

УДК 544.654.2

# Влияние микроструктуры подложки на продольную корреляционную длину пористой системы анондного оксида алюминия: исследование методами малоугловой дифракции

А.П. Чумаков<sup>1</sup>, И.В. Росляков<sup>2</sup>, К.С. Напольский<sup>2</sup>, А.А. Елисеев<sup>2</sup>, А.В. Лукашин<sup>2</sup>, Н. Еckerlebe<sup>3</sup>, W.G. Bouwman<sup>4</sup>, Д.В. Белов<sup>5</sup>, А.И. Окороков<sup>1</sup>, С.В. Григорьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина НИЦ КИ, 188300, Гатчина, Орлова роща

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

<sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Centre for Materials and Coastal Research, PO Box 1160 D-21494, Germany, Geesthacht

<sup>4</sup>Delft University of Technology, 2629 JB, The Netherlands, Delft

<sup>5</sup>Debye Institute for Nanomaterials Science, University of Utrecht, 3584 CH, The Netherlands, Utrecht

E-mail: a.p.chumakov@gmail.com

Поступила в редакцию: 25.12.2012

Принята в печать: 06.06.2013

**М**етодами малоугловой дифракции нейтронов и синхротронного излучения исследованы три серии мембран анондного оксида алюминия. Образцы получены окислением алюминиевых пластин с использованием серной и шавелевой кислот при различных напряжениях и отличаются величиной расстояния между порами. В результате экспериментов по малоугловой дифракции установлена линейная зависимость между средним размером зерна исходной алюминиевой пластины и средней прямолинейностью пор синтезированных мембран. Обнаруженная корреляция обусловлена влиянием кристаллографической ориентации зерен исходной алюминиевой пластины на рост пористой оксидной пленки.

## INFLUENCE OF SUBSTRATE MICROSTRUCTURE ON LONGITUDINAL CORRELATION LENGTH OF POROUS SYSTEM OF ANODIC ALUMINA: SMALL-ANGLE DIFFRACTION STUDY

**T**hree series of anodic alumina membranes were studied by small-angle diffraction of neutrons and synchrotron radiation. The samples were synthesized by anodic oxidation of aluminum in sulfuric and oxalic acids at various anodization voltages. Anodic alumina membranes with various inter-pore distances were analyzed. According to small-angle diffraction experiments, pores' coherence increases with a grain size of aluminum substrates. We suppose that this correlation is caused by the influence of crystallographic orientation of Al substrate on the growth of porous oxide film.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов самоорганизацииnanoструктур является актуальной задачей современного материаловедения. Мембранны анондного оксида алюминия (АОА) – типичные представители наноразмерных самоорганизующихся структур, их отличительной особенностью является гексагонально упорядоченная система цилиндрических пор, получаемая в результате анодирования алюминиевой подложки [1]. Изменение условий синтеза (состав электролита, прикладываемое напряжение, качество используемого алюминия и т.д.) позволяет варьировать диаметр пор, степень их упорядочения и толщину мембранны в широких пределах, что делает этот метод перспективным с точки зрения создания пористых структур различного функционального назначения [2–6]. Следует отметить, что использование оптимальных параметров синтеза позволяет добиться получения мембран с экстремально высокой степенью прямолинейности пор и гексагональным типом упорядочения каналов, близким к идеальному.

Пористые пленки АОА находят применение в самых различных областях науки и техники. Их используют в качестве неорганических мембран [7–9], основы для синтеза нанокомпозитов или нитевидных nanoструктур [10–14], двумерных фотонных кристаллов [15]. Известны примеры создания высокотехнологичных устройств на основе пленок АОА, таких как газовые сенсоры, суперконденсаторы, ячейки памяти и т.д. [1, 16–18]. Качество мембран, а следовательно, и мате-

риалов на их основе оказывает существенное влияние на их функциональные свойства. В связи с вышесказанным разработка эффективных способов получения АОА с упорядоченной пористой структурой и изучение основных принципов ее формирования в сочетании с развитием методов аттестации пространственно упорядоченных наноматериалов являются актуальными задачами современного материаловедения.

Настоящая работа является продолжением проведенных нами ранее исследований структуры мембран АОА и ее взаимосвязи с условиями синтеза. Использование малоугловых методов рассеяния нейтронов (МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов) и синхротронного излучения (МУРСИ – малоугловое рассеяние синхротронного излучения) позволяет получать данные о степени упорядочения пор (продольная корреляционная длина, средний размер доменов, мозаичность) во всем объеме образца [14–16]. Отметим, что часто применяемые методы зондовой или электронной микроскопии дают локальную информацию только о поверхности пористой пленки.

В работе [19], используя метод МУРН, было показано, что степень упорядочения пор в мембранны АОА сильно зависит от качества исходного алюминия. Влияние оказывает как химическая чистота материала, так и его кристаллическая структура. Однако в работе [20] утверждается, что влияние алюминиевой подложки на самоупорядочение пор ограничивается лишь чистотой и кристаллографической ориентацией Al подложки, в то время как плотность дислокаций, размер

зерен и их форма не коррелируют со степенью упорядочения пор. Основной целью настоящей работы являлось изучение влияния микроструктуры алюминиевой подложки (размера зерен) на упорядочение пор в направлении их роста (в продольном направлении). Были исследованы три серии мембран АОА, отличающиеся средним расстоянием между порами, толщиной и различающиеся внутри каждой серии средним размером зерен исходной алюминиевой подложки. Была выявлена линейная зависимость между средним размером зерна исходной алюминиевой пластины и средней прямолинейностью пор синтезированных мембран. Предполагается, что обнаруженная корреляция обусловлена влиянием кристаллографической ориентации зерен исходной алюминиевой пластины на рост пористой оксидной пленки.

#### ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

В работе исследованы три серии образцов пористого оксида алюминия с различным расстоянием между соседними порами  $D_{int}$ . Серии АAS ( $D_{int} = 65$  нм) и ААО ( $D_{int} = 105$  нм) получены методом двухстадийного анодного окисления, а образцы НА ( $D_{int} = 250$ – $290$  нм) синтезированы в условиях «жесткого» анодирования [4]. Условия получения и основные структурные параметры образцов приведены в табл. 1. В качестве исходного материала использовали пластины высокочистого поликристаллического Al (99.999 %, толщина 0.5 мм, Goodfellow), их типичная микроструктура представлена на рис. 1. Перед анодированием алюминий отжигали при температуре 500 °C на воздухе в течение 12 ч для снятия механических напряжений в металле и увеличения размера зерен. Затем подложки подвергались механической полировке с помощью алмазных паст (Struers) до зеркального блеска и неоднократно промывались в ацетоне и деионизованной воде в ультразвуковой ванне. Алюминиевые подложки отличались между собой средним размером кристаллитов, который, по данным статистической обработки фотографий,

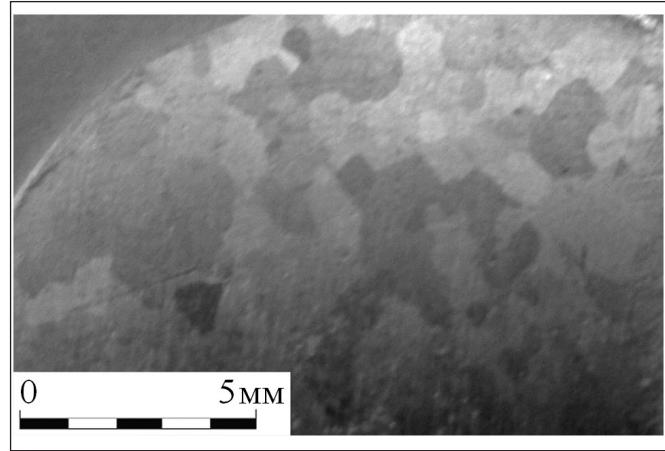


РИСУНОК 1 | Фотография алюминиевой подложки до анодирования

для различных подложек варьировался в диапазоне от 0.1 до 0.9 мм<sup>2</sup>. Площадь оксидных пленок определялась размером окна в электрохимической ячейке и была постоянна (0.8 см<sup>2</sup>) для всех исследованных образцов. Внутри серии образцы были пронумерованы в соответствии с увеличением толщины мембран, измеренной при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ), табл. 1. РЭМ-изображения с мембран ААО были получены на приборе LEO Supra 50 VP.

Эксперименты по малоугловой дифракции нейтронов проводили на установке SANS-2 (GKSS, Германия) с использованием нейтронов с длинами волн 6, 9 и 12 Å, монохроматичностью  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$  и расходностью пучка  $\eta = 1.5$  мрад. В эксперименте применяли метод качания образца [21]. Размер засвечиваемой пучком области образца равнялся 0.5 см<sup>2</sup>. Пленку вращали относительно фиксированной вертикальной оси Y, лежащей в плоскости пленки и перпендику-

ТАБЛИЦА 1 | Структурные параметры пленок анодного оксида алюминия согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновского излучения (МУРСИ)

Название образцов	Условия получения (электролит, напряжение, температура)	Средний размер кристаллитов металла, мм <sup>2</sup>	Толщина мембранны L, (по данным РЭМ), мкм	Среднее расстояние между порами, нм			Диаметр пор (по данным РЭМ*), нм
				РЭМ*	МУРН	МУРСИ	
AAS1	0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 В, 2 °C	0.427	10	63±9	65.6	64.8	16±1
AAS2		0.904	22		67.9	64.7	
AAS3		0.217	28		64.5	62.9	
AAS4		0.484	52		65.5	631	
AAO1	0.3 M (COOH) <sub>2</sub> , 40 В, 2 °C	0.381	10	102±6	104.4	102.7	52±3
AAO2		0.390	16		104.7	102.7	
AAO3		0.117	34		105.1	102.2	
AAO4		2.276	40		—	102.2	
HA1	0.3 M (COOH) <sub>2</sub> , 140 В, -2 °C	0.273	15	256±27	220	222.1	193±18
HA2		0.594	17	265±25	239	299.5	
HA3		0.655	22	287±19	283	304.8	
HA4		0.490	39	288±24	288	290.8	

\*Данные получены с нижней стороны мембранны (конец анодирования) после удаления барьера слоя.

