

# Структурные параметры синтетических опалов: статистический анализ данных электронной микроскопии

© К.Б. Самусев, Г.Н. Юшин\*, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Georgia Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering,  
GA 30332-0245 Atlanta, USA

E-mail: M.Rybin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2007 г.)

Выполнено детальное исследование статистических характеристик ансамбля частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в синтетических опалах. Приводятся результаты обработки изображений, полученных с помощью электронной микроскопии при изучении ростового слоя (111). Для вычисления статистических параметров разработан алгоритм, позволяющий определять диаметры частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и координаты их центров. Основу алгоритма составляет процедура распознавания объектов, границы которых обладают радиальной симметрией, с помощью преобразования исходного изображения, аналогичного преобразованию Хо (Hough). В результате проведенной обработки изображений определены структурные параметры ростового слоя (111): средний диаметр частиц  $\sim 316$  nm, полуширина контура распределения  $\sim 7\%$ , среднее расстояние между центрами соседних частиц  $\sim 315$  nm. Результаты обработки изображений опалов сравниваются с данными оптических экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00642).

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Fx, 42.79.Fm

## 1. Введение

Фотонными кристаллами (ФК) называются структуры, имеющие в спектре собственных электромагнитных состояний запрещенные зоны, энергетическое положение которых определяется периодом пространственной модуляции диэлектрической проницаемости кристалла [1,2]. Самоорганизующиеся структуры образуют уникальный класс трехмерных ФК для видимого и инфракрасного диапазонов электромагнитных волн. К этому классу относятся синтетические опалы, состоящие из микрочастиц диоксида кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> [3–8] (в ряде работ вместо  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> используют полимерные материалы, причем за полученными опалоподобными структурами нередко сохраняется название „опалы“, например, [9,10]), и коллоидные кристаллы [11,12]. В опалах и опалоподобных ФК основными структурными элементами являются частицы, имеющие форму, близкую к сферической. Размер частиц в различных образцах может варьироваться в пределах 200–1000 nm.

В настоящее время ряд коммерческих фирм<sup>1</sup> (см. например, [13]) предлагает хорошо охарактеризованные малодисперсные по размеру порошки частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Определение параметров этих частиц проводится различными методами, в том числе оптическим методом малоуглового рассеяния лазерного луча. В большинстве работ, посвященных изучению синтетических опалов, рассматривается модельная структура, состоящая из идеальных недеформированных и неперекрывающихся

шаров  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, которые находятся в точечном контакте друг с другом и образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. В такой идеальной ГЦК-решетке шары занимают 74% объема образца, а остальные 26% приходятся на долю пустот [14]. Однако из рассмотрения процесса получения синтетических опалов можно заключить, что обычно применяемая модель (одинаковые по размеру непересекающиеся сферы) представляет собой приближение, не вполне соответствующее реальности. Действительно, частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в исходном порошке имеют определенный разброс по размерам; кроме того, параметры частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, образующих объемные образцы, заметно отличаются от параметров частиц исходного порошка. Выделим две причины, которые приводят к отличиям параметров частиц в порошке и в образце. Во-первых, результаты оптических экспериментов [5,15–17] свидетельствуют о существенном изменении структуры образца опала вдоль оси роста [111], что может быть обусловлено зависимостью скорости осаждения частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> от их размера. Следовательно, в процессе осаждения происходит дополнительная сепарация частиц исходного порошка по размеру. При этом пластины, полученные путем распиливания всего выращенного образца в плоскости (111), перпендикулярной оси роста [111], будут иметь разные средние значения диаметров частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, отличающиеся от среднего значения частиц в исходном порошке. Во-вторых, процесс получения синтетических опалов включает в себя отжиг, приводящий к спеканию и деформации частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> [18,19]. В процессе отжига наблюдаются существенные изменения не только формы, но и диэлектриче-

<sup>1</sup> Duke Scientific Corporation; Nippon Shukubai Co. Ltd.

ской проницаемости частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, что свидетельствует о перестройке их структуры [20]. Отклонение формы частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> от сферической и эффект спекания хорошо прослеживаются на изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, а также следуют из результатов обработки спектров брэгговского отражения света от синтетических опалов [18,19,21,22].

Таким образом, параметры частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в образце существенно отличаются от исходных параметров паспортизованного порошка, и задача их определения представляется крайне актуальной, так как именно эти параметры определяют фотонные свойства синтетического опала. Прямыми методами визуализации структуры опалоподобных ФК являются сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомная силовая микроскопия, отдельные структурные элементы можно исследовать методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [23]. Изображения, полученные этими методами, содержат богатую информацию о симметрии структуры, различного рода дефектах, а также о форме и размерах частиц, образующих эти ФК. Однако для получения численных характеристик размера частиц, таких как его среднее значение и дисперсия, необходимо применять специальные методы обработки, позволяющие находить индивидуальные размеры и положения частиц.

