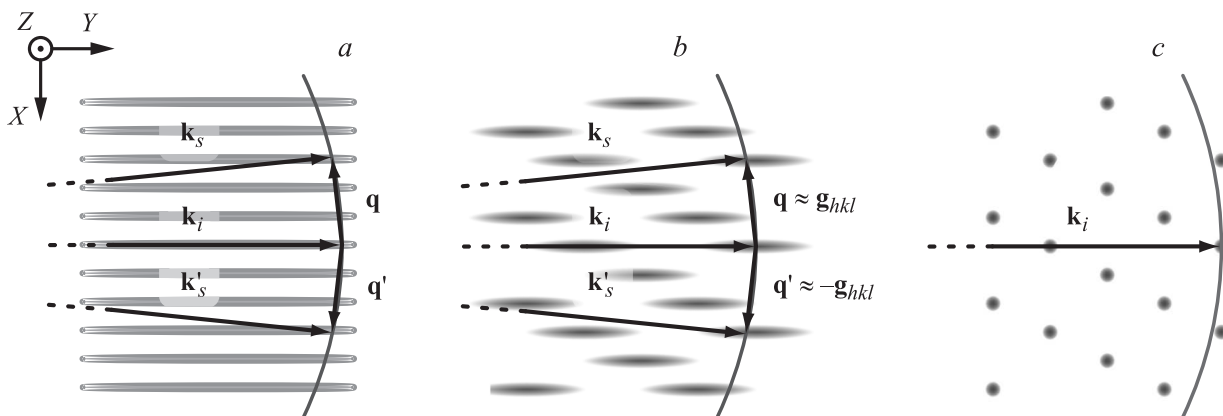


Рис. 2. Схематическое изображение обратной решетки монослоя сфер $a\text{-SiO}_2$ (a), пленки толщиной в несколько слоев (b), бесконечного кристалла (c). Пленка опала расположена в плоскости XZ , число слоев растет в направлении оси Y . На рисунках приведены волновые векторы падающей (\mathbf{k}_i) и рассеянной (\mathbf{k}_s) волн, а также вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$.

слоев типа (111)) пленки опала. Рис. 2, $a-c$ иллюстрирует модификацию обратной решетки опалоподобной структуры в зависимости от числа слоев опаловой пленки. В случае, когда на подложку, ориентированную в плоскости XZ , нанесен один монослой сфер $a\text{-SiO}_2$, обратная решетка состоит из „стержней“, перпендикулярных плоскости XZ (рис. 2, a). В этом случае структурный фактор рассеяния $S(\mathbf{q})$ остается постоянным вдоль оси Y , и уменьшение интенсивности рассеяния с ростом q полностью определяется формфактором рассеяния $F(q)$. При увеличении толщины пленки интерференция между вкладками в рассеяние разных слоев приводит к появлению дополнительной структуры в $S(\mathbf{q})$ вдоль „стержней“, которые в результате разделяются на отдельные узлы, уширенные вдоль нормали к поверхности пленки (рис. 2, b). При дальнейшем увеличении числа слоев структуры эти узлы сужаются и в пределе для бесконечного идеального кристалла превращаются в дельтаобразные пики (рис. 2, c), отвечающие узлам ОЦК-решетки, являющейся обратной по отношению к ГЦК-решетке опала.

Оценим угловые характеристики рассеяния рентгеновского излучения ($\lambda \sim 0.1 \text{ nm}$) на структуре опала с диаметром сфер $a\text{-SiO}_2$ $D \sim 600 \text{ nm}$. Нас будут интересовать угловая полуширина рефлексов и уширение по углу падения, т.е. диапазон углов падения, при которых будет наблюдаться брэгговская дифракция вблизи истинно брэгговской геометрии. Квадрат структурного фактора рассеяния на конечной идеальной трехмерно-периодической структуре представляет собой произведение трех сомножителей вида [26]

$$S_{0i}^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_i} \frac{\sin^2(N_i \mathbf{q} \mathbf{a}_i / 2)}{\sin^2(\mathbf{q} \mathbf{a}_i / 2)}, \quad (1)$$

где \mathbf{a}_i — примитивные вектора трансляции прямой решетки, N_i — число рассеивателей в направлении этих векторов.

График функции $S_{0i}^2(x)$ представлен на рис. 3, a. Условия максимумов этой функции определяются из

уравнений Лауэ [26], а полуширина пиков определяет уширение узлов обратной решетки, в частности

$$\delta(\mathbf{q} \mathbf{a}_i) = \frac{2\pi}{N_i}. \quad (2)$$

Для примера рассмотрим пленочный образец опала толщиной $N_1 = N = 40$ слоев с поперечным размером ГЦК-домена $N_2 = M \sim 2 \cdot 10^2$. Исходя из рис. 3, c, можно оценить уширение дифракционных рефлексов и уширение по углу падения

$$\delta(\theta_i + \theta_s) \sim \frac{\lambda}{MD} \sim 10^{-6} \text{ rad}, \quad (3a)$$

$$\delta\theta_i \sim \frac{1}{hN} \sim 10^{-2} \text{ rad}, \quad (3b)$$

где h — порядок дифракции. При этом угол Брэгга для данного соотношения длины волны и диаметра сфер $a\text{-SiO}_2$ составляет $\theta_B \sim 10^{-4} \text{ rad}$. Таким образом, в рассматриваемом случае имеет место соотношение

$$\delta(\theta_i + \theta_s) \ll \theta_B \ll \delta\theta_i. \quad (4)$$

Поскольку уширение по углу падения оказывается много больше брэгговского угла, то можно ожидать наблюдения дифракции даже в геометрии скользящего падения излучения на системы плоскостей $\{hkl\}$. При этом из соотношения $\delta(\theta_i + \theta_s) \ll \theta_B$ следует, что угловой размер рефлексов на картине дифракции много меньше угла Брэгга, и, следовательно, дифракционные рефлексы, отвечающие различным системам плоскостей, будут четко различимы и не будут перекрываться на картинах дифракции. Таким образом, приведенные рассуждения обосновывают целесообразность исследования опалоподобных структур методом малоугловой рентгеновской дифракции.