лярной направлению распространения нейтронного пучка, на угол  $\pm 2.5^\circ$  с шагом  $0.1^\circ$ , рис. 2 [21]. Расстояние образец-детектор составляло 10 и 14 м в зависимости от используемой длины волны нейтронов. Дифракционные картины регистрировали при помощи позиционно-чувствительного детектора с разрешением  $256 \times 256$  ячеек размером  $2.2 \times 2.2 \text{ mm}^2$  каждая. Выбранная геометрия эксперимента позволила наблюдать дифракционные картины в диапазоне переданных импульсов от  $0.01$  до  $0.3 \text{ nm}^{-1}$ .

Эксперименты по малоугловой дифракции синхротронного излучения были проведены на голландско-бельгийской линии BM-26 DUBBLE [22, 23] Европейского синхротронного источника (ESRF) в г. Гренобль (Франция). Использовали рентгеновский пучок с энергией  $13 \text{ кэВ}$  (длина волны  $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$ ), полосой пропускания  $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ , размером  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  на образце. Для фокусировки пучка на люминесцентный экран двумерного ПЗС детектора (Photonic Science,  $4008 \times 2672$  точек размером  $22 \times 22 \text{ мкм}^2$ ), находящегося на расстоянии 8 м от образца, применяли набор бериллиевых линз. Образцы устанавливали на гониометрическую головку, что позволяло ориентировать их относительно горизонтальной и вертикальной осей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МАЛОУГЛОВОЙ ДИФРАКЦИИ

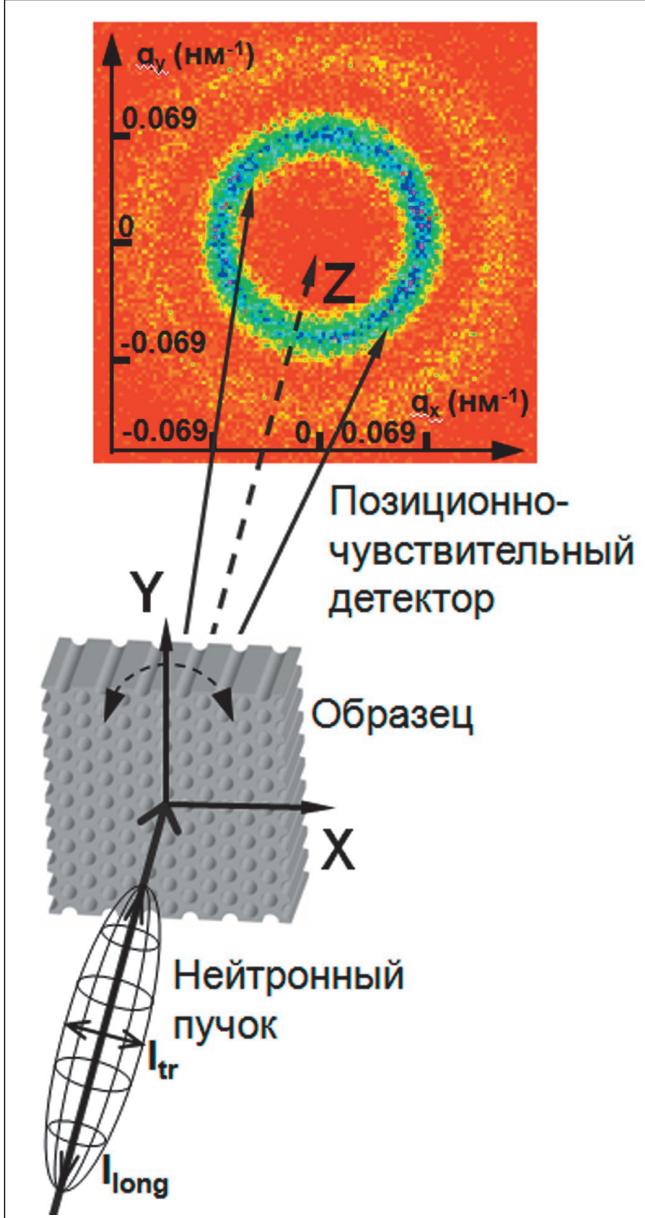
В работе [21] подробно изучены особенности малоугловой дифракции нейтронов на мембранных анодном оксида алюминия. Показано, что хорошо скоррелированная самоупорядоченная гексагональная пористая структура пленок АОА выступает в качестве необычной двумерной дифракционной решетки для нейтронной волны, падающей вдоль оси пор. При этом толщина пленки (длина пор) играет важную роль в переходе от слабого к сильному режиму взаимодействия, которое может выходить за пределы борновского приближения. Установлено, что большая длина когерентности пучка вдоль направления его распространения, характерная для стандартных установок малоуглового рассеяния, является причиной высокой эффективности рассеяния нейтронов на пористой структуре АОА.

Разработанная в [21] концепция малоугловой дифракции на мемbrane с упорядоченными порами описывает дифракцию как интерференцию волн, ограниченную либо степенью упорядочения исследуемой структуры, либо когерентностью нейтронного пучка (его разрешением). Когерентность нейтронного пучка определяется как область в пространстве, где наблюдается интерференция между волнами, рассеянными внутри данного объема образца. Когерентный объем представляет собой волновой пакет с формой эллипсоида вращения (рис. 2). Когерентная длина нейтронного пучка в поперечном направлении ( $l_{tr} = \lambda/\eta$ ) определяется главным образом угловым разрешением пучка  $\eta$ , то есть коллимацией. Для установки SANS-2 она составляет  $l_{tr} \approx 500 \text{ нм}$ , поэтому при рассеянии на структуре с периодом  $D_{int} = 105 \text{ нм}$  внутри одного когерентного объема пучка оказывается только  $N = (l_{tr}/D_{int})^2 \approx 25$  пор из  $\sim 10^{10}$ , засвечиваемых нейтронным пучком. Поры, расположенные дальше, чем  $l_{tr}$ , облучаются волнами с некогерентными фазами.

