

Образцы

Инвертированные опалоподобные структуры (ИОПС) получали путём заполнения пустот опала, синтезированного из полистирольных микросфер диаметром 540 ± 10 нм, уложенных в плотную шаровую упаковку. При растворении микросфер в толуоле образуются упорядоченные пористые материалы (рис. 1). Синтез образцов проводился студентами и аспирантами факультета Наук о Материалах Московского Государственного Университета им. Ломоносова.

Методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения (USAXS) было показано, что невозможно вырастить пленки ИОПС с идеальной ГЦК-структурой [1-3].

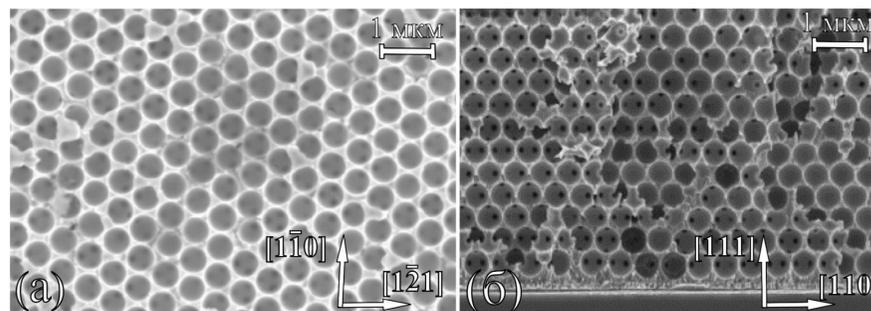


Рис. 1. СЭМ изображение плёнки инвертированной опалоподобной структуры на основе Со: вид сверху (а) и поперечный срез образца (б).

USAXS эксперимент

Несовершенство кристаллической структуры ИОПС на основе Со изучали методом USAXS, используя в качестве образцов пленки разной толщины, которые обозначаются в качестве индекса в названии образца - Co_n ($n = 0.5, 2, 7, 17, 20, 26$ слоёв). 1 слой соответствует плотноупакованным сферам в гексагональном порядке.

Эксперимент был проведён в ESRF на линии BM26 «DUBBLE» (рис. 2). Параметры эксперимента: длина волны $\lambda = 1.033$ Å, площадь засветки образца 0.5×0.5 мм, использовался двумерный CCD-детектор «Photonic Science» с разрешением 4008×2671 пикселей и размером пикселя 23×23 мкм, расстояние образец-детектор равнялось 7040 мм, время измерения одной дифракционной картины составляло 5 с. Образец поворачивался вокруг оси роста исходного опала по отношению к падающему рентгеновскому пучку в диапазоне углов $\omega \in [-60^\circ; 60^\circ]$ с шагом 1° . Пример двумерной картины малоугловой рентгеновской дифракции на образце Co_{26} представлен на рис. 3.

Двумерные картины рассеяния для всех значений толщины n были проинтегрированы вдоль плоскости $\{20\bar{2}\}$ и получены зависимости $I(q, \omega)$ (рис. 4).

Кроме локализованных дифракционных пиков, соответствующих узлам обратной решётки ГЦК структуры, наблюдались дифракционные стержни, соответствующие сдвиге в чередовании слоев вдоль кристаллографической оси $[111]$.

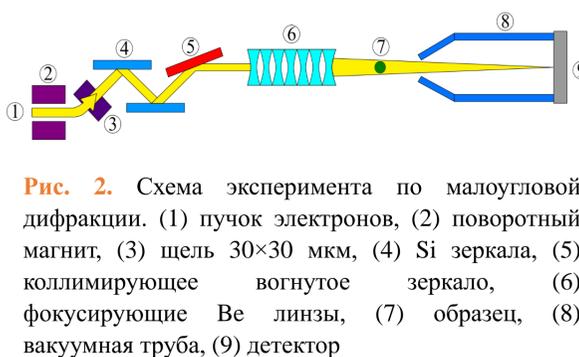


Рис. 2. Схема эксперимента по малоугловой дифракции. (1) пучок электронов, (2) поворотный магнит, (3) щель 30×30 мкм, (4) Si зеркала, (5) коллимирующее вогнутое зеркало, (6) фокусирующие Be линзы, (7) образец, (8) вакуумная труба, (9) детектор

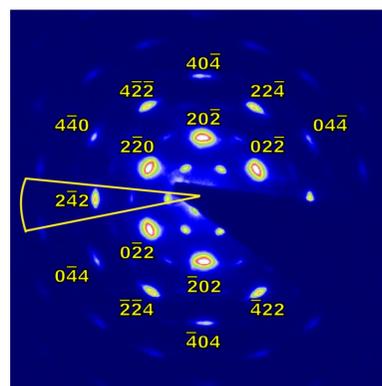


Рис. 3. Картина дифракции синхротронного излучения на образце Co_{26} при угле вращения $\omega = 0^\circ$

