

Исследование двумерных и квазитрехмерных инвертированных опалов методами SAXS, GISAXS и атомно-силовой микроскопии

И. С. Дубицкий, Н. А. Григорьева, А. А. Мистонов, Г. А. Вальковский, И. С. Шишкин, С. В. Григорьев



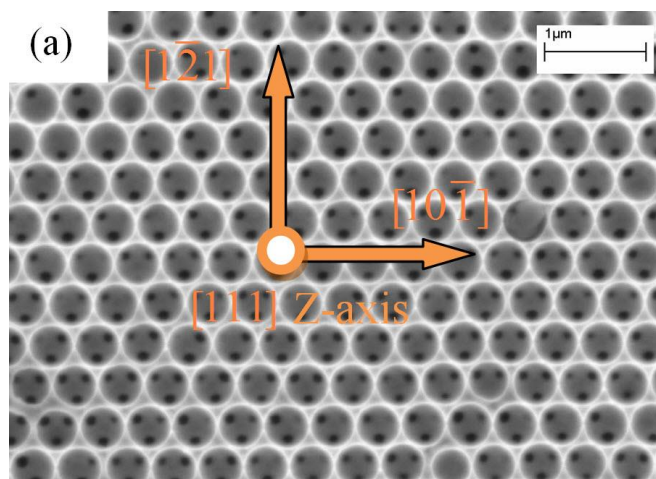
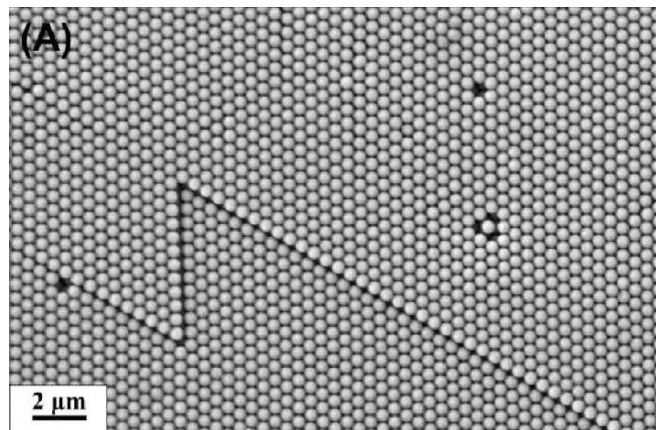
Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
кафедра Ядерно-физических методов исследования



НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики

E-mail: i.dubitsky@phys.spbu.ru

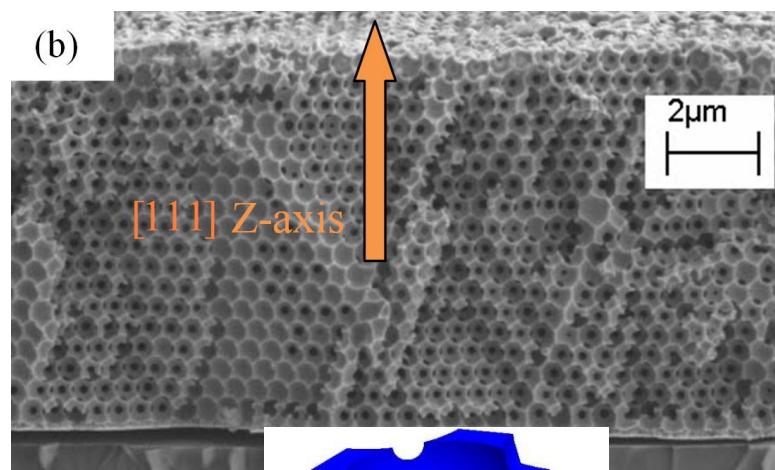
Инвертированные опалоподобные структуры



1) Коллоидный кристалл был синтезирован методом вертикального осаждения микросфер (средний диаметр микросфер - 500 nm) [1]

2) Пустоты в коллоидном кристалле заполнялись никелем или кобальтом методом электрокристаллизации [2]