Существующие методики оценки степени структурного беспорядка на основе анализа микроскопических изображений основаны на изучении пространственного Фурье-спектра [10] и методе подсчета количества центров, попадающих в кольцо заданного радиуса [24]. Являясь в своей основе интегральными, эти методики не позволяют раздельно оценить вклад таких параметров, как разброс диаметров частиц и расстояний между их центрами. Поэтому основная задача настоящей работы заключалась в создании алгоритма определения диаметров частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и нахождения координат их центров, что позволяет непосредственно вычислять усредненные постоянные кристаллической решетки и распределение частиц по диаметрам.

Для решения этой задачи был разработан алгоритм для обработки изображений структуры синтетических опалов, полученных методом СЭМ. Алгоритм основан на процедуре распознавания объектов, граница которых обладает радиальной симметрией, с помощью преобразования исходного изображения, аналогичного преобразованию Хо [25]. В результате обработки экспериментальных данных было установлено, что в высококачественных образцах распределение частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> по размерам близко к нормальному, определены параметры этого распределения и усредненные структурные параметры, относящиеся к слоям (111) ГЦК-решетки синтетических опалов.

Статья имеет следующую структуру. В разделе 2 кратко описаны основные структурные особенности синтетических опалов, исследованные образцы и приведены результаты электронной микроскопии. Раздел 3 посвящен описанию алгоритма, который позволяет обрабатывать

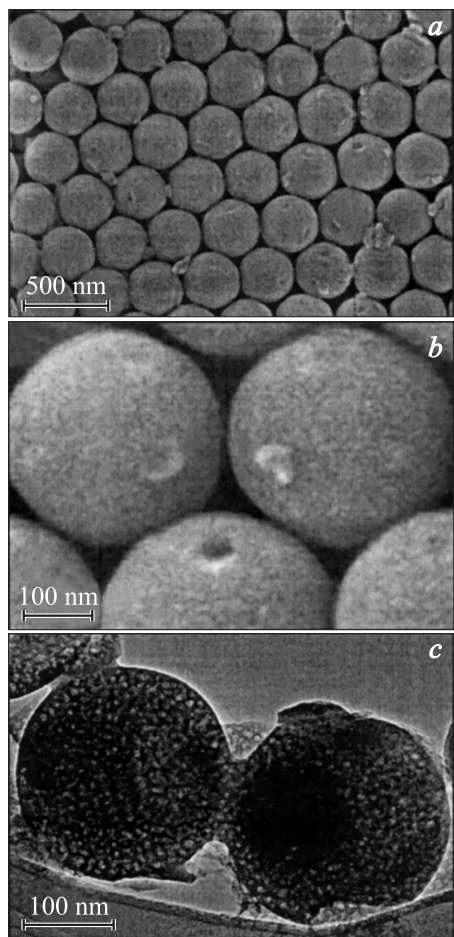
изображения опалов, полученные методом электронной микроскопии. Результаты такой обработки приведены в разделе 4. Там же проводится их сравнение со структурными данными, полученными ранее в результате обработки спектров оптического пропускания опалов. Основные выводы работы сформулированы в разделе 5.

## 2. Структурные особенности синтетических опалов. Результаты электронной микроскопии

Хорошо известно, что синтетические опалы высокого качества „окрашены“ монохромно, поскольку сформированы частицами  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> близкого размера. Эти частицы формируют наиболее упорядоченные в опалах плотноупакованные гексагональные ростовые слои (111). Последовательное наложение этих слоев друг на друга вдоль ростовой оси [111] приводит к упорядоченным (например, ГЦК-решетка) либо неупорядоченным (например, двойникованная ГЦК-решетка [6,7,26]) структурам. В трехмерной плотноупакованной решетке каждая частица  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> спечена с двенадцатью соседними: с шестью частицами из того же ростового слоя и с шестью частицами из двух соседних ростовых слоев (111): с тремя из „нижнего“ слоя (111) и с тремя из „верхнего“ слоя (111).

Изображения структуры синтетических опалов методом СЭМ были получены на электронном микроскопе FEI XL30 (Netherlands) при рабочем напряжении 10 kV, образец покрывался слоем платины толщиной порядка 5 nm. Исследования методом ПЭМ выполнялись на микроскопе JEOL 2010 (Japan) при 200 kV. Рабочее расстояние составляло 5–8 mm. Образцы изучались без нанесения проводящего покрытия благодаря низкому давлению в рабочей камере (порядка 1 Torr), что обуславливало минимальный поверхностный заряд частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.

