

## Двумерные пространственно-упорядоченные системы $Al_2O_3$ : исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов

С. В. Григорьев<sup>1)</sup>, Н. А. Григорьева<sup>+</sup>, А. В. Сыромятников, К. С. Напольский\*, А. А. Елисеев\*, А. В. Лукашин\*,  
Ю. Д. Третьяков\*, Х. Эккерлебе<sup>△</sup>

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188308 Гатчина Ленинградской обл., Россия

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия,

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

<sup>△</sup> GKSS Research Centre D-21502 Geesthacht, Germany

Поступила в редакцию 26 марта 2007 г.

Работа посвящена изучению структуры пленок анодированного оксида алюминия методом малоуглового рассеяния нейтронов. Получено теоретическое решение для описания нейтронного рассеяния на упорядоченной пористой структуре  $Al_2O_3$ . Анализ данных нейтронного эксперимента продемонстрировал возможность получения пористых мембран с идеально периодической гексагональной упаковкой пор на большой площади ( $\sim 0.5 \text{ см}^2$ ).

PACS: 61.12.Ex, 61.43.Nv

**Введение.** Технология анодирования алюминия и использования оксидных пленок в качестве защитных и декоративных покрытий имеет долгую историю. Первый патент по использованию анодных покрытий для защиты алюминия и его сплавов от коррозии появился в 1923 г. [1]. Совсем недавно анодированный оксид алюминия (anodic aluminum oxide, ААО) вновь привлек внимание исследователей. Это связано с открытием метода двухстадийного анодного окисления [2], позволяющего получать пленки  $Al_2O_3$  с упорядоченной структурой пор, однородно распределенных по размеру. Уникальная пористая структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве неорганических мембран [3, 4], фильтров, носителей для катализаторов, темплатирующего материала для синтеза нанонитей или нанотрубок с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией [4–9], а также 2D фотонных кристаллов [10].

В последние годы прилагаются значительные усилия как для улучшения технологии анодирования алюминия [11, 12], так и при разработке методов изучения их структурного упорядочения. Исследования самоорганизации каналов, формирующихся во время окисления металла, традиционно проводят с использованием электронной микроскопии [13–16]. В

значительно меньшей степени используется техника малоуглового рассеяния, несмотря на то, что эти методы (SAXS и SANS) доказали свою успешность и применимость для аттестации и исследования упорядоченных нано- и мезоструктур [17]. Недавно были проведены эксперименты с использованием малоуглового рентгеновского рассеяния для определения периода пористой структуры в пленках  $Al_2O_3$  [18]. Однако глубина проникновения как электронного, так и рентгеновского излучений достигает величины лишь нескольких микрон, в то время как толщина ААО пленок может превышать сотню микрометров. Эта проблема легко разрешима при использовании нейтронного излучения и, в частности, малоуглового рассеяния нейтронов. В данной работе рассмотрены особенности технологии получения мембран анодированного оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор на большой площади ( $\sim 0.5 \text{ см}^2$ ), а также методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы структурные характеристики анодированного  $Al_2O_3$ .

**1. Эксперимент. 1.1. Синтез образцов.** В настоящей работе пленки  $Al_2O_3$  с высокоупорядоченной структурой пор синтезировали методом двухстадийного анодного окисления алюминия [2]. Для изучения влияния примесей и микроструктуры алюминия на пористую структуру оксидных пленок в качестве исходного материала были использованы  $Al$  пластины толщиной 0.5 мм с различной предысторией: 1) технический алюминий с большим размером