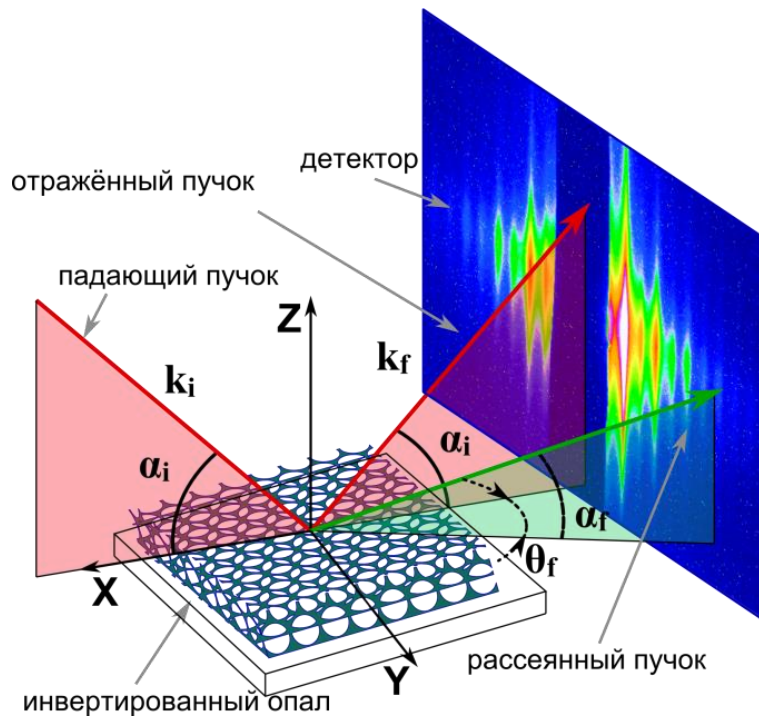
3) Микросферы были **растворены** в толуоле



[1] Napolskii, et. al., Langmuir, **26**(4), 2346-2351, (2009)

[2] Sapoletova, et. al., Phys. Chem. Chem. Phys., **12**(47), 15414-15422, (2010)

GISAXS (Grazing-incidence small-angle X-ray scattering)

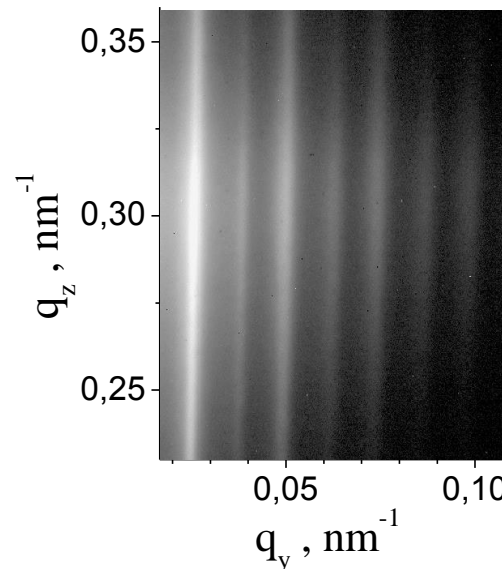


Ось OZ соответствует кристаллографическому направлению [111]

Ось OX соответствует кристаллографическому направлению [20-2]

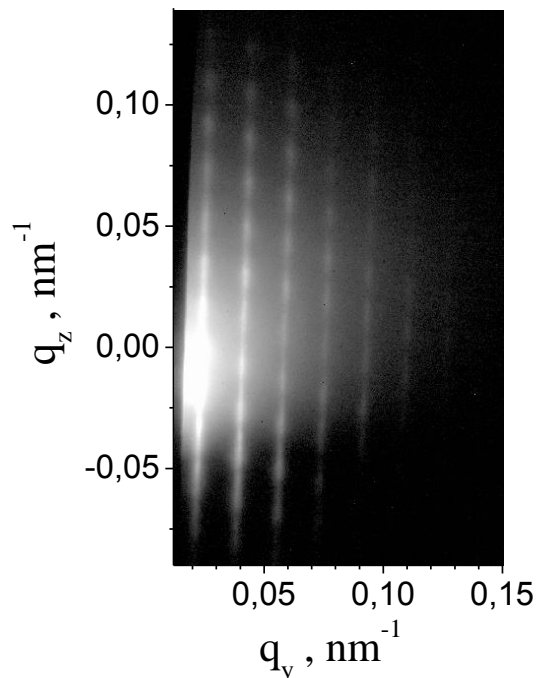
Эксперименты были проведены на станции DUBBLE BM26 в European Synchrotron radiation facility (ESRF, France).