В настоящей работе методами СЭМ и ПЭМ исследовался ряд образцов синтетических опалов различной степени упорядоченности и с разным размером частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (рис. 1). Частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в первом приближении выглядят как сферы (рис. 1, *a*), однако при более длительном рассмотрении становится ясно, что на самом деле эти частицы являются спекшимися и деформированными (рис. 1, *b, c*), т. е. являются квазисферическими. Однако это искажение невелико, поэтому в качестве основного структурного параметра частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> будем использовать диаметр, определенный в результате аппроксимации СЭМ-изображения окружностью. Далее подробно обсуждаются результаты обработки изображений одного образца опала высокого качества со средним диаметром частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>  $D = 315 \pm 15$  nm, который подробно исследовался ранее в ряде наших работ оптическими методами [16,17,23,27–30].



**Рис. 1.** Изображения синтетических опалов, полученные методами сканирующей (*a, b*) и просвечивающей (*c*) электронной микроскопии с разным увеличением. *a* — изображение ростового слоя (111) образца с диаметром частиц  $a\text{-SiO}_2$   $D = 315 \pm 15$  nm. На изображении в центре (*b*) хорошо видны три ямки — следы частицы  $a\text{-SiO}_2$ , оторванной от трех показанных частиц. *c* — изображение двух спекшихся частиц  $a\text{-SiO}_2$ .

### 3. Алгоритм обработки СЭМ-изображений

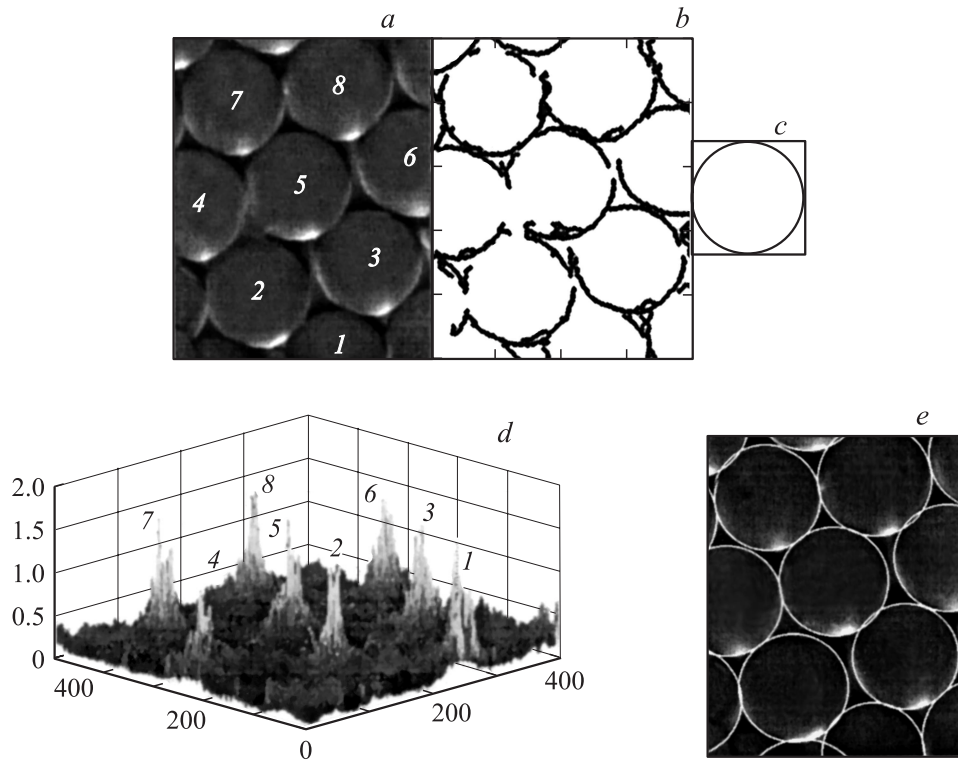
Прежде чем приступить к описанию алгоритма обработки изображений и изложению полученных результатов, необходимо определить термины, которые будут использоваться далее. Следуя работе [25], будем понимать под изображением двумерную функцию  $f(x, y)$ , где  $x$  и  $y$  — координаты точки на плоскости, значение  $f$  которой называется яркостью (интенсивностью) изображения в данной точке. В случае цифрового изображения величины  $x, y$  и  $f$  принимают конечное число дискретных значений. Это означает, что цифровое изображение состоит из конечного числа элементов, каждый из которых характеризуется тремя целыми неотрицательными числами — двумя координатами и яркостью. Если на первые два числа никаких специальных ограничений не

накладывается, то последнее (яркость) может принимать значения только в интервале  $[0, L - 1]$ , где  $L$  — число уровней (градаций) яркости. Как правило, из соображений удобства число уровней яркости принимают равным целой степени двойки, т. е.  $L = 2^k$ . Эти элементы называют элементами изображения или пикселями.

