

Исследование мембран анодного Al_2O_3 на компактной экспериментальной установке МУРР с высоким разрешением и изменяемой площадью засветки



Чумаков А.П.¹, Напольский К.С.², Снигирёв А.А.³,

Снигирёва И.И.³, Елисеев А.А.², Григорьев С.В.^{1,4}

¹ Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

² Московский государственный университет, Москва, Россия

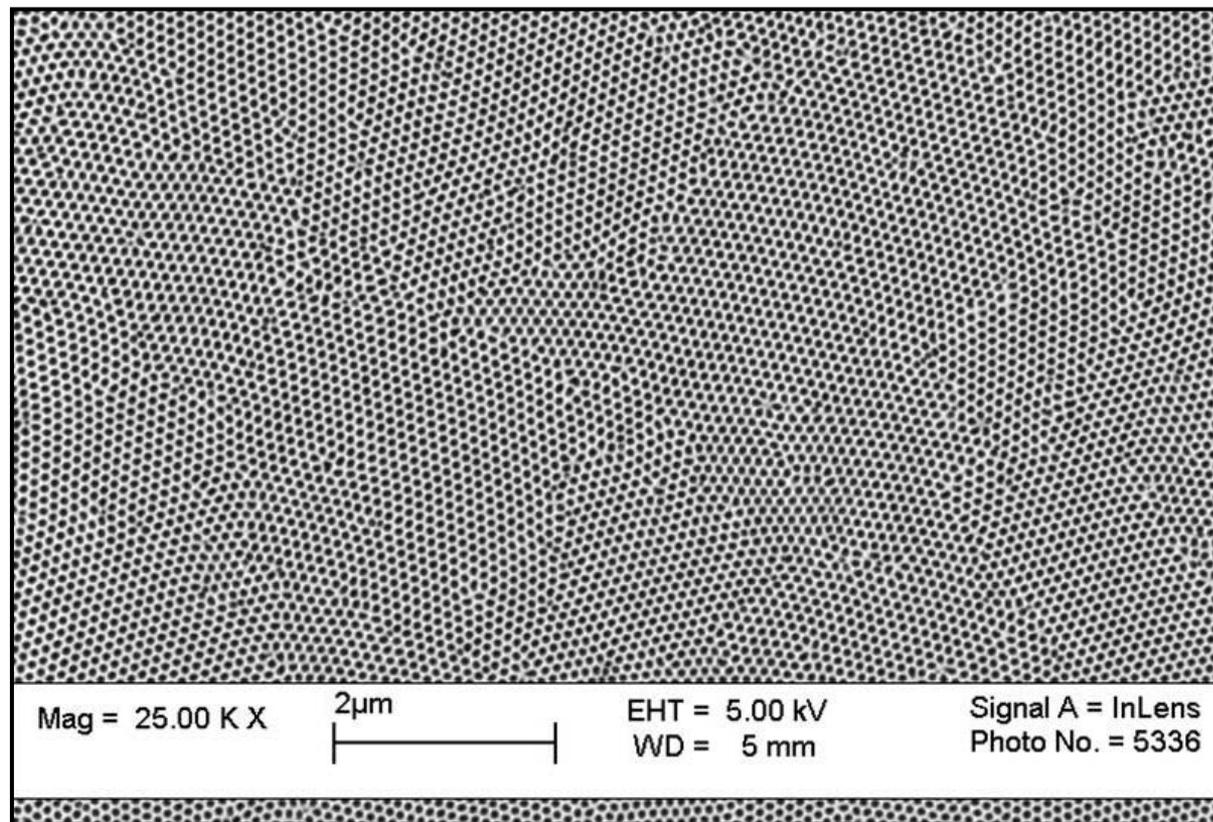
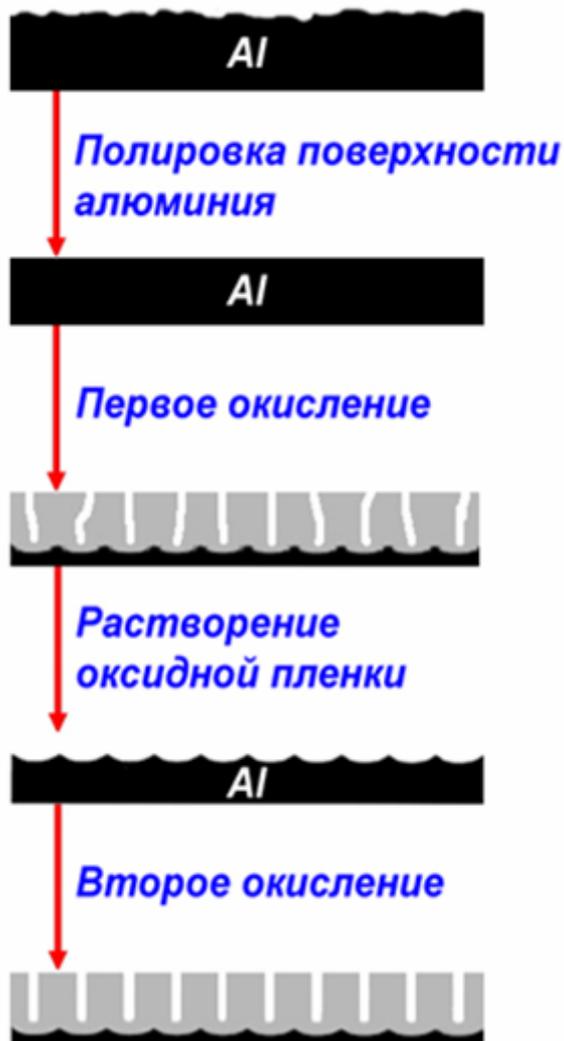
³ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Цели и задачи