- Длина волны $\lambda = 0.095 \text{ nm}$
- $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$
- Расстояние образец-детектор: 6.5 m
- Типичное время экспозиции: 300 s
- Образцы вращались вокруг оси [111]
- Расходимость пучка: 5 микрорадиан

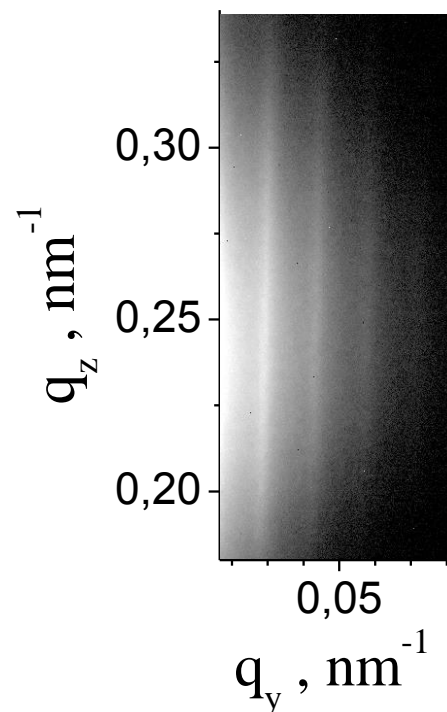


Картина GISAXS рассеяния на ИОПС

GISAXS как метод исследования поверхности ИОПС



GISAXS рассеяние. Прямой опал (полистирол) толщиной 40 монослоев



GISAXS рассеяние. ИОПС на основе никеля, 3.5 монослоя

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

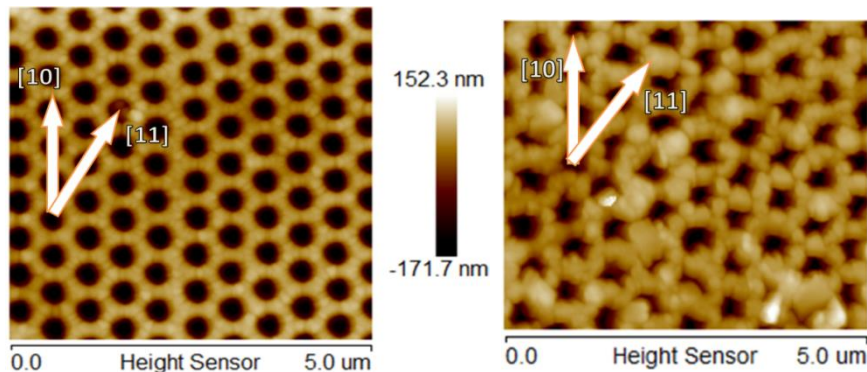
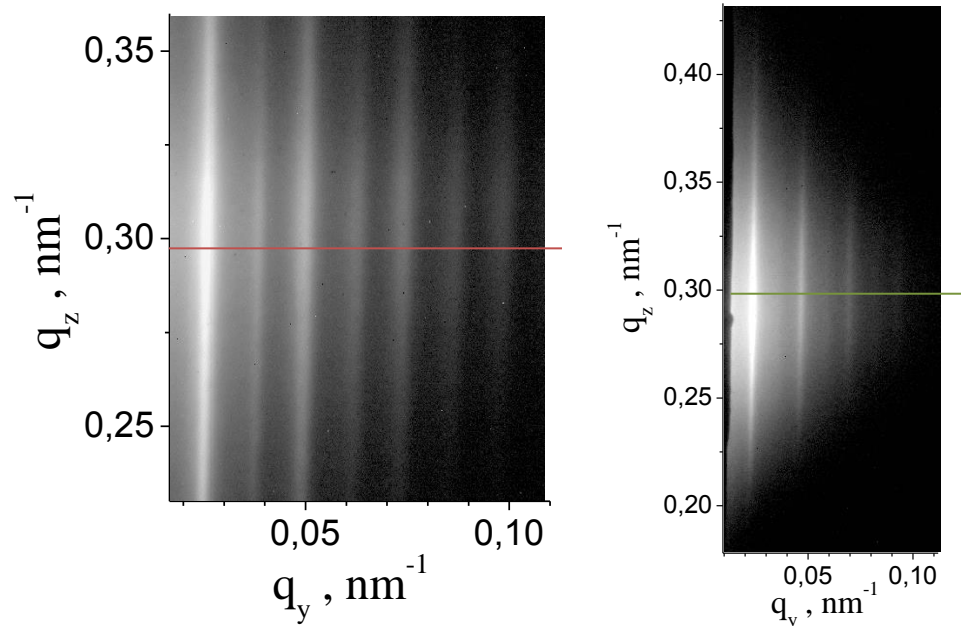
$$\beta_{ps} \approx 3 \cdot 10^{-9}$$