В заключение раздела приведем сравнение дифракции рентгеновского излучения с оптической дифракцией, которая лежит в основе большинства методов исследования опалоподобных структур. На рис. 3, d, e приведена

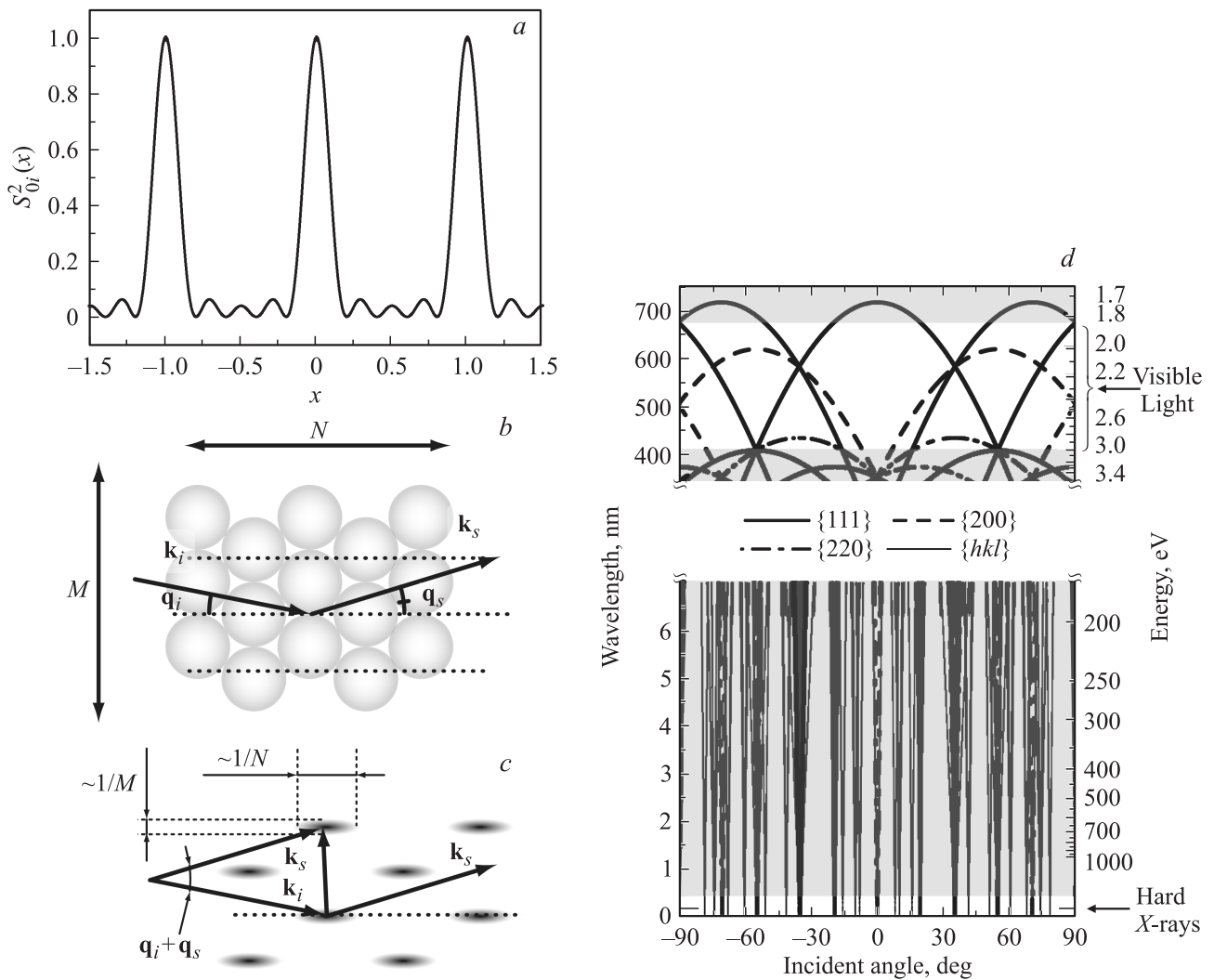


Рис. 3. Условия наблюдения малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах. (a) Функция $S_{0i}^2(x)$, определяющая квадрат структурного фактора идеального конечного кристалла. (b) Схема рассеяния рентгеновского излучения в прямом пространстве. Обозначены линейные размеры образца. (c) Величины уширения узлов обратной решетки, связанные с конечным размером образца. (d) Фотонная зонная структура опалов (диаметр сфер $a\text{-SiO}_2$ $D = 300$ nm) в видимом диапазоне. (e) Экстраполяция фотонной зонной структуры опалов в рентгеновский диапазон.

фотонная зонная структура для низкоконтрастного опала в видимом и рентгеновском диапазонах. Для наглядности диаметр частиц $a\text{-SiO}_2$ взят равным $D = 300$ nm. Из этой схемы видно, что для такого образца в видимом диапазоне электромагнитного излучения возможно наблюдение лишь дифракции света на низкоиндексных системах кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{220\}$. Для того, чтобы изучать дифракцию на более высокоиндексных системах кристаллографических плоскостей, необходимо использование более коротковолнового излучения. Как видно из рис. 3, e дисперсионные кривые, отвечающие различным $\{hkl\}$ стоп-зонам, при условии $\lambda \rightarrow 0$ сходятся в дискретном наборе углов. Отсюда можно сделать вывод, что в отличие от оптической дифракции, дифракция рентгеновского излучения на ГЦК-решетке опала может наблюдаться лишь вблизи определенных углов ориентации образца θ одновремен-

но для целых наборов $\{hkl\}$ систем плоскостей, вдоль которых распространяется зондирующий пучок.