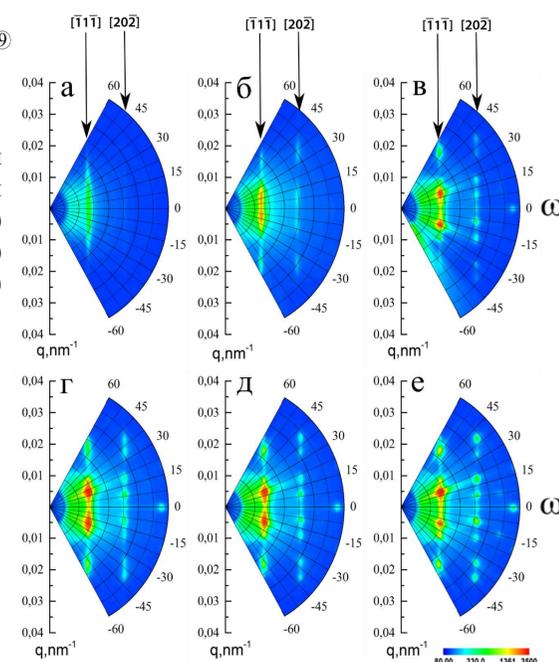


Рис. 4. Срез обратного пространства зависимости $I(q, \omega)$ для $Co_{0.5}$ (а), Co_2 (б), Co_7 (в), Co_{17} (г), Co_{26} (е)

Результаты

Для построения и анализа трёхмерного обратного пространства использовалась программа 3D Reciprocal Space Reconstruction (рис. 5). Зависимости интенсивностей рассеяния вдоль стержней от координаты l вдоль осей $[20\bar{2}]$ и $[02\bar{2}]$ для разных толщин n представлено на рис. 6.

Пересчёт координаты детектора по оси абсцисс производился по формулам:

$$l = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{M \cdot p \cdot \sqrt{\left(\frac{4\pi}{\lambda q}\right)^2 - 1}}{SD}, \quad (1)$$

где l – безразмерный индекс Миллера; ω – угол между нормалью к поверхности образца и пучком; M – номер пикселя детектора; p – размер пикселя детектора; λ – длина волны; SD – расстояние образец-детектор; q – расстояние от центра до пика $20\bar{2}$ на двумерной карте дифракции при $\omega = 0$. По оси ординат зависимости нормированы на максимальное значение интенсивности для образца Co_{26} .

Для количественного описания «идеальности» структуры была применена теория Вильсона [4]. Из каждой зависимости на рис. 6 определена вероятность ГЦК упаковки α и построена её зависимость от толщины n (рис. 7) [3].

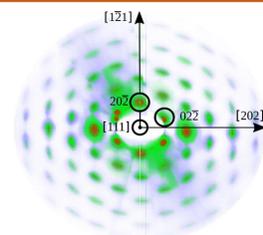


Рис. 5. Трёхмерная реконструкция обратного пространства для ИОПС Co_{26}

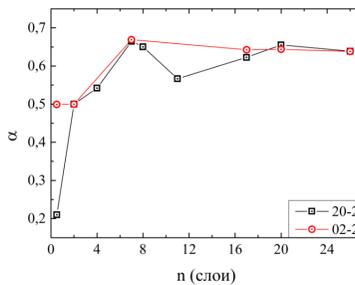


Рис. 7. Зависимость вероятности упаковки от толщины ИОПС на основе Со

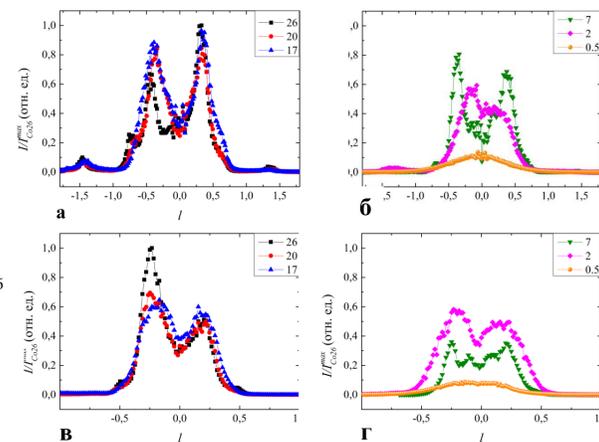


Рис. 6. Зависимость интенсивности стержней вдоль осей $[20\bar{2}]$ (а, б) и $[02\bar{2}]$ (в, г) от безразмерной координаты l для ИОПС на основе Со

Выводы

- Вдоль оси $[20\bar{2}]$ при толщине $n < 4$ преобладает СГПУ упорядочение. Далее с увеличением толщины плёнки, полистирольные микросферы и образованные после их травления пустоты преимущественно укладываются в ГЦК-структуру. Однако, при $n > 7$ слоёв величина упорядочения α составляет 0.64, что говорит о наличии сдвига в чередовании слоёв в выделенном направлении.
- Во втором случае, вдоль оси $[02\bar{2}]$, при $n < 2$ кристалл ИОПС состоит из СГПУ-кристаллитов. Далее, с увеличением числа слоёв плёнки при $n > 7$ значение α не зависит от толщины и составляет 0.65.

Ссылки

- [1] Grigoryeva N.A. et. al. // Phys. Rev. B., Vol. 84, 2011. P. 064405.
- [2] Самусев А.К., Синев И.С., Самусев К.Б., Рыбин М.В., Мистонов А.А., Григорьева Н.А., Григорьев С.В., Петухов А.В., Белов Д.В., Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Голубев В.Г., Лимонов М.Ф. // Физика твёрдого тела, т. 54, вып. 10, 2012, стр. 1946 – 1955.
- [3] Chumakova A.V. et. al. // Phys. Rev. B., Vol. 90, 2014. P. 114103.
- [4] A. J. C. Wilson, X-Ray Optics (Methuen & Co. Ltd., London, 1949)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №14-22-01113 офн_м).