Высокое качество СЭМ-изображений синтетического опала позволяет провести детальное исследование статистических характеристик ансамбля частиц  $a\text{-SiO}_2$ , образующих ростовую плоскость (111). Для решения этой задачи необходимо измерить диаметры всех или значительной части видимых на изображении частиц. В принципе подобная процедура может быть выполнена „вручную“, путем прямого подсчета количества пикселей, укладываемых на диаметре каждого шарика. Подобный способ измерения, обладая очевидным преимуществом простоты его реализации, является весьма трудоемким. Однако более существенный недостаток состоит в определенной субъективности результатов каждого отдельного измерения, которая связана не только с размытостью границ изображений частиц, но и с их не вполне совершенной сферической формой. Поскольку элемент субъективности может быть исключен только путем полной формализации процедуры измерения, нами был разработан и реализован алгоритм, позволяющий получить информацию как о диаметрах частиц, так и о координатах их центров.

Основу алгоритма составляет процедура распознавания объектов, граница которых обладает радиальной симметрией, с помощью преобразования исходного изображения, аналогичного известному преобразованию Хо (Hough) (в другой транскрипции — преобразования Хафа [25]). Преобразование Хо позволяет находить на монохромном изображении кривые, заданные параметрически. Монохромным считается изображение, состоящее из точек двух типов: контура, ограничивающего объект (например, окружность, ограничивающая круг), и фоновых точек, к которым относятся точки как вне, так и внутри объекта. Поэтому полутоновое изображение должно быть предварительно трансформировано в монохромное (содержащее только контур объекта и фон) с использованием какого-либо градиентного фильтра, например фильтра Собеля (Sobel), Превитта (Prewitt) [25,31], Кенни (Canny) [32], и последующей пороговой обработки. Задача преобразования Хо состоит в выделении кривых, проходящих через максимальное количество точек контура объекта.

Принцип преобразования Хо состоит в следующем. Пусть  $F(x, y, a_1, a_2, \dots, a_n) = 0$  — некоторая функция, задающая на плоскости  $(x, y)$  семейство кривых с параметрами  $a_1, a_2, \dots, a_n$ . Параметры семейства кривых образуют фазовое пространство, каждая точка которого (конкретные значения набора  $a_1, a_2, \dots, a_n$ ) соответствует некоторой кривой на плоскости  $(x, y)$ . Ввиду дискретности машинного представления и входных данных (изображения) требуется перевести непрерывное фазовое пространство в дискретное. Для этого в фазовом