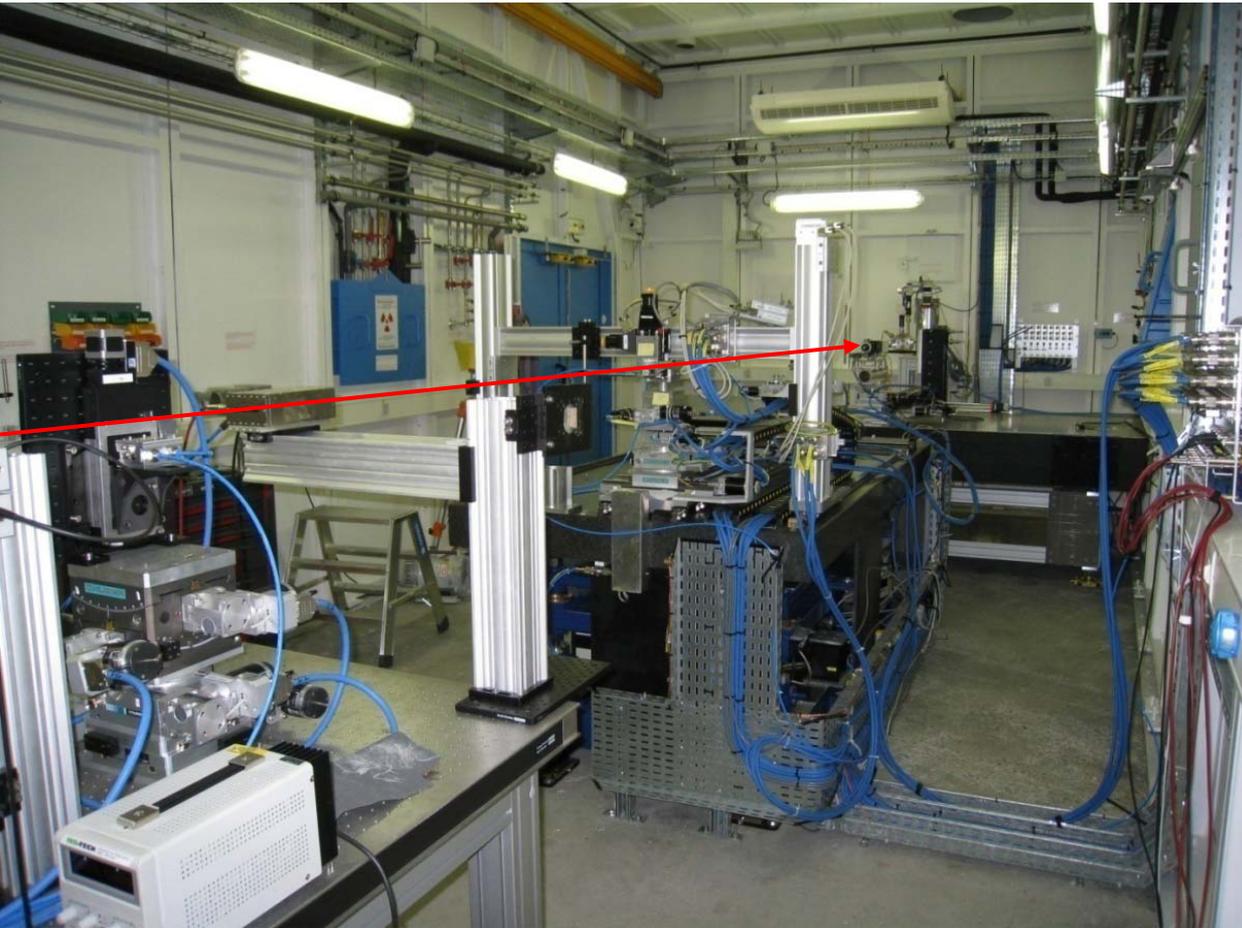
- Продемонстрировать **возможности новой схемы МУРР** установки при исследовании двумерно-упорядоченных нанобъектов
- Исследовать структуру упорядочения пор в мембране анодного оксида алюминия