$$\beta_{Co,Ni} \approx 5 \cdot 10^{-7}$$

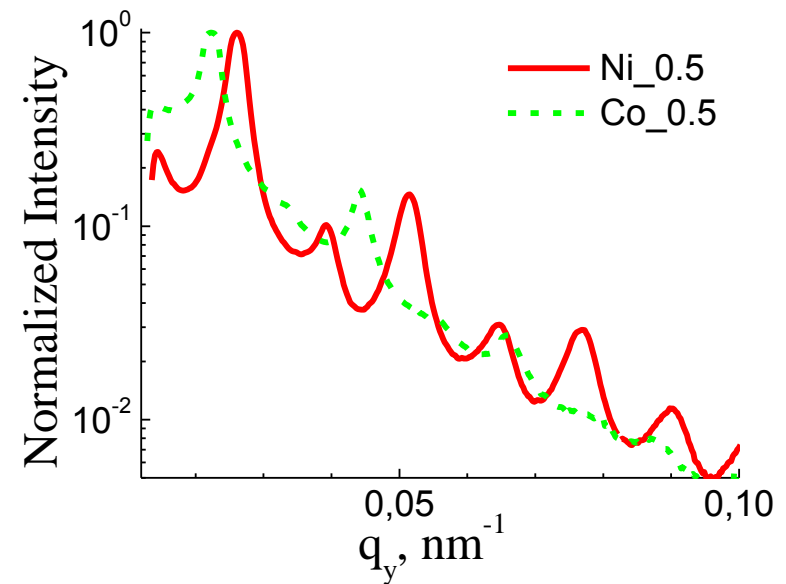
1. Рассеяние наблюдалось только при углах скольжения, меньших угла полного внешнего отражения (0.25° для кобальта и никеля)
2. С помощью метода GISAXS возможно изучение **только поверхности ИОПС**. Но качество поверхности деградирует с ростом числа слоев [2]. Возможно исследование тонких образцов (до 4 монослоев)

Вклад форм-фактора



ИОПС, выполненной из никеля
(толщина 0.5 монослоя)