<sup>1)</sup>e-mail: grigor@pnpi.spb.ru

зерна, 2) высокочистый Al (99.999%, Goodfellow) с мелкозернистой микроструктурой, 3) высокочистый Al с крупнозернистой структурой. Для получения алюминиевых пластин с большим размером зерен металла ( $\sim 1 \text{ см}^2$ ) проводили рекристаллизационный отжиг коммерчески доступного Al на воздухе при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Перед анодированием поверхность алюминия была механически отполирована до зеркального блеска и очищена с помощью ацетона и дистиллированной воды в ультразвуковой ванне. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 ( $V = 0 \div 299 \text{ В}$ ,  $I = 0 \div 299 \text{ мА}$ ). Вспомогательным электродом служила пластина Pt. Первое анодное окисление проводили в 0.3 М растворе  $(\text{COOH})_2$  при постоянном напряжении 40 В в течение 48 ч. В процессе электролиза электролит тщательно перемешивали, а его температуру поддерживали в интервале от 0 до  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученную оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л  $\text{CrO}_3$  и 35 мл/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , не затрагивая слоя Al, чтобы получить реплику нижней части оксидной пленки, имеющей упорядоченную структуру. Длительность последующего (второго) анодного окисления, проводимого при тех же условиях, определяла толщину оксидной пленки. Время повторного анодирования варьировали от 30 до 100 ч, что соответствовало толщине пленки оксида алюминия 55–180 мкм. Для увеличения диаметра пор проводили химическое травление оксидного слоя в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2.5 и 5 ч. Образцы пористого оксида алюминия были обозначены следующим образом: ААО1 для пленок, полученных из технического алюминия с крупнозернистой структурой, ААО2 для пленок, синтезированных с использованием высокочистого алюминия с мелкозернистой микроструктурой, ААО3 для образцов из высокочистого алюминия с крупнозернистой микроструктурой. Дополнительный индекс в маркировке образцов, например ААО2.5, вводили для обозначения продолжительности стадии химического травления (количество часов) для увеличения диаметра пор.

**1.2. Малоугловое рассеяние: эксперимент.** Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводили на установке SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в г. Геестхахт (Германия). Использовался пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 0.58 \text{ нм}$ , отношением  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$  и расходимостью пучка 1.5 мрад. Рассеянные нейтроны регистрировались двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором с разрешением  $256 \times 256$  ячеек. Плен-

ка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  площадью около  $0.5 \text{ см}^2$  ориентировалась перпендикулярно нейтронному пучку и равномерно засвечивалась по всей площади. Такая ориентация образца соответствует параллельному расположению пор относительно оси пучка (рис.1). Выбранная

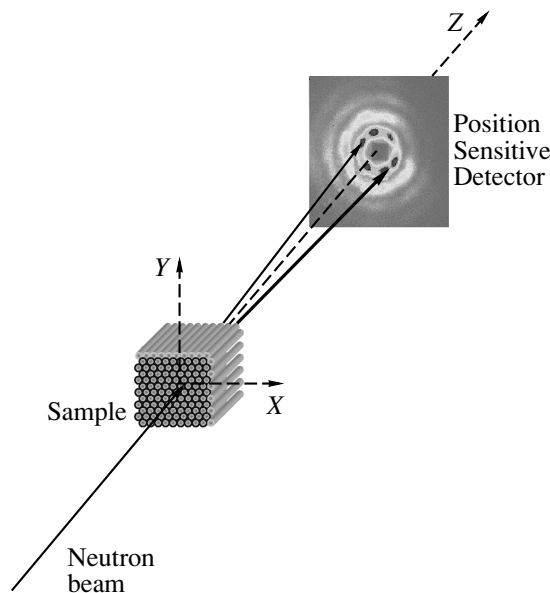


Рис.1. Схема нейтронного эксперимента

геометрия эксперимента позволяет наблюдать систему дифракционных отражений от сверхструктуры в малоугловом диапазоне рассеяния. Расстояние образец – детектор составляло от 10 до 17 м, при этом покрывался диапазон переданных импульсов от 0.01 до  $0.3 \text{ нм}^{-1}$ .