Мембраны анодного оксида алюминия, полученные методом двустадийного анодирования:



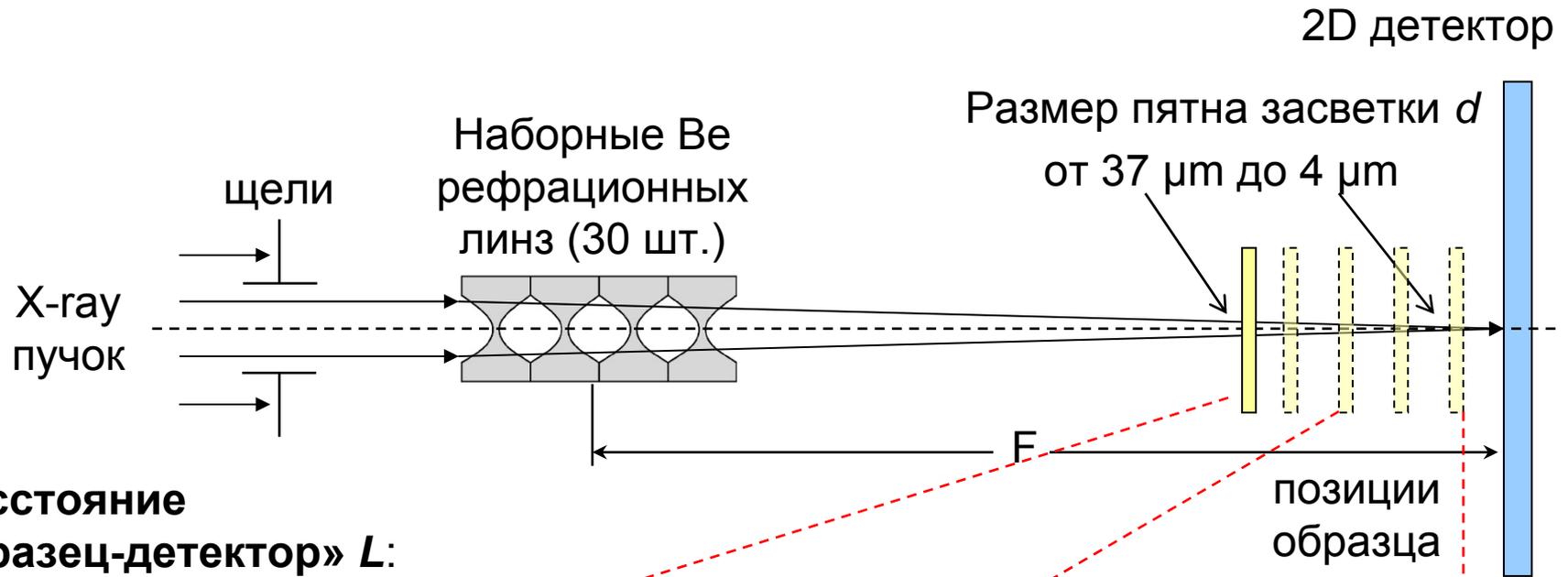
ААО: $(\text{COOH})_2$,
 $U = 40 \text{ V}$
 $D_{\text{int}} = 102 \text{ нм}$