Длина когерентности пучка в продольном направлении согласно [21] может быть оценена как

$$L_{long} \leq \frac{l_{tr}}{2 \sin^2(\theta_B)} \sim \left( \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right) \frac{d^2}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $l_{tr} = \lambda^2/\Delta\lambda$  – длина когерентности, определяемая спектральной шириной источника  $\Delta\lambda$ . Здесь мы использовали

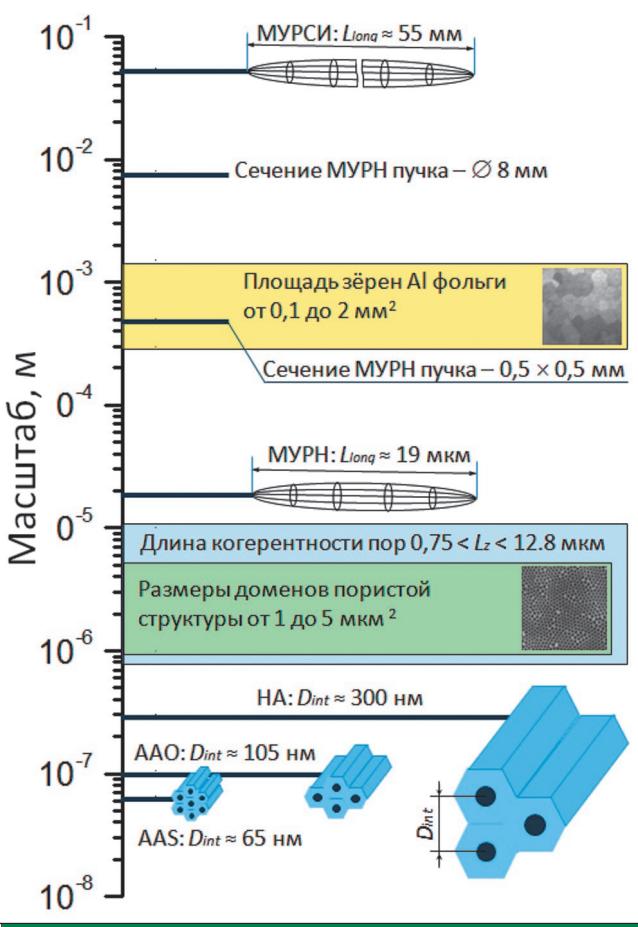


**РИСУНОК 2 |** Схематическое изображение эксперимента по малоугловой нейтронной дифракции

закон Брэгга, заменяя  $\theta_B \rightarrow \lambda/2d$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние. Таким образом, в малоугловой дифракции когерентная длина обратно пропорциональна длине волны нейтронов  $\lambda$  и в нашем случае ограничена  $50\text{--}100 \text{ мкм}$ . Продольная когерентная длина в МУРН эксперименте может быть напрямую измерена через ширину брэгговского пика, которая получена как функция интенсивности рефлекса от угла качания образца. Ширина кривой качания  $\delta$  связана с когерентной длиной  $L_z$  следующим выражением

$$L_{z,exp} = \frac{2\pi}{\Delta Q_z} = \frac{2\pi}{Q_{10} \sin \delta}. \quad (2)$$

Если продольная когерентная длина пучка  $L_{long}$  превышает длину пор  $L$ , то в случае их идеального упорядочения  $L_{z,exp}$ , найденная из эксперимента, будет равняться длине поры  $L$ , т.е. толщине образца. И наоборот, если  $L_{long}$  меньше, чем длина идеальных прямолинейных пор или участков пор  $L$ ,



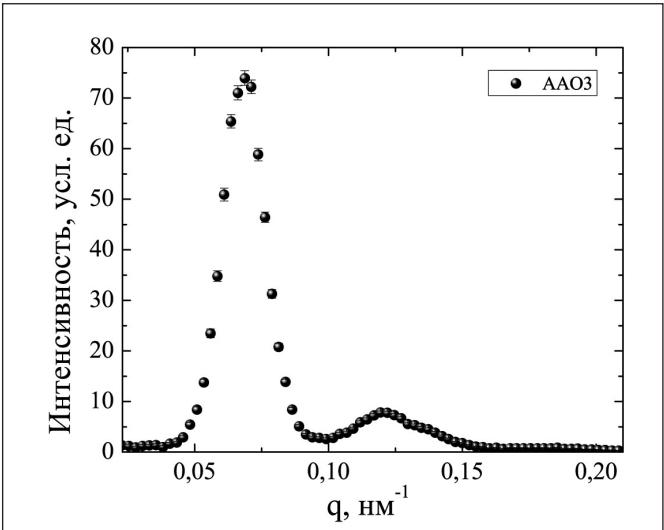
**РИСУНОК 3 | Сравнение длин когерентности используемых пучков нейтронов и рентгеновского излучения с характерными размерами изучаемых объектов**

то  $L_{z,exp}$  будет равно когерентной длине нейтронного пучка  $L_{long}$ , которая зависит от  $\lambda$  (уравнение (1)). В работе [21] было показано, что для установки SANS-2 параметр  $L_{long}$  для длин волн  $\lambda = 6, 9$  и  $12 \text{ \AA}$  составил  $19, 12.6$  и  $10 \text{ мкм}$  соответственно. Для использованной нами установки по МУРСИ (линия BM-26 DOUBLE) параметр  $L_{long}$  для длины волны  $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$  составил  $55 \text{ мм}$ , а поперечная когерентная длина  $l_{tr}$  пучка в области образца равнялась  $50 \text{ мкм}$  [24].