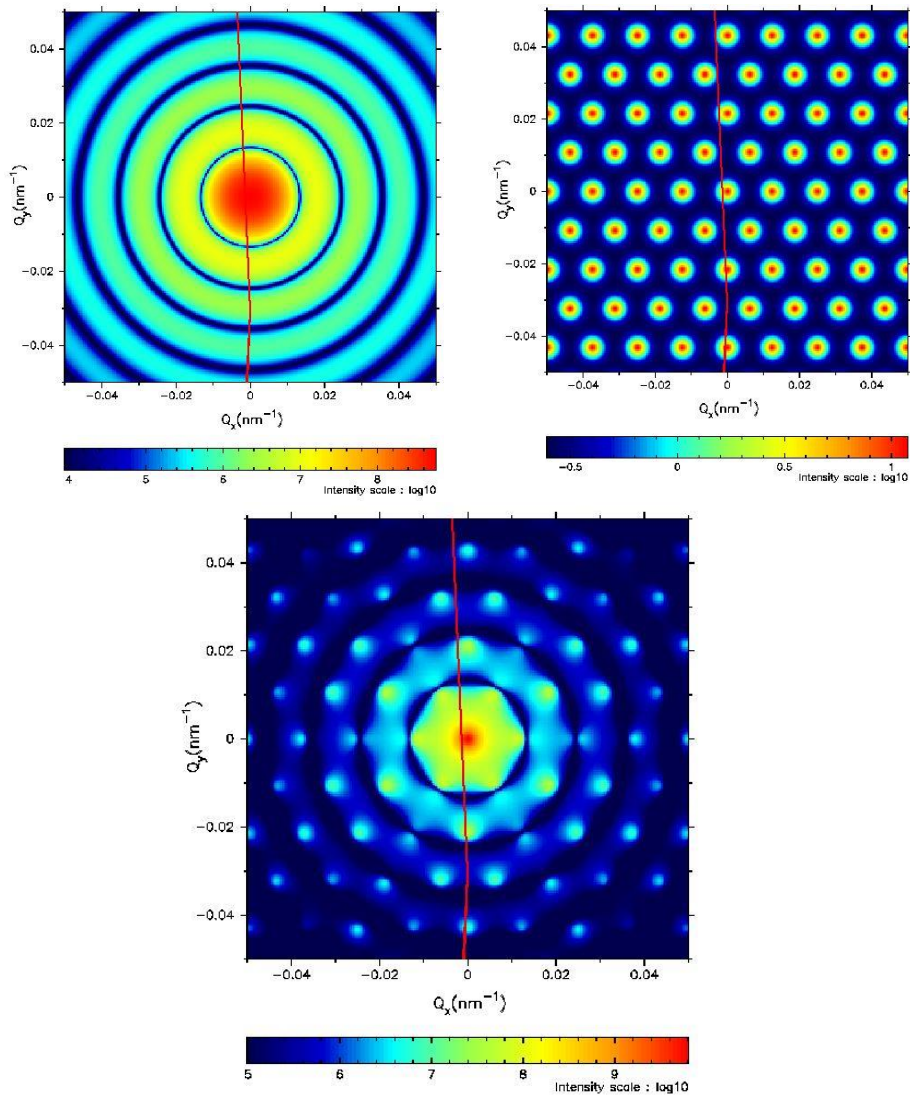
ИОПС, выполненной из кобальта
(толщина 0.5 монослоя)



Промежуточные слабые максимумы
связаны с вкладом форм-фактора

Падающее излучение направлено вдоль оси [11]