ESRF: Станция ID-06 «MICROOPTICS»



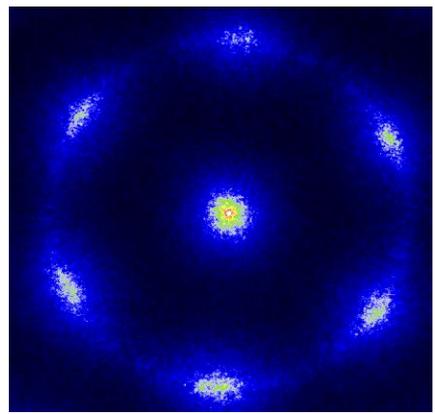
- **длина волны**
 $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$
- **размер пучка**
 $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$
 $0.2 \times 0.2 \text{ мм}^2$
- **полоса пропускания**
 $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$
- **детектор SensicamQE**
 $1376 \times 1040 \text{ пикс.}$
- **размер пикселя:**
 $0,645 \times 0,645 \text{ мкм}^2$

Схема эксперимента компактной МУРР с изменяемой площадью засветки

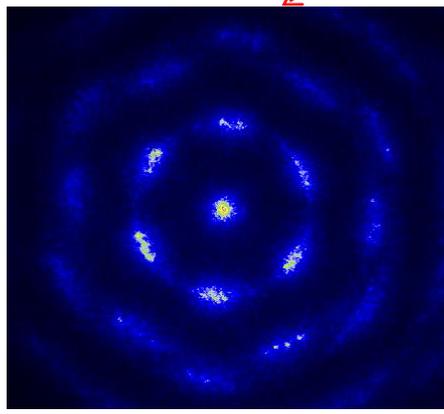


• расстояние «образец-детектор» L :

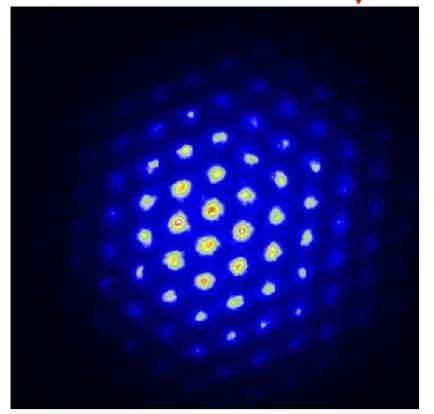
- 246 мм
- 216 мм
- 166 мм
- 116 мм
- 66 мм
- 16 мм