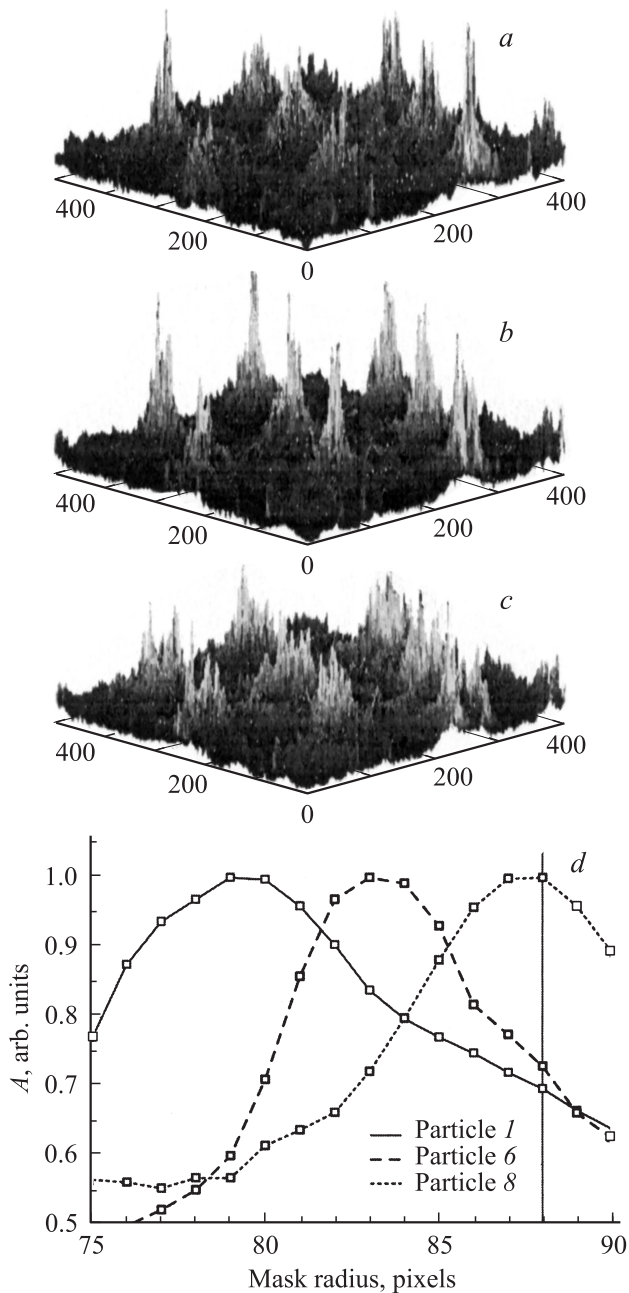
**Рис. 2.** Последовательность преобразований исходного изображения в процессе распознавания структур, граница которых обладает радиальной симметрией. *a* — исходное изображение ростовой плоскости опала (111) с пронумерованными частицами  $a\text{-SiO}_2$ . *b* — монохромное изображение границ частиц  $a\text{-SiO}_2$ , полученное после применения фильтра Кенни и пороговой обработки. *c* — изображение квадратной матрицы  $177 \times 177$  пикселей со вписанной окружностью радиуса  $k = 88$  пикселей. *d* — результирующая матрица, полученная сверткой матрицы  $A_{nmk}/k$  (*b*) с ядром (*c*), для слоя, соответствующего радиусу  $k = 88$  пикселей. По осям абсцисс и ординат отложены индексы, а по оси аппликата — значения элементов матрицы. Нумерация пиков соответствует нумерации частиц  $a\text{-SiO}_2$  на изображении *a*. *e* — исходное изображение опала с нанесенными окружностями, найденными в результате распознавания. Для ряда пар частиц (например, частицы 3 и 5) хорошо виден эффект спекания, т.е. пересечение соответствующих окружностей. Нумерация частиц та же, что на изображении *a*.

пространстве  $a_1, a_2, \dots, a_n$  вводится „сетка“, разбивающая его на „ячейки“ достаточно малого размера. Каждой ячейке можно поставить в соответствие число  $A$ , указывающее количество точек контура объекта, принадлежащих кривой с параметрами данной ячейки. В результате можно найти кривые  $F(x, y, a_1, a_2, \dots, a_n) = 0$ , на которых лежит наибольшее количество точек контура объекта.

В нашем случае задача  $F(x, y, x_0, y_0, R_0) = 0$  состоит в поиске окружностей неизвестного радиуса с неизвестными координатами центра  $(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 - R_0^2 = 0$ . При переходе от непрерывного пространства параметров  $(x_0, y_0, R_0)$  к дискретному последнее представляет собой трехмерный массив целых неотрицательных чисел  $A_{nmk}$ , индексы которого  $(n, m, k)$  задают набор параметров  $(x_0, y_0, R_0)$ . Два индекса этого массива  $(n, m)$  определяют координаты центров окружностей (соответствуют паре  $x_0, y_0$ ) в пространстве изображения, а третий индекс  $(k)$  определяет радиус окружности и соответствует  $R_0$ . Для дальнейшего изложения целесообразно ввести понятие двумерного „сечения“  $B_{nm}$  трехмерного массива  $A_{nmk}$ . При этом массив представ-

ляет собой последовательность двумерных сечений с размерностью  $n \times m$ , совпадающей с размерностью исходного изображения, и упорядоченную по возрастанию радиуса  $R_0$ .

Собственно преобразование исходного изображения (например, СЭМ-изображения опала) в трехмерный массив чисел состоит в том, что каждому элементу  $A_{nmk}$  присваивается значение, равное количеству точек контура изображения (например, контура, ограничивающего частицы  $a\text{-SiO}_2$ ), лежащих на окружности с центром в точке  $(n, m)$  и радиусом, равным  $k$ . Следует отметить, что процедура подсчета числа точек монохромного изображения, лежащих на окружности радиуса  $k$  эквивалентна нахождению дискретной свертки изображения с ядром (маской), представляющим собой квадратную матрицу размером  $2k + 1$ . Элементы этой матрицы, лежащие на вписанной окружности, равны 1, а остальные — нулю. Таким образом, алгоритм включает в себя ряд последовательных преобразований исходного изображения. На рис. 2 на примере фрагмента СЭМ-изображения ростовой плоскости (111) образца синтетического опала продемонстрирована эта последователь-