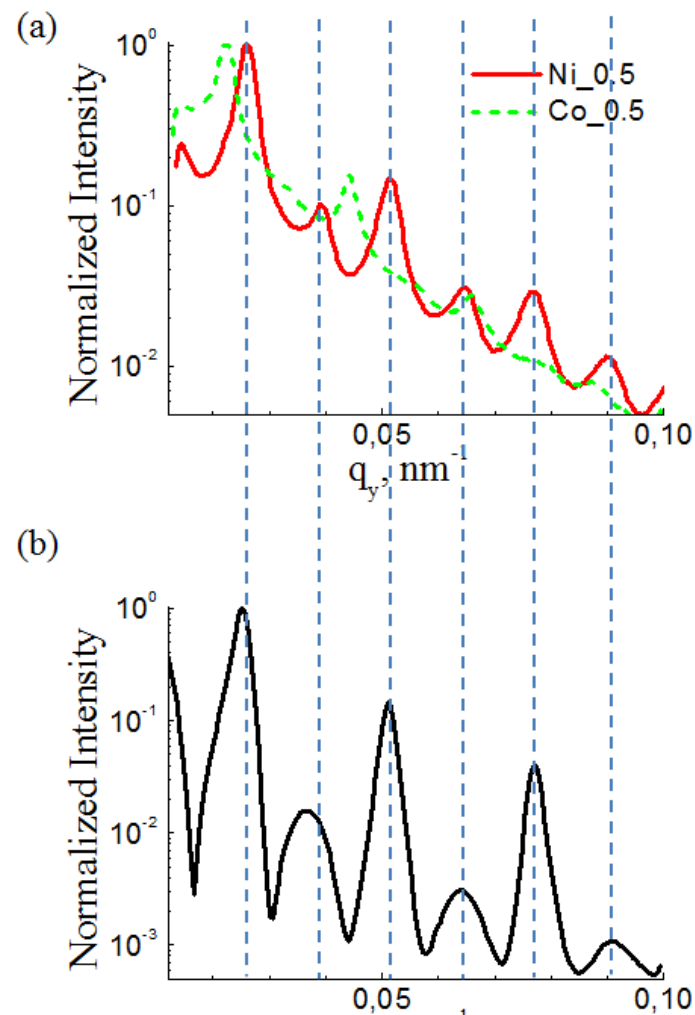
Моделирование GISAXS рассеяния



Обратное пространство 2D ИОПС

Моделирование было проведено в пакете ISGISAXS [3]

[3] R. Lazzari, Journal of Applied Crystallography, **35**(4), p. 406-421, (2002)



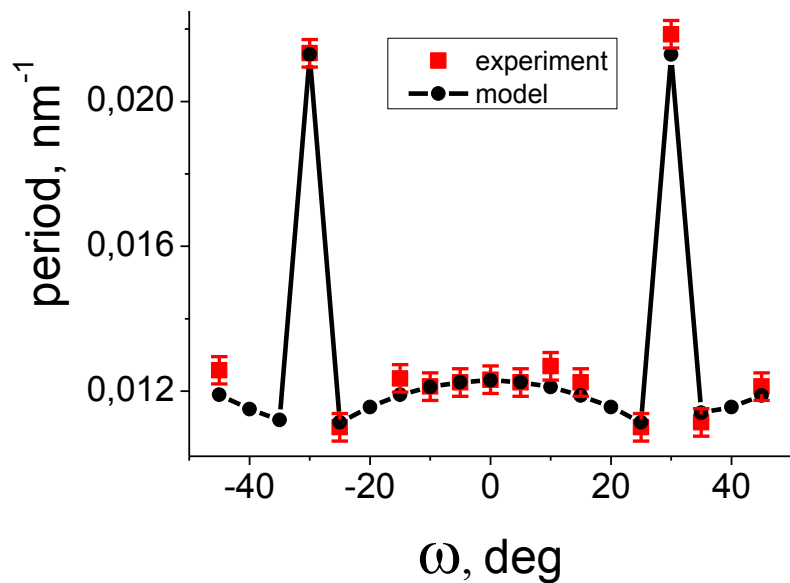
Возможно разделение вкладов форм-фактора и структурного фактора в картину рассеяния

Структурный фактор

Допущения:

- Рассматриваются только прямой и отраженный пучки
- Для простоты форма пика предполагается квадратной

Результат:



Угол $\omega = 0$ соответствует ориентации образца, при которой один падающий пучок направлен вдоль направления [10]