На рис. 3 на логарифмической шкале линейных размеров приведено сравнение основных характеристик пучков нейтронов и рентгеновского излучения со структурными параметрами изучаемых образцов. Отчетливо видно, что величина продольной когерентности  $L_{long}$  используемых пучков позволяет измерить продольную когерентную длину пор во всех изучаемых мембранных АОА.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

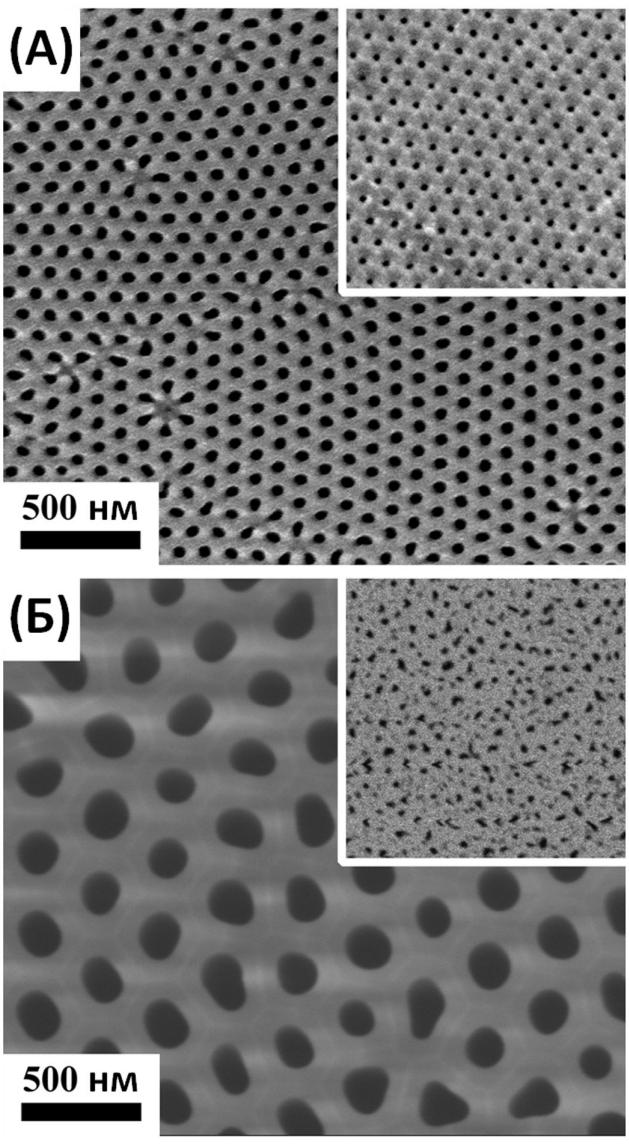
В МУРН и МУРСИ экспериментах для всех исследованных образцов вне зависимости от толщины на картинах нейтронной и рентгеновской (синхротронной) дифракции наблюдались концентрические кольца с соотношением радиусов  $1:\sqrt{3}:2$ , являющиеся следствием наличия в пористой структуре анодного оксида алюминия большого числа разориентированных друг относительно друга доменов (областей, внутри которых поры образуют строгую двумерную гексагональную решетку) [20]. Определив позицию вектора  $Q_{10}$  (рис. 4) и приняв во внимание гексагональный мотив упорядочения каналов, установили, что среднее расстояние между порами  $D_{int}$



**РИСУНОК 4 | Зависимость переданного импульса нейтронного рассеяния для образца ААОЗ при длине волны  $\lambda = 0.6 \text{ нм}$**

для серий образцов AAS и ААО составляет  $65$  и  $105 \text{ нм}$  соответственно. Это хорошо согласуется как с микрофотографиями, полученными с верхней (начало анодирования) и нижней (конец анодирования) поверхностей мембран (рис. 5a), так и с литературными данными [2]. На рис. 6 представлена зависимость среднего расстояния между порами  $D_{int}$  от толщины мембран. Отметим, что для всех образцов серий AAS и ААО значения  $D_{int}$  практически не изменяются с толщиной образца, поэтому в качестве примера на рис. 6 вынесены только результаты МУРСИ измерений.