4. Зависимость картин дифракции от угла поворота образца: высокоиндексные $\{hkl\}$ стоп-зоны

На рис. 4 представлены картины малоугловой рентгеновской дифракции на пленке опала толщиной 44 слоя при нормальном падении $\theta = 0^\circ$ (a) и при углах ориентации образца $\theta = -35.3^\circ$ (b) и $\theta = 54.7^\circ$ (c). В силу соотношения $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| \gg |\mathbf{q}|$, которое выполняется при малоугловой рентгеновской дифракции на опалоподобных структурах, можно с хорошей точностью аппроксимировать поверхность сферы Эвальда плоскостью. Это значит, что на каждой из экспериментальных дифрак-

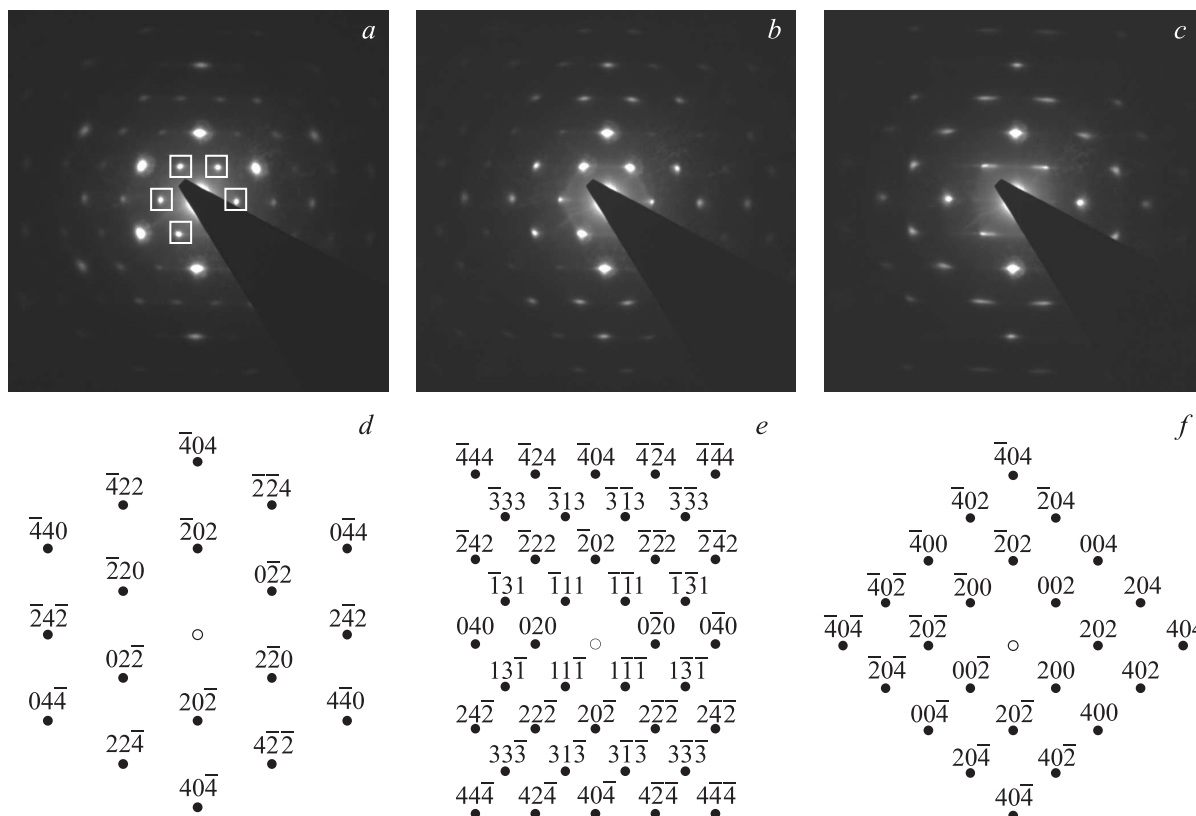


Рис. 4. Картины малоугловой рентгеновской дифракции на пленке опала толщиной 44 слоя при нормальном падении $\theta = 0^\circ$ (a) и при углах ориентации образца $\theta = -35.3^\circ$ (b) и $\theta = 54.7^\circ$ (c). a — квадратами выделены рефлексы, дополнительные по отношению к рефлексам идеальной ГЦК-структуры; d-f — наборы брэгговских рефлексов ГЦК-I-структуры в геометриях эксперимента, соответствующих картинам (a-c).

ционных картин должно наблюдаться сечение обратной решетки опаловой структуры плоскостью, перпендикулярной волновому вектору падающей волны. На нижних панелях рис. 4, d-f представлены сечения ОЦК-решетки (обратной к ГЦК-I), соответствующие картинам дифракции, представленным на верхних панелях. Наблюдаемые дифракционные картины абсолютно идентичны для углов поворота $\pm\theta$ вокруг оси $[\bar{2}02]$, что демонстрирует двойникование структуры опала вдоль кристаллографического направления $[111]$.

Направление $\Gamma \rightarrow L$ ($[111]$, $\theta = 0^\circ$) соответствует оси симметрии C_3 в обеих ГЦК-подрешетках. Каждая из них также обладает зеркальной симметрией в плоскости ($\bar{2}02$), поэтому дифракционная картина на рис. 4, a обладает симметрией C_6 . На рис. 4, b представлена дифракционная картина, соответствующая рассеянию излучения вдоль направления $\Gamma \rightarrow K$ ($[101]$, $\theta = -35.3^\circ$) относительно подрешетки ГЦК-I. Для подрешетки ГЦК-II это направление соответствует $\Gamma \rightarrow U$ ($[141]$, $\theta = 35.3^\circ$). Симметрия этих направлений оказывается ниже, чем в направлении $\Gamma \rightarrow L$ — имеет место только зеркальные симметрии в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Дифракционная картина для направления $\Gamma \rightarrow X$ ($[010]$, $\theta = 54.7^\circ$) относительно ГЦК-I приведена на

рис. 4, c. Это направление характеризуется симметрией C_4 . Для этой подрешетки должны наблюдаться рефлексы с индексами $(h0l)$.