Для наблюдения дифракционной картины длина когерентности излучения  $l_c$  должна быть много больше, чем период изучаемой структуры  $a_0$  [17]. В поперечном падающему излучению направлении когерентная длина ( $l_{tr} = \lambda/\psi$ ) определяется в основном угловым размером источника излучения  $\psi$ , видимым с позиции образца, то есть угловым разрешением пучка нейтронов или его коллимацией [18]. В нашем случае  $l_{tr} \sim 400 \text{ нм}$ , что позволяет исследовать упорядочение в направлении, поперечном пучку, на расстоянии в  $N = l_{tr}/a_0$  периодов решетки. Фактически поперечная длина когерентности определяет как минимальную ширину дифракционных максимумов, так и ограничивает сверху число порядков видимых отражений. Ясно, что части образца, разнесенные в поперечном направлении на расстояние, много большее, чем  $l_{tr}$ , засвечиваются нейтронными волнами с различными и некоррелированными фазами. Интенсивности отражений таких волн, регистрируемые детектором, просто складываются.

В направлении, параллельном пучку, когерентная длина определяется в основном спектральной шириной линии источника и углом отражения [19], так что  $l_{\text{long}} = \lambda^2 / \Delta\lambda \sin^2 \theta$ . В нашем случае для интересующих нас отражений она составляет величину порядка 800 нм. Таким образом, учитывая характерные размеры когерентного объема используемого излучения, а также порядок величины периода структуры  $a_0 \approx 100$  нм (расстояние между порами в пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получаемых анодированием Al в щавелевой кислоте при 40 В), число наблюдаемых порядков отражения в подобных экспериментах ограничивается порядком  $N \simeq 10$ .

**1.3. Малоугловое рассеяние на пространственно-упорядоченных наноструктурах: теория.** Поскольку в данном случае мы имеем дело с упругим когерентным рассеянием нейтронов атомами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , задачу можно свести к рассеянию на эффективном потенциале  $U$ , равном нулю в порах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и некоторой константе в промежутках между ними. Приняв во внимание, что волновой вектор внутри сплошной среды  $k' = nk$ , где  $k$  – волновой вектор нейтронов в вакууме и  $n$  – коэффициент преломления [20], величина эффективного потенциала между порами  $U = E(1 - 1/n^2)$ , где  $E = (\hbar k)^2 / 2m$  – энергия нейтрона в вакууме. Поскольку для нейтронов с  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$  в большинстве веществ  $1 - n \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$  [20], можно применить хорошо известные формулы для рассеяния частиц с большими энергиями [21], согласно которым амплитуда рассеяния имеет вид

$$f_{\mathbf{q}} = \frac{k}{2\pi i} \int d\rho [S(\rho) - 1] \exp(-i\mathbf{q}\rho), \quad (1)$$

$$S(\rho) = \exp\left(-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^{\infty} dz U(\rho, z)\right), \quad (2)$$

где  $z$  – направление распространения плоской волны, перпендикулярное плоскости пластинки, и  $\rho$  – вектор в этой плоскости. Интегралы в уравнениях (1) и (2) легко вычисляются для случая цилиндрической формы пор, и мы имеем для  $f_{\mathbf{q}}$  с точностью до фазы:

$$f_{\mathbf{q}} = 2kR^2 \sin\left(\frac{kL(1-n)}{2}\right) \frac{J_1(qR)}{qR} F(\mathbf{q}), \quad (3)$$

где  $L$  – толщина пластины,  $R$  – радиус пор,  $J_l(x)$  – функция Бесселя первого рода  $l$ -го порядка и  $F(\mathbf{q}) = \sum_n \exp(-i\mathbf{q}\rho_n)$  – структурный фактор, где суммирование ведется по положению центров пор, задаваемых векторами  $\rho_n$ .  $F(\mathbf{q})$  имеет максимумы, интегральная интенсивность которых пропорциональна числу пор  $\mathcal{N}$ , когда  $\mathbf{q}$  равно векторам обратной ре-