Напротив, в случае получения оксидных пленок по методике «жесткого» анодирования (серия образцов НА) среднее расстояние между порами  $D_{int}$  постепенно возрастает с увеличением толщины образца  $L$ , становясь неизменным только для образцов с толщиной более  $40 \text{ мкм}$ , рис. 5b. Наиболее наглядно это показано на зависимости, полученной с помощью РЭМ. Увеличение расстояния между порами  $D_{int}$  в процессе роста мембран серии НА связано с особенностями методики «жесткого» анодирования [4]. На начальном этапе для предотвращения электрического пробоя оксидной пленки напряжение увеличивают постепенно, достигая напряжения синтеза  $140 \text{ В}$  только по истечении некоторого промежутка времени. Стоит отметить, что расстояние между порами линейно зависит от приложенного напряжения. Таким образом, среднее расстояние между порами повторяет режим изменения напряжения – возрастает на начальной стадии и постоянно в условиях анодирования при фиксированном напряжении. Структуру мембран, полученных в режиме жесткого анодирования, можно условно разделить по толщине на 3 зоны (см. рис. 6). I зона формируется на этапе линейного возрастания напряжения до требуемого значения ( $140 \text{ В}$ ) и характеризуется быстрорастущим диаметром и расстоянием между порами, что неизбежно приводит к остановке роста некоторых каналов [9]. Перестройка пористой структуры сильно сказывается на прямолинейности пор в мембране. Наличие II зоны с медленно увеличивающимся расстоянием между порами от значения, достигнутого на момент выхода напряжения на постоянное значение, обусловлено запаздыванием стабилизации всех параметров системы (в частности температуры). Наконец, III зона с постоянным значением рас-

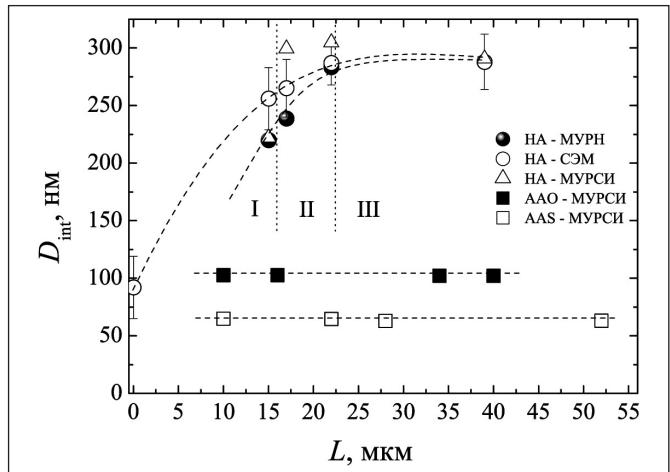


**РИСУНОК 5** | РЭМ-изображение мембран АОА со стороны подложки после селективного растворения Al и удаления барьера. а) образец ААО4, б) образец НА4. На вставках показаны снимки верхней части мембранны, образовавшейся в начале синтеза

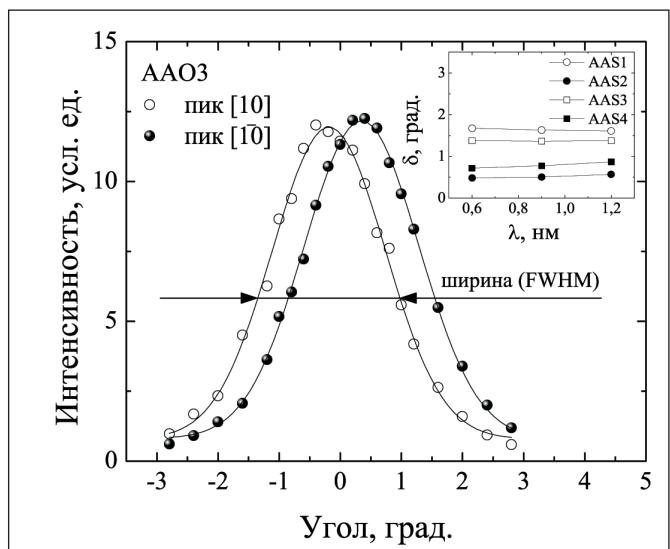
стояния между порами характеризует рост оксидной пленки в установившемся режиме.

На рис. 5б представлено изображение нижней поверхности мембраны НА4 после удаления барьера. На вставке приведена микрофотография верхней стороны, визуализирующей поверхность мембранны, сформировавшейся в начале процесса анодирования. Видно, что расстояние между порами в момент их зарождения гораздо меньше среднего значения  $D_{int}$ , характерного для нижней стороны мембранны. Сравнивая кривые, полученные с помощью РЭМ и МУРН, видим, что во втором случае вычисленное расстояние между порами имеет меньшее значение, так как усреднение происходит по всей толщине образца.

Для определения продольной когерентной длины  $L_{z,exp}$  в структуре пористых пленок анодного оксида алюминия были получены кривые качания (рис. 7). Экспериментальные данные аппроксимировали функцией Гаусса с шириной  $\delta$ , позицией  $\alpha_{1,2}$  и интегральной амплитудой  $A_{int}$ .