Индексация наблюдаемых рефлексов в предположении, что мы наблюдаем ГЦК-структуру, приведена на рисунках 4, d, e, f, соответствующих углам поворота образца на $\theta = 0^\circ$, -35.3° и 54.7° . Углы падения θ , при которых должны наблюдаться различные (hkl) дифракционные рефлексы, приведены в таблице для подрешетки ГЦК-I. Для подрешетки ГЦК-II такая таблица будет отличаться лишь знаком угла падения θ . Следует также подчеркнуть, что на рис. 4 рефлексы интерпретированы в базисе решетки ГЦК-I. Детальный анализ показывает, что рефлексы, отвечающие ГЦК-II двойнику для приведенных здесь углов θ , образуют подмножество рефлексов ГЦК-I, т.е. некоторые из наблюдаемых рефлексов отвечают также и узлам ГЦК-II решетки.

5. Трехмерная реконструкция обратной решетки

Кроме рефлексов, соответствующих двойникованной ГЦК-структуре, на дифракционных картинах наблюдались дополнительные пики, выделенные на рис. 4, a

Перечень дифракционных рефлексов $h^2 + k^2 + l^2 \leq 36$, отвечающих подрешетке ГКЦ-I, которые должны наблюдаться в экспериментах по малоугловой рентгеновской дифракции для характерных углов поворота образца θ относительно падающего луча

θ , deg	\mathbf{k}_i	$\mathbf{g}_{(hkl)}$	\mathbf{k}_i	θ , deg	
90.00	(-1, 2, -1)	(1, 1, 1) (-1, -1, -1) (2, 0, -2) (-2, 0, 2) (3, 1, -1) (-1, 1, 3) (1, -1, -3) (-3, -1, 1) (2, 2, 2) (-2, -2, -2) (4, 2, 0) (0, 2, 4) (0, -2, -4) (-4, -2, 0) (3, 3, 3) (-3, -3, -3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (5, 1, -3) (5, 3, 1) (-3, 1, 5) (1, 3, 5) (-1, -3, -5) (3, -1, -5) (-5, -3, -1) (-5, -1, 3)	(1, -2, 1)	-90.00	
79.98	(-1, 3, -1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-2, -2, -4) (-4, -2, -2) (4, 2, 2) (2, 2, 4) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-2, -4, -4) (-4, -4, -2) (4, 4, 2) (2, 4, 4)	(2, -3, 2)	-81.95
74.21	(-1, 4, -1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, -1, -3) (-3, -1, -1) (3, 1, 1) (1, 1, 3) (1, -1, -5) (5, 1, -1) (-5, -1, 1) (-1, 1, 5) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-4, -2, -4) (4, 2, 4)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, -3, -3) (-3, -3, -1) (3, 3, 1) (1, 3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (1, -3, -5) (5, 3, -1) (-5, -3, 1) (-1, 3, 5)	(3, -4, 3)	-78.58
68.00	(-1, 6, -1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-3, -1, -3) (3, 1, 3) (-1, -1, -5) (-5, -1, -1) (5, 1, 1) (1, 1, 5) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(0, -2, -2) (-2, -2, 0) (2, 2, 0) (0, 2, 2) (2, 0, 2) (-2, 0, 2) (2, -2, -4) (-2, -4, -2) (4, 2, -2) (-4, -2, 2) (2, 4, 2) (-2, 2, 4) (0, -4, -4) (-4, -4, 0) (4, 4, 0) (0, 4, 4) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(1, -1, 1)	-70.53
64.76	(-1, 8, -1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-3, -1, -5) (-5, -1, -3) (5, 1, 3) (3, 1, 5)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-1, -5, -3) (-3, -5, -1) (3, 5, 1) (1, 5, 3)	(5, -4, 5)	-64.76
			(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, -3, -1) (1, 3, 1) (1, -3, -3) (3, 3, -1) (-3, -3, 1) (-1, 3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(3, -2, 3)	-60.50
54.74	(0, 1, 0)	(0, 0, -2) (-2, 0, 0) (2, 0, 0) (0, 0, 2) (-2, 0, -2) (2, 0, 2) (2, 0, -2) (-2, 0, 2) (0, 0, -4) (-4, 0, 0) (4, 0, 0) (0, 0, 4) (-2, 0, -4) (2, 0, -4) (-4, 0, -2) (4, 0, -2) (-4, 0, 2) (4, 0, 2) (-2, 0, 4) (2, 0, 4) (-4, 0, -4) (4, 0, 4) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (0, 0, -6) (-6, 0, 0) (6, 0, 0) (0, 0, 6)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (0, -4, -2) (-2, -4, 0) (2, 4, 0) (0, 4, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (4, 4, -2) (-4, -4, 2) (-2, 4, 4) (2, -4, -4)	(2, -1, 2)	-54.74
44.71	(1, 8, 1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-3, 1, -5) (-5, 1, -3) (5, -1, 3) (3, -1, 5)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, -5, -1) (1, 5, 1) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (1, -5, -3) (3, 5, -1) (-3, 5, 1) (-1, 5, 3)	(5, -2, 5)	-51.06
41.47	(1, 6, 1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-3, 1, -3) (3, -1, 3) (-1, 1, -5) (-5, 1, -1) (5, -1, 1) (1, -1, 5) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)			
35.26	(1, 4, 1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, 1, -3) (-3, 1, -1) (3, -1, 1) (1, -1, 3) (1, 1, -5) (5, -1, -1) (-5, 1, 1) (-1, -1, 5) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-4, 2, -4) (4, -2, 4)	(1, -1, -1) (1, 1, -1) (-1, -1, 1) (-1, 1, 1) (0, -2, 0) (0, 2, 0) (2, 0, -2) (-2, 0, 2) (1, -3, -1) (1, 3, -1) (-1, -3, 1) (-1, 3, 1) (2, -2, -2) (2, 2, -2) (-2, -2, 2) (-2, 2, 2) (0, -4, 0) (0, 4, 0) (3, -1, -3) (3, 1, -3) (-3, -1, 3) (-3, 1, 3) (2, -4, -2) (2, 4, -2) (-2, -4, 2) (-2, 4, 2) (3, -3, -3) (3, 3, -3) (1, -5, -1) (1, 5, -1) (-1, -5, 1) (-1, 5, 1) (-3, -3, 3) (-3, 3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (4, -2, -4) (4, 2, -4) (0, -6, 0) (0, 6, 0) (-4, -2, 4) (-4, 2, 4)	(1, 0, 1)	-35.26
29.50	(1, 3, 1)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-2, 2, -4) (-4, 2, -2) (4, -2, 2) (2, -2, 4) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, 5, -1) (1, -5, 1) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (1, 5, -3) (3, -5, -1) (-3, 5, 1) (-1, -5, 3)	(5, 2, 5)	-19.47
19.47	(1, 2, 1)	(-1, 1, -1) (1, -1, 1) (2, 0, -2) (-2, 0, 2) (1, 1, -3) (3, -1, -1) (-3, 1, 1) (-1, -1, 3) (-2, 2, -2) (2, -2, 2) (0, 2, -4) (4, -2, 0) (-4, 2, 0) (0, -2, 4) (-3, 3, -3) (3, -3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (3, 1, -5) (-1, 3, -5) (5, -1, -3) (-5, 3, -1) (5, -3, 1) (-5, 1, 3) (1, -3, 5) (-3, -1, 5)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (0, 4, -2) (2, -4, 0) (-2, 4, 0) (0, -4, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (2, 4, -4) (4, -4, -2) (-4, 4, 2) (-2, -4, 4)	(2, 1, 2)	-15.79
11.42	(2, 3, 2)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-2, 4, -4) (-4, 4, -2) (4, -4, 2) (2, -4, 4)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, 3, -1) (1, -3, 1) (1, 3, -3) (3, -3, -1) (-3, 3, 1) (-1, -3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(3, 2, 3)	-10.03
8.05	(3, 4, 3)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (-1, 3, -3) (-3, 3, -1) (3, -3, 1) (1, -3, 3) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (1, 3, -5) (5, -3, -1) (-5, 3, 1) (-1, -3, 5)	(2, 0, -2) (-2, 0, 2) (4, 0, -4) (-4, 0, 4) (-1, 5, -3) (-3, 5, -1) (3, -5, 1) (1, -5, 3)	(5, 4, 5)	-5.77
0.00	(1, 1, 1)	(0, 2, -2) (-2, 0, 0) (0, -2, 2) (2, 0, -2) (-2, 0, 2) (2, 2, -4) (4, -2, -2) (-2, 4, -2) (2, -4, 2) (-4, 2, 2) (-2, -2, 4) (0, 4, -4) (4, -4, 0) (-4, 4, 0) (0, -4, 4) (4, 0, -4) (-4, 0, 4)	(1, 1, 1)	0.00	