**Рис. 3.** Схематическое представление фрагмента трехмерного массива данных  $A_{nmk}/k$ , получаемого в результате выполнения описанного преобразования контурного изображения, представленного на рис. 2, *b*, для радиусов маски  $k = 75$  (*a*), 88 (*b*) и 99 пикселей (*c*). Показаны три сечения, среднее ( $k = 88$  пикселей) соответствует рис. 2, *d*. Единицы измерения вдоль осей координат те же, что на рис. 2, *d*. *d* — нормированные на максимум зависимости высоты пиков свертки от радиуса маски, соответствующие частицам, обозначенным на рис. 2, *a* цифрами 1, 6 и 8. Вертикальная линия отмечает свертку с  $k = 88$  пикселей.

ность трансформаций. Фрагмент исходной полутоновой картинки (рис. 2, *a*) с помощью фильтра Кенни преобразуется в монохромное изображение границ (рис. 2, *b*).

Последнее в свою очередь подвергается описанному преобразованию, аналогичному преобразованию Хо. На рис. 2, *d* в качестве примера представлено одно сечение результирующего трехмерного массива  $A_{nmk}$ , являющееся результатом свертки монохромного изображения с маской (рис. 2, *c*), радиус которой  $k = 88$  пикселей.

Получаемый в результате описанного выше преобразования трехмерный массив  $A_{nmk}$  является входной информацией для процедуры распознавания квазисферических объектов, состоящей в нахождении их радиусов и координат центров. Как уже указывалось, массив состоит из ряда двумерных сечений  $B_{nm}$ , представляющих собой, подобно двумерному массиву, изображенному на рис. 2, *d*, свертки контурного изображения (рис. 2, *b*) с ядрами различных радиусов  $k$ . Схематично структура трехмерного массива представлена на рис. 3, *a–c*, где показаны три из  $k_{\max}$  двумерных сечений. Нетрудно видеть, что локальные экстремумы (пики) на рис. 2, *d* совпадают с центрами соответствующих частиц  $a\text{-SiO}_2$ , видимых на рис. 2, *a*. Что касается радиуса отдельной частицы, то он определяется по зависимости высоты пика от радиуса ядра свертки  $k$ , которая всегда имеет выраженный экстремум. За радиус распознанной частицы принимается радиус маски  $k$ , при котором соответствующий пик свертки достигает своего максимального значения, а за координаты ее центра — координаты этого пика ( $n, m$ ). Сказанное иллюстрирует рис. 3, *d*, где представлены нормированные зависимости высоты пиков свертки от радиуса маски  $k$  для частиц, обозначенных на рис. 2, *a* цифрами 1, 6 и 8. Вертикальная линия отмечает свертку с радиусом маски  $k = 88$ , изображенную на рис. 3, *d*. При этом значении радиуса своего максимума достигает кривая, соответствующая частице 8, и именно этот радиус (выраженный в данном случае в пикселях) принимается истинным для данной частицы.

#### 4. Результаты и обсуждение

В данном разделе представлены результаты обработки СЭМ-изображения опала с помощью описанного выше алгоритма. Мы остановимся на результатах обработки изображения ростовой поверхности (111), представленной на рис. 1, *a* (при обработке изображения не учитывались частицы, находящиеся на его границах). Это изображение принадлежит образцу, который ранее был подробно исследован методами оптической спектроскопии. На основании анализа спектров пропускания был определен ряд его структурных параметров, включая средний диаметр частиц  $a\text{-SiO}_2$ , который оценивался как  $D = 315 \pm 15$  nm [27].

В результате обработки СЭМ-изображения (рис. 1, *a*) были определены следующие статистические характеристики ансамбля частиц  $a\text{-SiO}_2$ , принадлежащих ростовой плоскости (111): средний диаметр частиц  $\bar{D} = 316.2$  nm, второй момент распределения (дис-

персия)  $\sigma^2 = 94.1 \text{ nm}^2$ , среднеквадратичное отклонение  $\sigma = 9.7 \text{ nm}$ , полуширина контура распределения  $22.8 \text{ nm}$ , что соответствует разбросу диаметров в 7.2% по уровню 0.5. Среднее расстояние между центрами плотноупакованных частиц  $a\text{-SiO}_2$  из-за эффекта спекания оказалось несколько меньше, чем  $\bar{D}$ , и составило  $\bar{a}_{00} = 315.2 \text{ nm}$ . Процесс спекания можно рассматривать как взаимопроникновение сфер, в результате которого расстояние  $\bar{a}_{00}$  между их центрами уменьшается на величину  $\Delta\bar{a}$ , которая в данном случае составляет  $\sim 1 \text{ nm}$ . Для характеристики этого эффекта введем коэффициент спекания [18,19]

$$\chi = (\bar{D} - \bar{a}_{00})/\bar{a}_{00} = \Delta\bar{a}/\bar{a}_{00}, \quad (1)$$