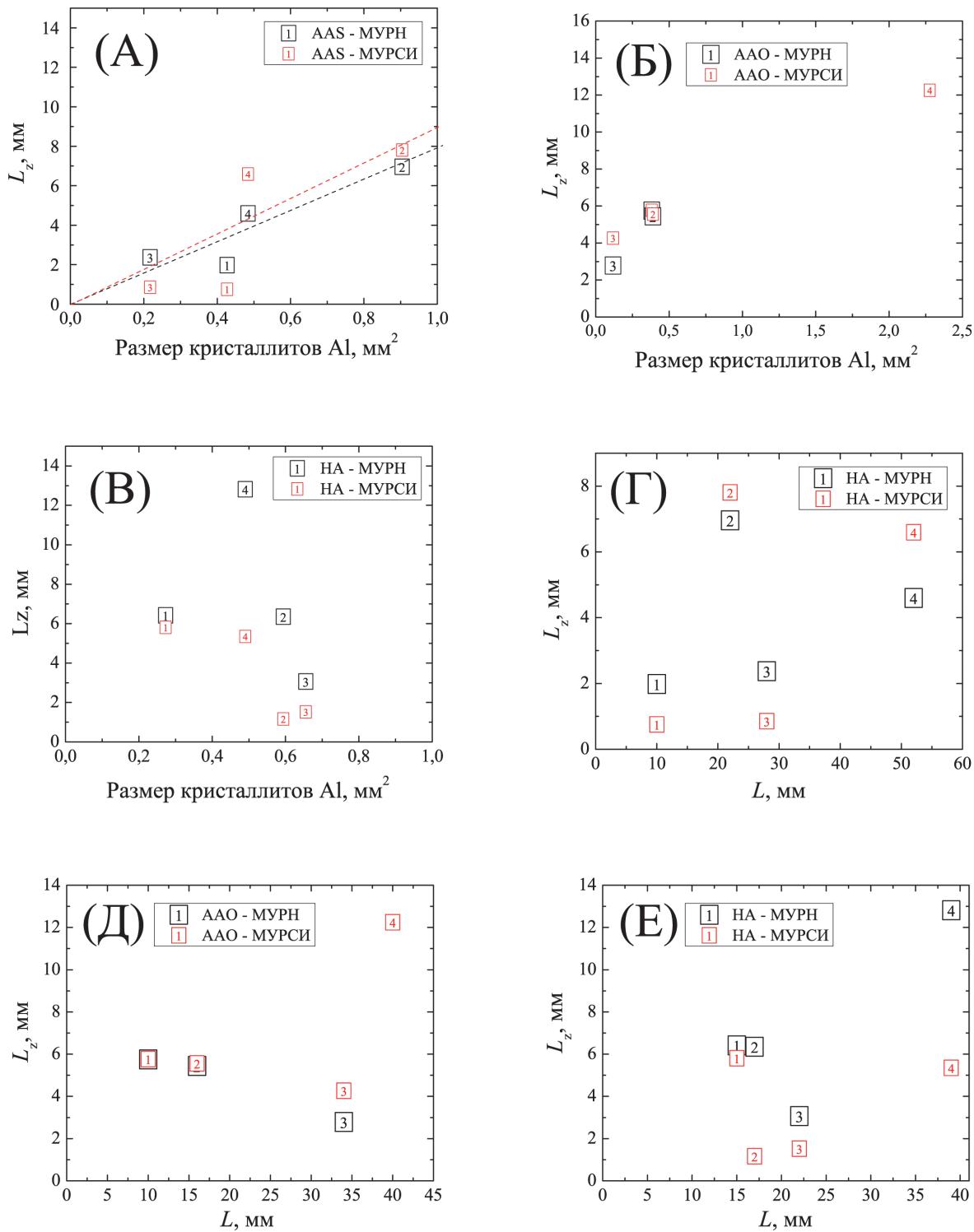
**РИСУНОК 6** | Зависимость среднего расстояния между порами  $D_{int}$  от толщины образцов согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), малоугловой дифракции нейтронов (МУРН) и синхротронного излучения (МУРСИ)



**РИСУНОК 7** | Кривые качания для рефлексов [10] и [1-10] с образца ААО3 толщиной 20 мкм. Малоугловые дифракционные картины получены с использованием нейтронов с длиной волны  $\lambda = 9 \text{ \AA}$ . Сплошной линией представлен результат подгонки гауссианом экспериментальной кривой. На вставке показан пример зависимости ширины кривой качания  $\delta$  (FWHM) от длины волны нейтронов для образцов серии AAS

Зависимость ширины кривой качания от длины волны нейтронов для серии ААС показана на вставке рис. 7. Неизменность ширины кривой качания  $\delta$  от  $\lambda$  указывает на то, что продольная когерентная длина  $L_{z,exp}$  не превышает когерентности пучка в соответствующем направлении  $L_{long} = 19, 12.6$  и 10 мкм для длин волн 6, 9 и 12  $\text{\AA}$  соответственно [21].

Вычисленные из данных МУРН и МУРСИ значения  $L_{z,exp}$  варьируются от 0.75 до 13 мкм (см. рис. 8). Отметим, что во всех случаях продольная корреляционная длина каналов (расстояние, на протяжении которого поры отклоняются от своей оси на величину, не превышающую  $D_{int}$ ) оказывается меньше толщины мембранны. Искажение пор вдоль направления их роста может быть связано как с перестройкой пористой структуры в процессе самоорганизации [25], так и может быть следствием мелкозернистой структуры анодируемых алюминиевых подложек, рис. 1.