белыми квадратами. В отличие от обычных дифракционных рефлексов, которые вспыхивают и погасают в узком диапазоне углов θ при вращении образца, дополнительные рефлексы при повороте образца не только меняли свою интенсивность, но и смешались.

С целью интерпретации всей совокупности экспериментальных данных была проведена реконструкция кристаллической решетки образца в обратном пространстве [9,27]. Для этого была записана 181 дифракционная картина при вращении образца вокруг оси $[202]$ в диапазоне углов между осью падения синхротронного излучения и кристаллографическим направлением $[111]$ от -90° до 90° с шагом 1 градус. Каждая из картин рентгеновской дифракции представляет собой сечение обратного пространства образца плоскостью, перпендикулярной направлению распространения зондирующего пучка. В результате объединения полученных сечений (для всех углов поворота образца θ) было построено трехмерное распределение интенсивности малоугловой дифракции рентгеновского излучения, представляющее собой реконструированную обратную решетку пленочного образца опала (рис. 5, b). Трехмерное изображение получено в результате построения поверхностей постоянной яркости (по уровню 0.1 от максимального значения).

Элементы, образующие обратную решетку, можно условно разделить на две группы: 1) изолированные в \mathbf{k} -пространстве узлы, которые не перекрываются с соседними узлами и соответствуют „быстро погасающим“ дифракционным рефлексам и 2) цепочки частично перекрывающихся узлов, ориентированные по направлению $\Gamma \rightarrow L$ (вдоль оси Y) и отвечающие дополнительным пикам, выделенным на рис. 4, a белыми квадратами. Природа этих особенностей обсуждается в следующем разделе.

6. Оценка степени упорядоченности образца по профилям распределения интенсивности вдоль цепочек узлов

Как обсуждалось в разд. 3, обратная решетка одночного гексагонального слоя шаров $a\text{-SiO}_2$ состоит из бесконечных „стержней“ (рис. 2, a), ориентированных перпендикулярно плоскости слоя [26]. С увеличением числа слоев стержни последовательно видоизменяются: „разрываются“, уменьшаются по длине (рис. 2, b) и, в конце концов, превращаются в узлы обратной решетки (рис. 2, c). Наличие протяженных остаточных стержней (узловых цепочек) при увеличении толщины образца может быть связано как с конечным размером пленки, так и с неупорядоченностью структуры (например, с двойникованием ГЦК-решетки).