который для поверхностного слоя (111) (рис. 1, а) составляет  $\chi = 0.0032$ . Используя эту величину, можно определить скорректированный с учетом эффекта спекания фактор заполнения объема решетки частицами  $a\text{-SiO}_2$ . Как известно, в идеальной плотноупакованной ГЦК-решетке сферы занимают  $f_{00} = \pi/3\sqrt{2} = 0.740$  объема. При слабом изотропном спекании фактор заполнения выражается как [18,19]

$$f_0 = f_{00} \frac{1 - 3\chi^2(3 - \chi)}{(1 - \chi)^3} \approx f_{00}(1 + 3\chi). \quad (2)$$

Из соотношения (2) следует, что при малом  $\chi$  фактор объемного заполнения  $f_0$  пропорционален линейному изменению межцентрового расстояния  $\Delta\bar{a}$  по трем координатам, число которых определяет коэффициент 3. При  $\chi = 0.0032$  фактор заполнения  $f_0 = 0.747$ , т.е. удельный объем, занимаемый частицами  $a\text{-SiO}_2$ , увеличился  $\sim 1\%$ , что свидетельствует о незначительном спекании поверхностного слоя (111). Эта величина, однако, является характеристикой только изучавшегося нами поверхностного слоя, который может быть более рыхлым, чем внутренние слои образца. Действительно, на основании оптических экспериментов в работе [21] при изучении синтетического опала с постоянной решетки  $a_{00} = 280 \pm 15 \text{ nm}$  были определены значения коэффициента спекания  $\chi = 0.011$  и коэффициента заполнения  $f_0 = 0.77$ , которые описывали эффекты более сильного спекания в объеме образца.

Значение дисперсии размера частиц  $a\text{-SiO}_2$ , определенное с использованием СЭМ-изображений, интересно сравнить с оценкой дисперсии, полученной в результате теоретического анализа данных по пропусканию света [17]. Рассмотрим результаты, полученные на одном и том же образце, для которого из оптических экспериментов было определено значение  $D = 315 \pm 15 \text{ nm}$ , а из проведенного в настоящей работе анализа СЭМ-изображений —  $\bar{D} \sim 316 \text{ nm}$ . Как было установлено в работе [17], в спектрах оптического пропускания экспериментально наблюдаемая ширина полосы, связанной с брэгговской дифракцией света на системе плоскостей (111), существенно больше теоретической (рас-

считанной для идеальной ГЦК-структуры, состоящей из полностью идентичных сфер), что связывалось в первую очередь с разбросом размера частиц  $a\text{-SiO}_2$ . В частности, при заполнении образца опала пропиленгликолем теоретическая ширина фотонной зоны (111) составляет  $\Lambda_{(111)} \sim 7 \text{ nm}$ , в то время как область нулевого пропускания в спектрах существенно больше ( $\sim 25 \text{ nm}$ ), а полуширина полосы (111) в свою очередь еще в 2 раза больше области непропускания и составляет  $\Delta\lambda_{(111)} \sim 50 \text{ nm}$ . Оценка уширения полосы (111) с использованием формулы Брэгга показывает, что экспериментальное значение  $\Delta\lambda_{(111)} \sim 50 \text{ nm}$  определяет разброс в размере частиц  $\sim 22 \text{ nm}$ , или  $\sim 7\%$  от среднего диаметра  $D \sim 315 \text{ nm}$  в исследованном образце. Это значение дисперсии размера частиц  $a\text{-SiO}_2$  в точности совпадает с соответствующей величиной, полученной в настоящей работе для того же образца в результате обработки СЭМ-изображений.

## 5. Заключение

В работе выполнено экспериментальное исследование синтетических опалов с помощью метода сканирующей электронной микроскопии и проведена обработка полученных изображений с целью характеристики кристаллической структуры опалов и определения статистических характеристик ансамбля частиц  $a\text{-SiO}_2$ . Для обработки СЭМ-изображения был разработан алгоритм, основанный на процедуре распознавания объектов, граница которых обладает радиальной симметрией. В результате обработки СЭМ-изображений ростового слоя (111) образца синтетического опала, который исследовался ранее методами оптической спектроскопии, были определены следующие параметры: средний диаметр частиц  $a\text{-SiO}_2$   $\bar{D} = 316.2 \text{ nm}$ , полуширина контура распределения  $22.8 \text{ nm}$ , что соответствует разбросу диаметров в 7.2% по уровню 0.5, среднее расстояние между центрами частиц  $\bar{a}_{00} = 315.2 \text{ nm}$ . Эти параметры позволили рассчитать коэффициент спекания частиц  $a\text{-SiO}_2$   $\chi = 0.0032$  и фактор заполнения ими кристаллической решетки опала  $f_0 = 0.747$ , который лишь незначительно отличается от теоретической величины 0.740, соответствующей модели точечного контакта недеформированных сфер в плотноупакованной ГЦК-решетке. Сравнение результатов теоретической обработки оптических спектров и СЭМ-изображений свидетельствует о количественном совпадении структурных параметров, определенных с помощью этих двух экспериментальных методик.