$L=246 \text{ мм}; d=35,6 \text{ мкм}$



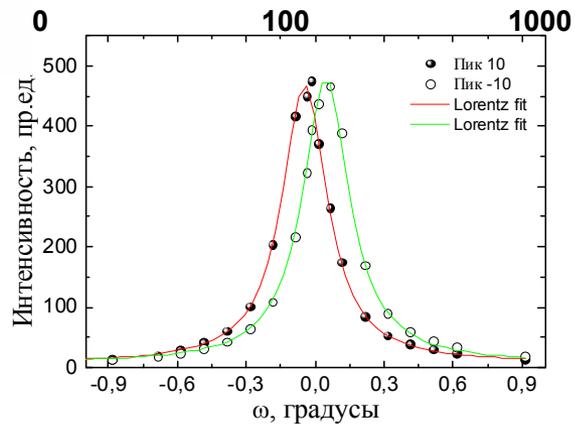
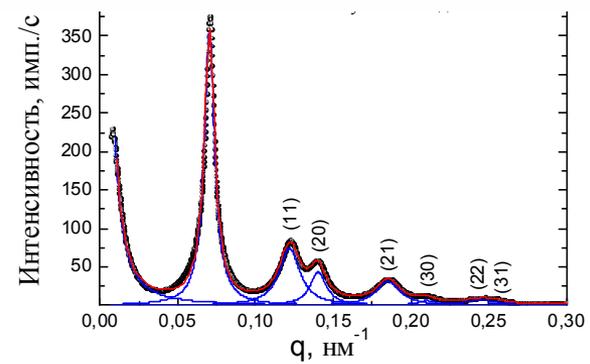
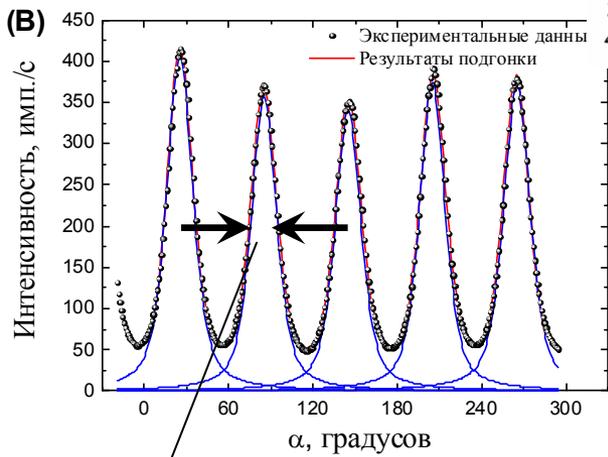
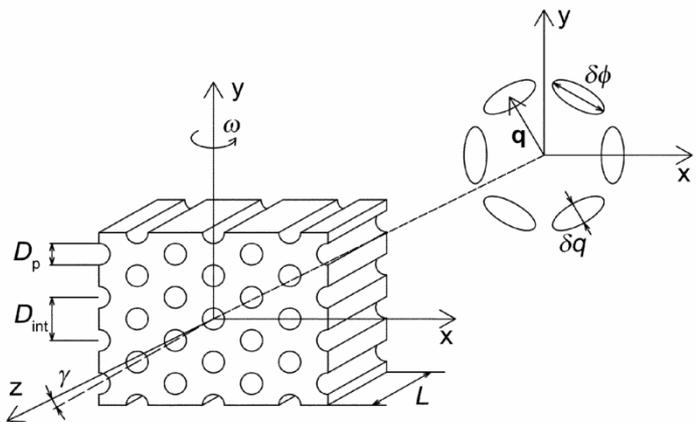
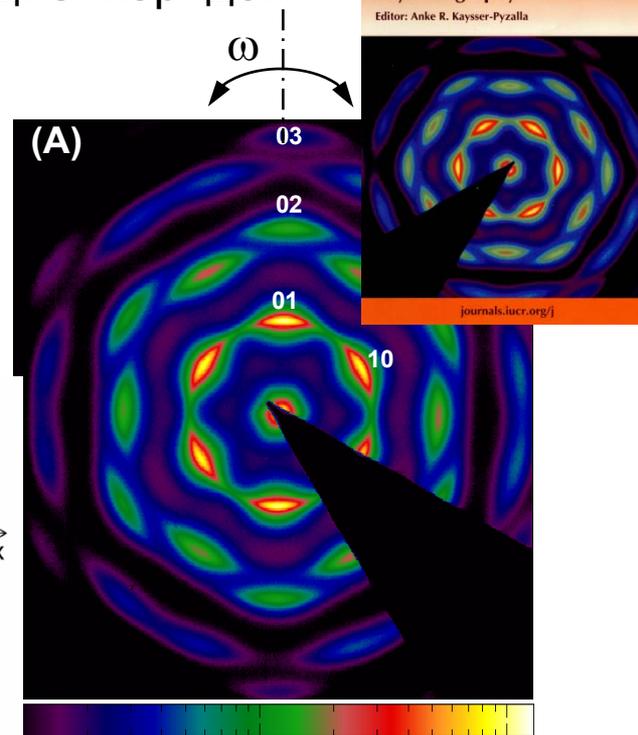
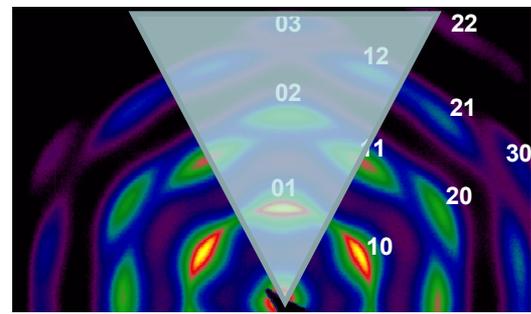
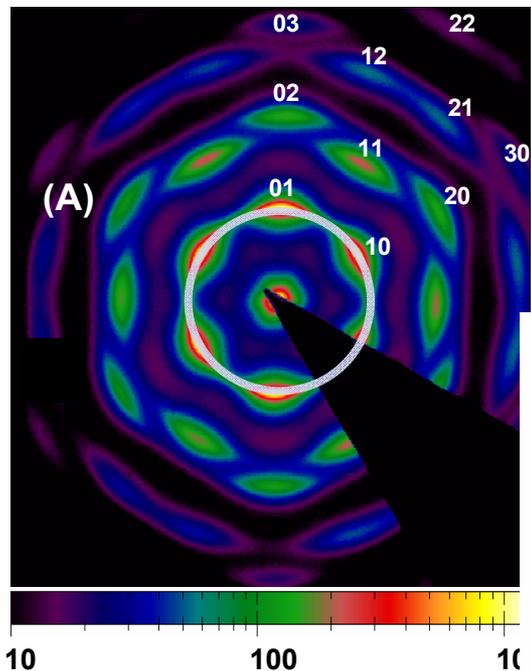
$L=116 \text{ мм}; d=17,8 \text{ мкм}$