шетки,  $\mathbf{q}_{ht} = h\mathbf{a}_1 + t\mathbf{a}_2$ , где для гексагональной решетки  $h$  и  $t$  – целые числа,  $\mathbf{a}_1 = (1, 0)4\pi/\sqrt{3}a_0$  и  $\mathbf{a}_2 = (1, \sqrt{3})2\pi/\sqrt{3}a_0$  – элементарные векторы обратной решетки и  $a_0$  – расстояние между центрами соседних пор. Любопытно отметить, что дифракция исчезает ( $f_{\mathbf{q}} = 0$ ), если аргумент у синуса в уравнении (3) кратен  $\pi$ . Отметим также, что в системах, изученных нами в этой работе, аргумент у синуса в уравнении (3) порядка единицы.

Естественно ожидать, что расположение цилиндрических каналов в исследуемых пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может немного отличаться от идеальной гексагональной упаковки пор, задаваемой векторами  $\rho_n^{(0)}$ . Считая, что радиус  $n$ -й поры имеет вид  $R_n = \bar{R} + \delta R_n$ , а положение ее центра задается вектором  $\rho_n = \rho_n^{(0)} + \delta\rho_n$ , где  $\delta R_n \ll \bar{R}$  – случайные числа и  $\delta\rho_n$  – случайные векторы такие, что  $\sum_n \delta R_n = \sum_n \delta\rho_n = 0$ ,  $q|\delta\rho_n| \ll 1$  и  $q\delta R_n \ll 1$ , из уравнения (3) можно получить:

$$|f_{\mathbf{q}}|^2 = \left| 2k\bar{R}^2 \sin\left(\frac{kL(1-n)}{2}\right) \right|^2 \left( \left| \frac{J_1(q\bar{R})}{q\bar{R}} F(\mathbf{q}) \right|^2 + \left| \frac{J_1(q\bar{R})}{q\bar{R}} \right|^2 q^2 \overline{\delta\rho^2} \mathcal{N} + |J_0(q\bar{R})|^2 \frac{\overline{\delta R^2}}{\bar{R}^2} \mathcal{N} \right), \quad (4)$$

где

$$\overline{\delta R^2} = \sum_n (\delta R_n)^2 / \mathcal{N} \quad \text{и} \quad \overline{\delta\rho^2} = \sum_n |\delta\rho_n|^2 / (2\mathcal{N}).$$

Второй и третий члены в уравнении (4) не зависят от направления  $\mathbf{q}$ , являются плавными функциями  $q$  и описывают разупорядочение пористой структуры.

**2. Результаты измерений и их обсуждение.** Карты интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов позволяют проследить эволюцию пористой структуры пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от качества исходного Al (рис.2). На дифракционной картине (рис.2а) с образца ААО1, полученного анодированием технического алюминия, видно лишь кольцо интенсивности с центром в  $q = 0$  и радиусом  $q_{10}$ . При этом интенсивность рассеяния равномерно распределена вдоль кольца и практически не видны отражения второго и третьего порядков. Такая картина соответствует рассеянию на частично упорядоченной системе с корреляционной длиной, составляющей лишь несколько (2–3) постоянных решетки. Рис.2б (образец ААО2) демонстрирует несколько колец интенсивности с центром в  $q = 0$  и радиусами, соответствующими  $q_{ht}$ . Тот факт, что наблюдается несколько порядков дифракции, свидетельствует о высокой упорядоченности системы на масштабе более чем 10 постоянных решетки, то есть на масшта-