Авторы благодарят А.А. Каплянского за поддержку и критические замечания, М.И. Самойловича за предоставление образцов синтетических опалов, В.Г. Голубева, В.А. Кособукина и А.В. Анкудинова за обсуждение работы и критические замечания.

Исследования опалов методом СЭМ были выполнены в the Centralized Materials Characterization Facility of A.J. Drexel Nanotechnology Institute, методом ПЭМ — в Penn Regional Nanotechnology Facility, University of Pennsylvania.

## Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn. Photonic crystals: molding the flow of light. Princeton Univ. Press (1995). 158 p.
- [2] Photonic crystals, fabrication and applications / Eds K. Inoue, K. Ohtaka. Springer (2004). 348 p.
- [3] Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Л.К. Казанцева. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Наука, Новосибирск (1980). 184 с.
- [4] V.A. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Nuovo Cimento D* **17**, 1349 (1995).
- [5] А.В. Барышев, А.В. Анкудинов, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. *ФТТ* **44**, 1573 (2002).
- [6] А.В. Барышев, А.А. Каплянский, В.А. Кособукин, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, Д.Е. Усвят. *ФТТ* **45**, 434 (2003).
- [7] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **70**, 113 104 (2004).
- [8] S.R. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, C. Jouanin. *Phys. Rev. E* **63**, 056 603 (2001).
- [9] А.В. Селькин, А.Ю. Билибин, А.Ю. Меньшикова, Ю.А. Пашков, Н.Н. Шевченко, А.Г. Баженова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **69**, 1111 (2005).
- [10] E. Palacios-Lidón, V.H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López. *J. Appl. Phys.* **97**, 63 502 (2005).
- [11] I.I. Tarhan, G.H. Watson. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 315 (1996).
- [12] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3860 (1997).
- [13] [www.dukescientific.com](http://www.dukescientific.com); [www.shokubai.co.jp](http://www.shokubai.co.jp).
- [14] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1996). 675 p.
- [15] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Боейник. *ФТП* **36**, 1122 (2002).
- [16] М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов. *ФТТ* **49**, 2174 (2007).
- [17] М.В. Рыбин, К.Б. Самусев, М.Ф. Лимонов. *ФТТ* **50**, 421 (2008).
- [18] Г.М. Гаджиев, В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, В.В. Травников. *ФТП* **39**, 1423 (2005).
- [19] G.V. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.V. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B* **72**, 205 115 (2005).
- [20] A.A. Cabanov, Y. Jun, D.J. Norris. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3573 (2004).
- [21] О.А. Кавтрева, А.В. Анкудинов, А.Г. Баженова, Ю.А. Кумзеров, М.Ф. Лимонов, К.Б. Самусев, А.В. Селькин. *ФТТ* **49**, 674 (2007).
- [22] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. *ФТТ* **49**, 2010 (2007).
- [23] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, M. Inoue, P.B. Lim, A.V. Sel'kin, G. Yushin, M.F. Limonov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 063 906 (2007).
- [24] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin. *Phys. Rev. E* **71**, 16 615 (2005).
- [25] R. Gonzalez, R.E. Woods. *Digital image processing*. Addison-Wesley Publishing Company (1992). Ch. 7.
- [26] A.V. Baryshev, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usvyat, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **73**, 205 118 (2006).
- [27] A.V. Baryshev, A.B. Khanikaev, H. Uchida, M. Inoue, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **73**, 033 103 (2006).
- [28] 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.: Fund. Appl.* **4**, 146 (2006).
- [29] M.V. Rybin, K.B. Samusev, M.F. Limonov. *Photon. Nanostruct.: Fund. Appl.* **5**, 119 (2007).
- [30] 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**, in print (2008).
- [31] I. Sobel. *An isotropic image gradient operator. Machine vision for three-dimensional sciences*. Academic Press (1990). P. 376.
- [32] J. Canny. *IEEE Trans. Patt. Anal. Mach. Intell.* **8**, 679 (1986).