Для удобства идентификации описанных выше узловых цепочек, ориентированных вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$ (кристаллографическое направление $[111]$), заме-

тим, что проекция ОЦК-решетки (обратной к ГЦК-решетке) на плоскость, перпендикулярную направлению $[111]$, представляет собой двумерную гексагональную решетку (рис. 5, a). Узлы этой решетки, каждый из которых соответствует проекции конкретной цепочки узлов ОЦК-решетки, удобно нумеровать парами индек-

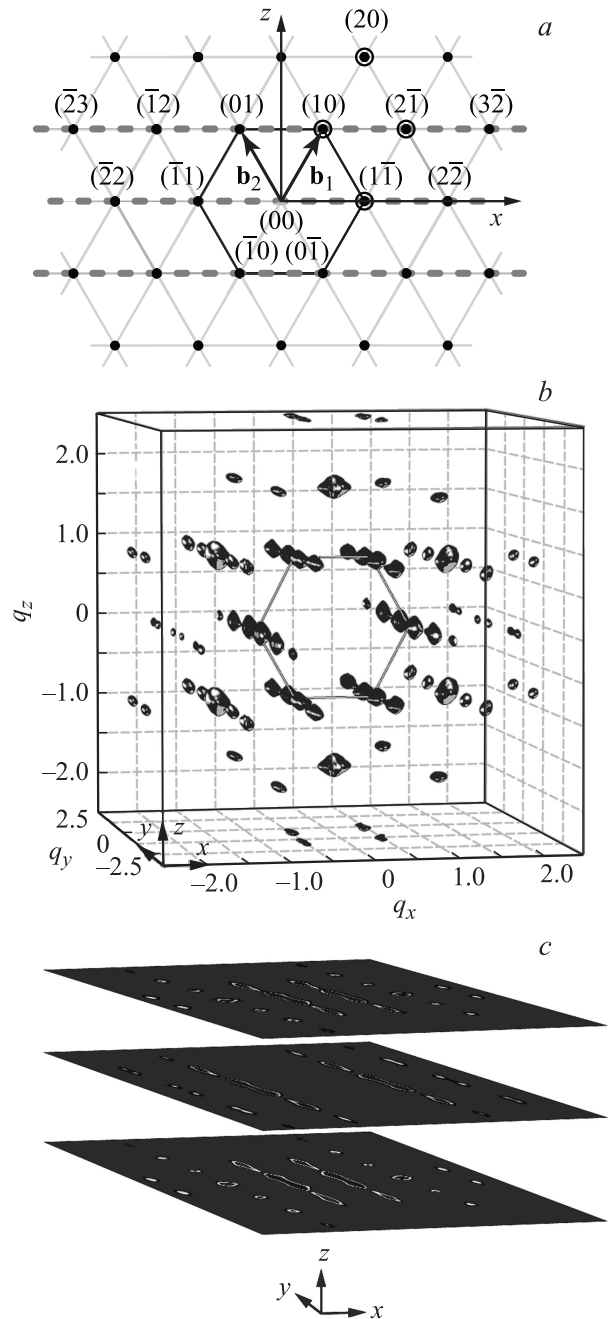


Рис. 5. (a) Двумерная гексагональная решетка, (mn) узлы которой соответствуют цепочкам узлов обратной решетки опала, ориентированным вдоль направления $[111]$. (b) Реконструированная обратная решетка образца опала толщиной 44 слоя, состоящего из сфер $a\text{-SiO}_2$ с диаметром $D = 590$ nm. Диаметр сфер определен из экспериментов по МРД. (c) Сечения реконструированной обратной решетки опала плоскостями XY , обозначенными на панели (a) пунктирными линиями.