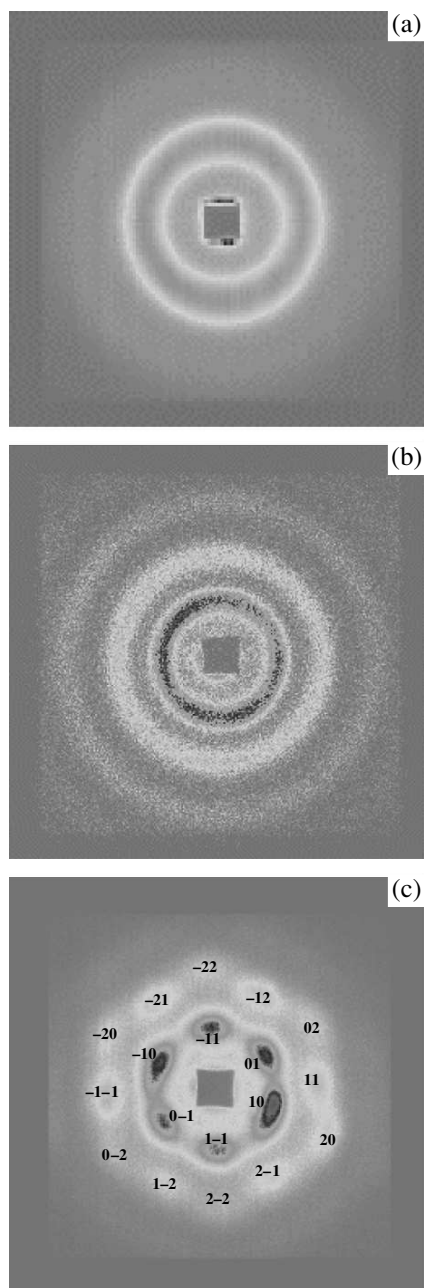


Рис.2. Карты интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов для: (а) образца, изготовленного из технического алюминия (AAO1), (б) образца из высокочистого алюминия с мелкозернистой микроструктурой (AAO2), и (с) образца из высокочистого алюминия с крупнозернистой микроструктурой (AAO3)

бе порядка 1–2 мк. Однако отдельные области, дающие вклад в дифракционную картину, полностью разориентированы друг относительно друга. Очевидно, что это связано с микроструктурой исходного Al: большое количество межзеренных границ в объеме металла приводит к формированию многодоменной

структуры пор. Только использование высокочистого алюминия с крупнозернистой структурой в сочетании со всеми стадиями технологического процесса (образец AAO3) приводит к получению пористой пленки высокого качества и, как следствие, к точечной дифракции с большим количеством порядков отражения (рис.2с), представляющей собой дифракционную картину от квази-монокристалла. Несмотря на то, что размер когерентного объема излучения не превышает 1 мк, наблюдаются дифракционные максимумы, а не кольца интенсивности рассеяния, что свидетельствует о высокоупорядоченной сверхструктуре с корреляционной длиной, равной размеру образца. Наблюдаемые рефлексы были проиндексированы в гексагональной сингонии, а соответствующие  $q_{ht}$  обозначены на рис.2с. Гексагональная упаковка пор также подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии. Небольшое аксиальное размытие рефлексов на нейтронограмме связано с наличием областей, слегка (на 5–7°) разориентированных друг относительно друга. Точечный вид дифракции позволяет анализировать зависимость интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса  $I(q)$  при разных направлениях вектора рассеяния  $\mathbf{q} \parallel (10)$  и  $\mathbf{q} \parallel (11)$  (рис.3). При этом оказы-

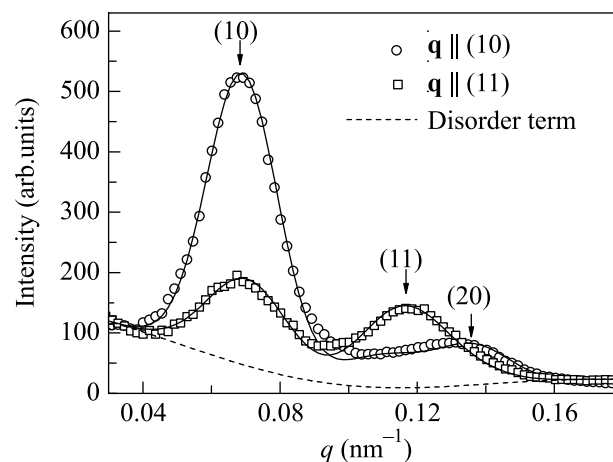


Рис.3. Зависимость интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса  $I(q)$  для образца, обладающего высокоупорядоченной структурой пор (AAO3), при  $\mathbf{q} \parallel (10)$  и  $\mathbf{q} \parallel (11)$