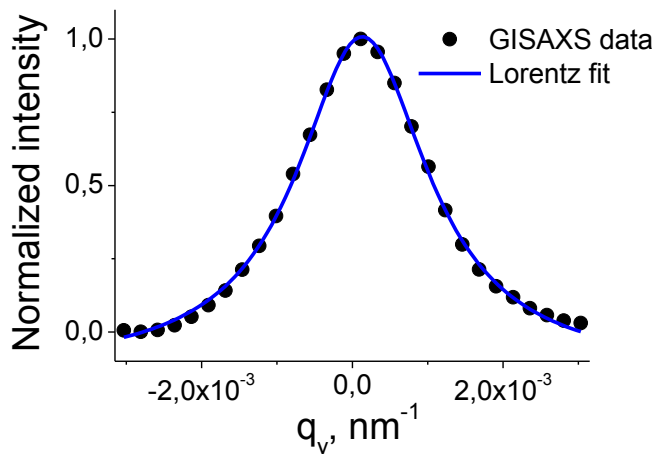
Для двух особых углов 0 и 30 градусов период может быть определен с помощью простых соотношений $a = 4\pi / (\sqrt{3}\Delta)$ и $a = 4\pi / (\Delta)$ где, Δ - период чередования полос

Период чередования полос в зависимости от угла поворота образца вокруг вертикальной оси (направление [111])

Несовершенства структуры

Классификация дефектов по Гинье [4]:

- ● Несовершенства 1-го рода, связанные с корреляцией форм-факторов структурных элементов при сохранении дальнего порядка. Описание: корреляционная функция



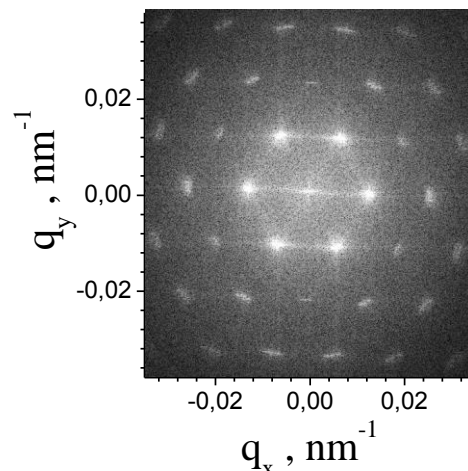
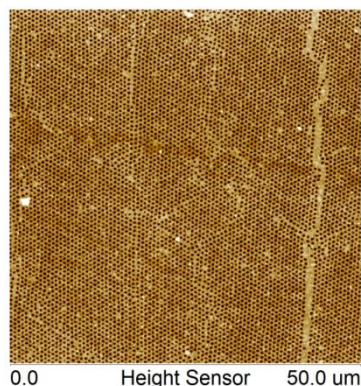
Лоренцева форма пиков



Корреляционная функция: $y(r) \sim \exp(-r / \Lambda)$ $\Lambda \approx 6 \mu\text{m}$

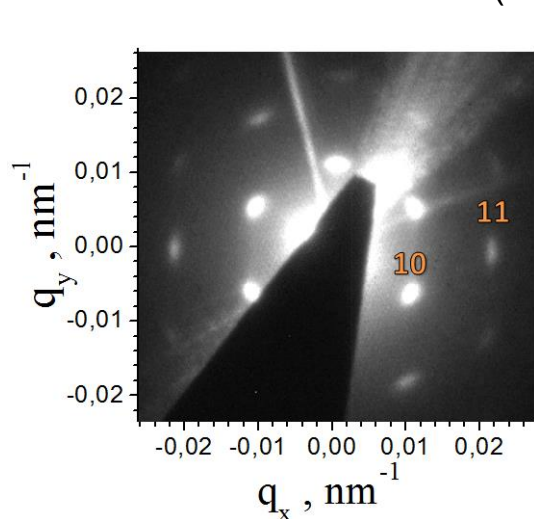
- Несовершенства 2-го рода, связанные с нарушением дальнего порядка (разрешение установки слишком мало)