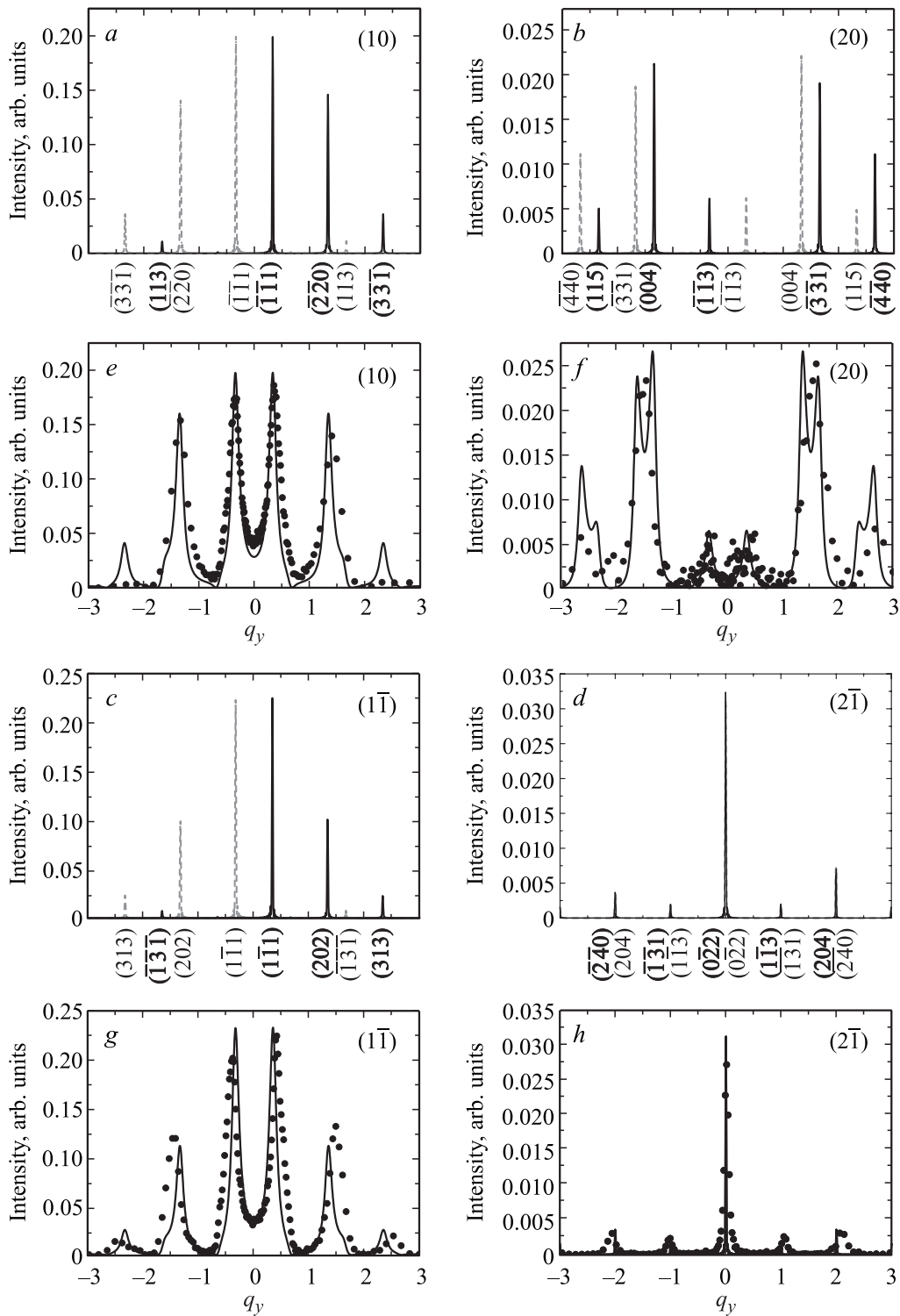


Рис. 6. (a-d) Расчет профилей распределения интенсивности (hkl) узлов обратной решетки вдоль цепочек (10), (20), $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$ для идеальной структуры ГЦК-I (черная линия) и ее двойника ГЦК-II (серая штриховая линия). Цепочки обозначены в соответствии с нумерацией узлов двумерной решетки (hk) на рис. 5, a. (e-h) Профили распределения интенсивности вдоль цепочек узлов (10), (20), $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})$: экспериментальные данные для исследованного образца опала (точки) и численный расчет (непрерывные кривые). По оси абсцисс отложена координата вдоль цепочек (направление $\Gamma \rightarrow L$), пересчитанная в единицы вектора обратной решетки $g_{(111)}$. Экспериментальные данные получены для образца синтетического опала с диаметром сфер $a\text{-SiO}_2$ $D = 590$ nm, состоящего из 44 слоев.

сов (mn). Для любого наперед заданного узла (hkl) нетрудно вычислить индексы цепочки (mn), которой он принадлежит [28]:

$$m = \frac{l - k}{2}, \quad \frac{k - h}{2}. \quad (5)$$

На рис. 5, *c* показаны горизонтальные сечения реконструированной обратной решетки пленочного образца опала. Эти сечения содержат цепочки уширенных узлов обратной решетки. Далее мы будем анализировать профили интенсивности дифракционных рефлексов вдоль цепочек различных порядков, отвечающих узлам (10), (20), (1 $\bar{1}$) и (2 $\bar{1}$) двумерной гексагональной решетки. Эти узлы выделены окружностями на рис. 5, *a*.

Процедура получения экспериментальных профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов состояла в следующем. Во-первых, для всех углов ориентации образца вычислялись положения рефлексов, отвечающих цепочкам узлов. При этом учитывалось определенное из эксперимента значение постоянной решетки образца опала. Далее, интенсивность рефлекса определялась как численный интеграл яркости дифракционной картины по квадратной области, содержащей данный рефлекс. Экспериментальные профили интенсивности вдоль узловых цепочек (10), (20), (1 $\bar{1}$) и (2 $\bar{1}$) изображены точками на рис. 6, *e-h*. Вместо угла поворота образца θ по оси абсцисс отложена координата вдоль цепочек узлов (направление $\Gamma \rightarrow L$), пересчитанная в единицы вектора обратной решетки $g_{(111)} = 2\pi/(\sqrt{2/3}D)$.

С целью интерпретации положения максимумов этих зависимостей на рис. 6, *a-d* приведен расчет произведения структурного и формфакторов рассеяния $S(\mathbf{q}) \cdot F(q)$ для двух идеальных ГЦК-решеток, отвечающих ростовым двойникам ГЦК-I и ГЦК-II. Для вычисления формфактора рассеяния использовалось приближение Рэля-Ганса [25] в модели двухкомпонентного фотонного кристалла, построенного из однородных сфер $a\text{-SiO}_2$, окруженных воздухом. Сравнивая панели *a-d* и *e-h* рис. 6 можно однозначно интерпретировать все пики, наблюдаемые в экспериментальных профилях интенсивности рассеяния образца опала вдоль цепочек узлов в обратном пространстве.

Перейдем к анализу уширения узлов обратной решетки, наблюдаемого в эксперименте. Следуя подходу, изложенному в [29], введем параметр корреляции упаковки P , который определяет вероятность того, что три идущих подряд слоя занимают различные положения А, В и С. При $P = 1$ сферические частицы упакованы в идеальную ГЦК-структуру ABCABC..., а при $P = 0$ имеет место ГПУ упаковка ABABAB.... В реальных образцах параметр корреляции упаковки ($0 \leq P \leq 1$) позволяет характеризовать степень упорядоченности структуры опала. Следует также иметь в виду, что сбой в трансляционной симметрии могут наблюдаться также в латеральной плоскости. В такой ситуации можно говорить о различных доменах, которые характеризуются средним числом рассеивателей M вдоль цепочек шаров $a\text{-SiO}_2$, см. рис. 3, *b*.

Для анализа полученных экспериментальных данных была разработана программа для расчета рассеивающей способности двойникованной ГЦК-структуры конечного размера, которая учитывает модель, предложенную в [30]. В процессе моделирования рассчитывались картины дифракции в геометрии эксперимента, затем процедура получения профилей интенсивности рассеяния вдоль цепочек узлов обратной решетки в точности повторяла процедуру, проводившуюся для измеренных дифракционных картин.