вается, что диффузное малоугловое рассеяние не зависит от направления вектора рассеяния  $\mathbf{q}$ , то есть изотропно распределено и удовлетворительно описывается суммой двух последних членов в уравнении (4) с радиусом пор  $R = 22 \pm 1$  нм. Система дифракционных пиков описана суммой гауссианов с позициями максимумов при  $q_{(10)} = 0.071 \pm 0.004 \text{ nm}^{-1}$ ,

$q_{(11)} = 0.122 \pm 0.004 \text{ нм}^{-1}$ ,  $q_{(20)} = 0.142 \pm 0.004 \text{ нм}^{-1}$ , что соответствует гексагональному упорядочению с  $a_0 = 102 \text{ нм}$ . Наличие в зависимости  $I(q)$  ( $\mathbf{q} \parallel (11)$ ) запрещенного максимума при  $q = q_{(10)}$  обусловлено некоторым размытием мощных рефлексов  $\langle 10 \rangle$ . Следует также отметить, что хорошо различимые в данном случае семейства отражений 11 и 20 сливаются в одно кольцо в случае исследования образцов с небольшими областями упорядочения (рис.2b).

Последний этап технологии получения пленок подразумевает увеличение диаметра пор с помощью изотропного травления пористой структуры в разбавленном растворе кислоты при повышенной температуре. На рис.4 представлены зависимости интен-

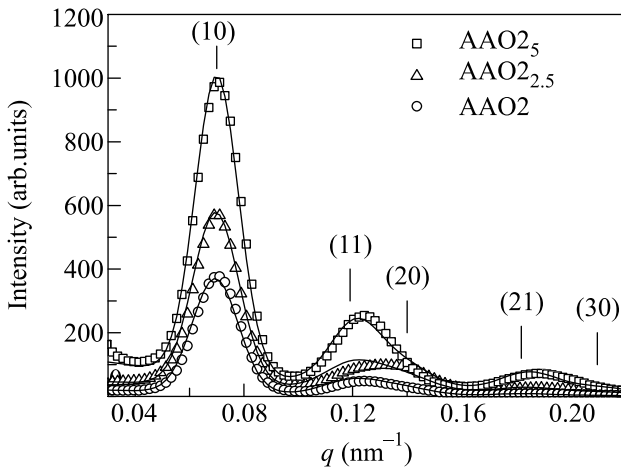


Рис.4. Зависимости интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса  $I(q)$  для пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с разным диаметром пор, полученных при анодировании высокочистого алюминия с мелкозернистой микроструктурой (AAO2)

сивности нейтронного рассеяния от переданного импульса  $I(q)$  для трех образцов, полученных анодированием высокочистого алюминия с мелкозернистой микроструктурой (рис.2b) с последующим увеличением диаметра пор: без травления (AAO2), травление в течение 2.5 (AAO2<sub>2.5</sub>) и 5 ч (AAO2<sub>5</sub>), соответственно. Поскольку дифракционная картина представляет собой систему колец, то полученные интенсивности были радиально усреднены. Позиции пиков не меняются от образца к образцу, однако, во-первых, соотношение интенсивностей пиков заметно меняется, а во-вторых, изменяется вид малоуглового диффузного рассеяния. Как первое, так и второе, связаны с изменением параметров формфактора уравнения (4), а именно, с ростом радиуса пор. Заметим, что уравнение (4) выведено в приближении  $q|\delta\rho_n| \ll 1$  и  $q\delta R_n \ll 1$ . Это означает, что для систем с заметным беспорядком кривые рассеяния не могут

быть удовлетворительно описаны в области больших  $q$ , то есть для дифракционных пиков с  $h, t > 2$ . В то же время, на качественном уровне уравнение (4) правильно предсказывает наложение дифракционных пиков, соответствующих регулярной структуре, на диффузный фон, возникающий от беспорядка. Получить точное решение, которое учитывало бы значительный беспорядок в структуре, к сожалению, пока не удалось.