**РИСУНОК 8** | Зависимости когерентной длины  $L_z$  от среднего размера кристаллитов алюминиевой подложки (а–в) и от толщины мембран  $L$  (г–е). Данные приведены для трех серий образцов: ААС – а), г); ААО – б), д); НА – в), е). Когерентная длина  $L_z$  была вычислена в процессе обработки данных МУРН и МУРСИ. Номер точки на графике соответствует номеру образца внутри серии

Для проверки этих гипотез были построены графики зависимостей когерентной длины  $L_{z,exp}$  от среднего размера зерен алюминиевой подложки соответствующего образца, *рис. 8(а–в)*, а также от толщины образца  $L$ , *рис. 8(г–е)*. Видно, что в случае образцов, синтезированных при посто-

янном напряжении (серии ААС и ААО), значение  $L_z$ , характеризующее среднюю длину прямолинейных участков пор, существенно увеличивается с ростом среднего размера зерна Al подложки (см. *рис. 8а, б*). Продолжительность анодирования, определяющая толщину пористой пленки, играет

второстепенную роль:  $L_z$  для образцов, полученных в одинаковых условиях на подложках со схожей микроструктурой (см. например, AAS1 и AAS4 на рис. 8а), оказывается больше для более толстой оксидной пленки.

Следует отметить, что различие в значениях когерентных длин  $L_z$ , полученных методами МУРН и МУРСИ, связано с площадью засвечиваемой области образца. В методе МУРН облучается практически вся поверхность оксидной мембранны, в то время как в случае МУРСИ – область одного или нескольких кристаллитов подложки (см. рис. 3). Заметим, что продольная когерентная длина пор как в пределах всего образца, так и в области одного кристаллита, остается величиной одного порядка. Это связано с преимущественным ростом каналов в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, задаваемым силовыми линиями электрического поля.

Для образцов серии НА явно выраженной корреляции между продольной когерентностью пор и средним размером зерна не установлено, что обусловлено одновременным влиянием как кристаллической структуры подложки, так и изменением среднего расстояния между порами на начальном этапе синтеза при увеличении напряжения анодирования. Отметим, что максимальное значение  $L_z$  в данной серии у наиболее толстого образца НА4. Это не удивительно, так как прямые каналы формируются лишь на последнем этапе, когда все параметры анодирования (напряжение, температура) постоянны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shingubara S. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 17.
2. Nielsch K., Choi J., Schwirn K. at al. // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 677.
3. O'Sullivan J.P., Wood G.C. // Proc. R. Soc. London Ser. 1970. V. 317. P. 511.
4. Lee W., Ji R., Gosele U. at al. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 741.
5. Shingubara S., Okino O., Sayama Y. at al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 7791.
6. Li Y.B., Zheng M.J., Ma L. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 073109.
7. Stair P.C., Marshall C., Xiong G. at al. // Top. Catal. 2006. V. 39. P. 213.
8. Петухов Д.И., Елисеев А.А., Булдаков Д.А. и др. // Мембранны. Сер. Критич. техн. 2009. Т. 43. С. 16.
9. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 335601.
10. Zhang Y., Li G., Wu Y. at al. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1227.
11. Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu. at al. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 7910.
12. Lukatskaya M.R., Trusov L.A., Eliseev A.A. at al. // Chem. Comm. 2011. V. 47. P. 2396.
13. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. С. 69.
14. Napolskii K.S., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. at al. // Physica B. 2009. V. 404. P. 2568.
15. Masuda H., Tamada M., Matsumoto F. at al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 213.
16. Banerjee P., Perez I., Henn-Lecordier L. at al. // Nature Nanotech. 2009. V. 4. P. 292.
17. Nielsch K., Wehrsponh R.B., Barthel J. at al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1360.
18. Mardilovich P., Routkevitch D., Govyadinov A. // Electrochim. Soc. Proc. 2000. V. 33.
19. Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Сыромятников А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. С. 549.
20. Beck G., Petrikowski K. // Surf. Coat. Technol. 2008. Т. 202. С. 5084.
21. Grigoriev S.V., Syromyatnikov A.V., Chumakov A.P. at al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 125405.
22. Borsboom M., Bras W., Cerjak I. at al. // J. Synchrotron Rad. 1998. V. 5. P. 518.
23. Petukhov A.V., Thijssen J.H.J., Hart D.C.'t at al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 137.
24. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A. at al. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 531.
25. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A. at al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 23726.
26. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y. at al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 11922.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодополняющими методами малоугловой дифракции нейтронного и синхротронного излучений, а также растровой электронной микроскопии количественно определена величина продольной когерентности системы пор для пленок анодного оксида алюминия, полученных в различных условиях, а также установлена зависимость между прямолинейностью каналов и размером зерна исходной алюминиевой подложки. Экспериментально показано, что в пленках анодного оксида алюминия, полученных методом двухстадийного окисления крупнокристаллического алюминия в режиме, приводящем к формированию самоорганизованной структуры, продольная корреляционная длина системы пор может превышать 10 микрон.

Рост продольной когерентности структуры с увеличением среднего размера зерен металла может объясняться влиянием кристаллографической ориентации отдельных кристаллитов на рост оксидной пленки [25, 26], вызванным различными скоростями окисления различных граней кристалла. Данное предположение будет являться предметом дальнейших исследований. ■

*Российские соавторы благодарят РФФИ (грант № 10-02-00634) и Министерство образования и науки РФ (грант № 16.513.11.3011) за оказанную поддержку и исследовательские центры HZG (Германия) и ESRF (Франция) за гостеприимство.*