Параметрами расчета были толщина пленки N , средний размер домена M в латеральной плоскости, коэффициент корреляции упаковки P . Толщина пленок вычислялась в результате анализа спектров пропускания [19]. В результате подбора оставшихся двух параметров структуры M и P были получены расчетные кривые распределения интенсивности профилей стержней, наиболее адекватно описывающие экспериментальные данные, см. рис. 6. Наилучшее соответствие было получено для числа сфер $a\text{-SiO}_2$ в плоскости (111) равного 500, что соответствует среднему размеру домена в латеральной плоскости порядка $300 \mu\text{m}$. При этом коэффициент корреляции упаковки составил величину $P = 0.7$. Важно отметить, что для экспериментов по малоугловой рентгеновской дифракции, результаты которых приведены в данной статье, был использован образец сравнительно толстой опаловой пленки, заведомо обладающий существенным двойникованием.

7. Выводы

Разработано программное обеспечение и методическое обоснование для обработки и интерпретации большого объема экспериментальных данных по малоугловой рентгеновской дифракции на образце синтетического опала. Была произведена реконструкция обратной решетки образца. Было установлено, что все наблюдавшиеся узлы обратной решетки соответствуют двойникованной ГЦК-структуре опала. При этом оказалось, что обратная решетка исследуемых опаловых пленок содержит цепочки частично перекрывающихся уширенных узлов, ориентированные вдоль направления $\Gamma \rightarrow L$ (кристаллографическое направление [111]). В результате численного моделирования рассеивающей способности (относительной интенсивности рассеяния) конечной двойникованной ГЦК-структуры вдоль цепочек различных порядков получено хорошее соответствие с экспериментальными данными и удалось определить такие параметры образца, как коэффициент корреляции упаковки и средний размер доменов в латеральной плоскости.

Список литературы

- [1] A. Guinier. Nature **142**, 569 (1938).
- [2] E.B. Sirota, H.D. Ou-Yang, S.K. Sinha, P.M. Chaikin, J.D. Axe, Y. Fujii. Phys. Rev. Lett. **62**, 1524 (1989).

- [3] W.L. Vos, M. Megens, C.M. van Kats, P. Bösecke. *Langmuir* **13**, 6004 (1997).
- [4] I.P. Dolbnya, A.V. Petukhov, D.G.A.L. Aarts, G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker. *EPL* **72**, 962 (2005).
- [5] R.P.A. Dullens, A.V. Petukhov. *EPL* **77**, 58003 (2007).
- [6] J.-M. Meijer, V.W.A. de Volleneuve, A.V. Petukhov. *Langmuir* **23**, 3554 (2007).
- [7] A.V. Petukhov, D.G.A.L. Aarts, I.P. Dolbnya, E.H.A. de Hoog, K. Kassapidou, G.J. Vroege, W. Bras, H.N.W. Lekkerkerker. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208301 (2002).
- [8] A.V. Petukhov, I.P. Dolbnya, D.G.A.L. Aarts, G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 028304 (2003).
- [9] А.А. Елисеев, Д.Ф. Горожанкин, К.С. Напольский, А.В. Петухов, Н.А. Саполетова, А.В. Васильева, Н.А. Григорьева, А.А. Мистонов, Д.В. Белов, В.Г. Бауман, К.О. Квашнина, Д.Ю. Чернышов, А.А. Босак, С.В. Григорьев. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 297 (2009).
- [10] K.S. Napolskii, N.A. Sapoletova, D.F. Gorozhankin, A.A. Eliseev, D.Y. Chernyshov, D.V. Byelov, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, W.G. Bouwnan, K.O. Kvashnina, A.V. Lukashin, A.A. Snigirev, A.V. Vassilieva, S.V. Grigoriev, A.V. Petukhov. *Langmuir* **26**, 2346 (2010).
- [11] А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. *ФТТ* **45**, 434 (2003).
- [12] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.A. Kavtrev, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, M.V. Rybin, A.K. Samusev, D.E. Usvyat. *Proceedings of SPIE* **6258**, 154 (2006).
- [13] M.V. Rybin, A.V. Baryshev, M. Inoue, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, M.F. Limonov, A.K. Samusev, A.V. Sel'kin. *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* **4**, 146 (2006).
- [14] A.V. Baryshev, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **73**, 205118 (2006).
- [15] А.К. Самусев, К.Б. Самусев, И.С. Синев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов. *ФТТ* **53**, 1343 (2011).
- [16] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [17] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоид. журн.* **73**, 535 (2011).
- [18] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [19] J.F. Bertone, P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, V.L. Colvin. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999).
- [20] W. Bras, I. Dolbnya, D. Detollenaere, R. van Tol, M. Malfois, G. Greaves, A. Ryan, E. Heeley. *J. Appl. Cryst.* **36**, 791 (2003).
- [21] A.V. Petukhov, J.H.J. Thijssen, D.C't Hart, A. Imhof, A. van Blaaderen, I.P. Dolbnya, A. Snigirev, A. Moussaïd, I. Snigireva. *J. Appl. Cryst.* **39**, 137 (2006).
- [22] M.V. Rybin, K.B. Samusev, M.F. Limonov. *Photon. Nanostruct.: Fundam. Applic.* **5**, 119 (2007).
- [23] М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов. *ФТТ* **49**, 2174 (2007).
- [24] M.V. Rybin, A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, M. Inoue, K.B. Samusev, A.V. Sel'kin, G. Yushin, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **77**, 205106 (2008).
- [25] C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles* Wiley-VCH (1998).
- [26] A. Guinier. *X-Ray Diffraction. In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.* W.H. Freeman and Co, San Francisco (1963).
- [27] J. Hilhorst, V.V. Abramova, A. Sinitskii, N.A. Sapoletova, K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, D.V. Byelov, N.A. Grigoryeva, A.V. Vasilieva, W.G. Bouwman, K. Kvashnina, A. Snigirev, S.V. Grigoriev, A.V. Petukhov. *Langmuir* **25**, 10104 (2009).
- [28] *International Tables for Crystallography vol. A. Space Group Symmetry / Ed. Th. Hahn, Kluwer, Dordrecht (2002), p. 712.*
- [29] A.J.C. Wilson. *X-ray Optics* Methuen & Co. Ltd., London (1949).
- [30] A.J.C. Wilson. *Proc. R. Soc. London A* **180**, 277 (1941).