**3. Заключение.** В работе получено теоретическое решение для описания нейтронного рассеяния на двумерных пространственно-упорядоченных системах на основе пленок пористого оксида алюминия. Исследованы структурные характеристики пленок анодированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от качества исходного алюминия. Показано, что метод малоуглового рассеяния нейтронов необыкновенно чувствителен к степени упорядочения получаемых наноструктурированных пленок.

Установлено, что использование технического алюминия приводит к формированию пористой пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с плохой упорядоченностью структуры. При этом сканирующая электронная микроскопия и нейтронное рассеяние подтверждают, что образуется пористая структура с однородным распределением пор по размерам и расстоянием между соседними порами около 100 нм. Следует отметить, что для некоторых областей применения пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , таких как газовые или жидкостные мембраны, а также носители для катализаторов, упорядоченность структуры не важна, в то время как себестоимость продукции при использовании технического алюминия становится значительно меньше.

Только использование высокочистого алюминия с крупнозернистой структурой в сочетании со всеми стадиями технологического процесса приводит к получению пористых пленок высокого качества и, как следствие, к точечной дифракции с большим количеством порядков отражения. Синтезированные пленки, обладающие высокоупорядоченной структурой пор, могут быть использованы в качестве матриц при формировании на их основе магнитных наноконпозигов для устройств хранения информации с высокой плотностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке (А.В.С.), Президента РФ (грант # МК-4160.2006.2) (А.В.С.), Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-02-16702) и 05-02-16558, а также в рамках ФЦНТП (грант # 40.012.1.1.1149). Российские авторы благодарны научному центру GKSS (Германия) за гостеприимство.

- 
1. G. I. D. Bengough and J.M. Stuart, British Patent **223**, 994 (1923).
  2. H. Masuda and K. Fukuda, Science **268**, 1466 (1995).
  3. T. Kyotani, W. H. Xu, Y. Yokoyama et al., J. Membrane Science **196**, 231 (2002).
  4. S. Shingubara, J. Nanoparticle Research **5**, 17 (2003).
  5. G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider et al., J. Applied Physics **2**, 3243 (2002).
  6. S. Saedi and M. Ghorbani, Materials Chemistry and Physics **91**, 417 (2005).
  7. B. Lakshmi, P.K. Dorhout, and C.R. Martin, Chemistry of Materials **9**, 857 (1997).
  8. G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao et al., Proc. of the National Academy of Science of the United States of America **102**(20), 7074 (2005).
  9. H. Pan, B. Liu, J. Yi et al., J. Phys. Chem. B **109**, 3094 (2005).
  10. R. B. Wehrspohn and J. Schilling, Materials Research Society Bulletin **26**, 623 (2001).
  11. А. Н. Белов, С. А. Гаврилов, В. И. Шевяков, Российские нанотехнологии **1**, 223 (2006).
  12. W. Lee, R. Ji, U. Gosele et al., Nature materials **5**, 741 (2006).
  13. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, J. Elec. Soc. **145**, 3735 (1998).
  14. F. Li, L. Zhang, and R. M. Metzger, Chem. Mater. **10**, 2470 (1998).
  15. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, J. Elec. Soc. **144**, L127 (1997).
  16. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn et al., Nano Letters **2**, 677 (2002).
  17. A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, and I. P. Dolbnya, Phys.Rev.Lett. **88**, 208301 (2002).
  18. R. E. Benfield, D. Grandjean, J. C. Dore et al., Faraday Discuss. **125**, 327 (2005).
  19. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
  20. В. Ф. Турчин, *Медленные нейтроны*, М.: Госатомиздат, 1963.
  21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М.: Наука, 1989.