- Мозаичность

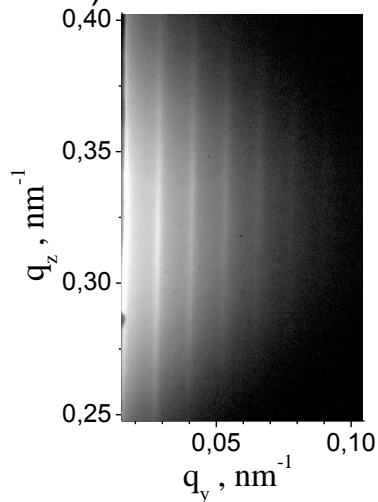


SAXS и GISAXS

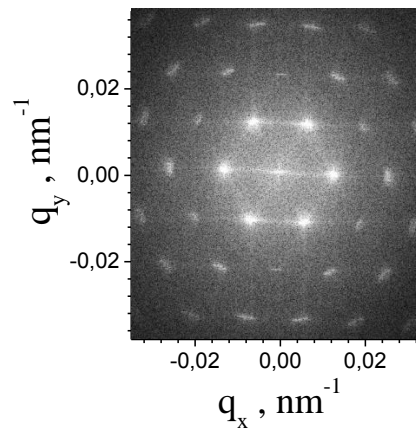
ИОПС на основе кобальта (0.5 монослоя):



SAXS



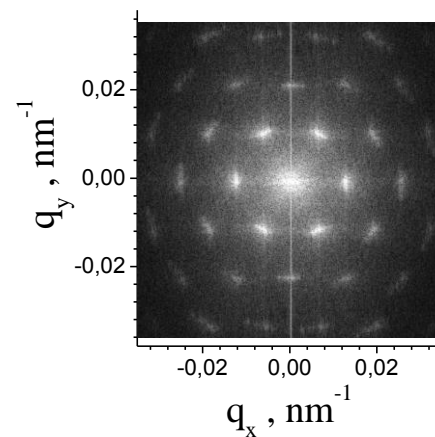
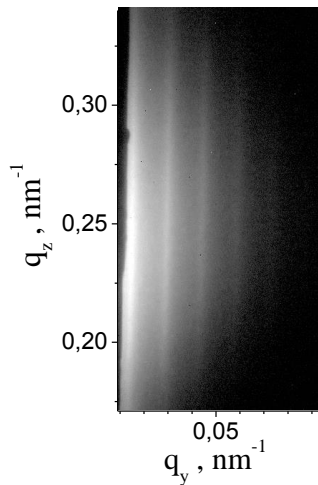
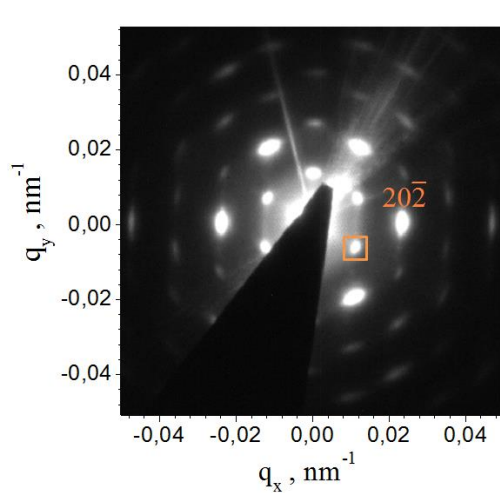
GISAXS (направление [10])



Измеренные периоды структур совпадают

Фурье-образ ACM изображения

ИОПС на основе никеля (3.5 монослоя):



Период, измеренный с помощью SAXS, больше на 30 нм

- С помощью метода GISAXS возможно исследование **поверхности тонких** образцов ИОПС (до 4 слоев) на основе никеля и кобальта
- **Разделены вклады** форм-фактора и структурного фактора в картину рассеяния на поверхности ИОПС.
- Дефекты поверхности относятся к несовершенствам первого рода по Гинье. Корреляционная функция имеет **экспоненциальную форму**
- Период ИОПС на основе **никеля 490 нм**, на основе **кобальта 560 нм**.
Корреляционная длина **6 микрон**
- Периоды структуры, измеренные в рамках SAXS и GISAXS, совпадают для двумерных образцов и отличаются на 30 нм для более толстых ИОПС (3.5 монослоя)

Спасибо за внимание!

E-mail: i.dubitsky@phys.spbu.ru