$L=16 \text{ мм}; d=4,2 \text{ мкм}$

$F = 1450 \text{ мм}$

Структура пор в мембране и параметры, характеризующие порядок



$$\delta\phi_{10} = 22.5^\circ$$

$$q_{10} = 0.071 \text{ нм}^{-1},$$

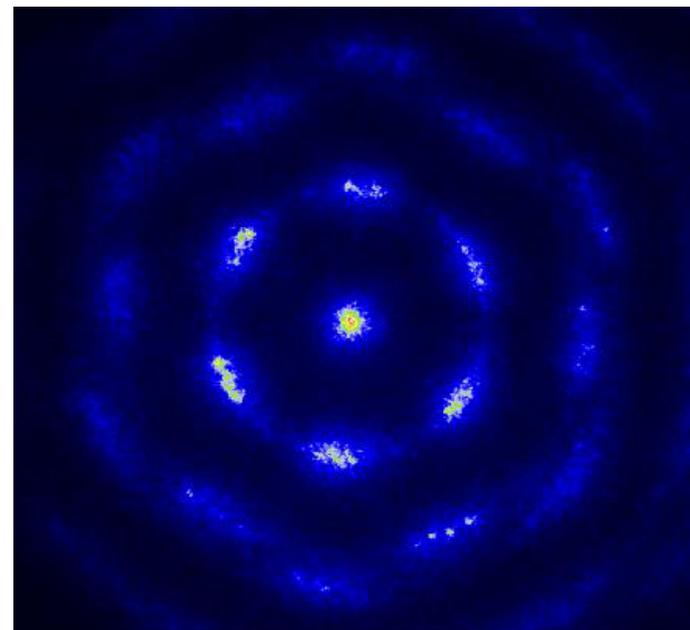
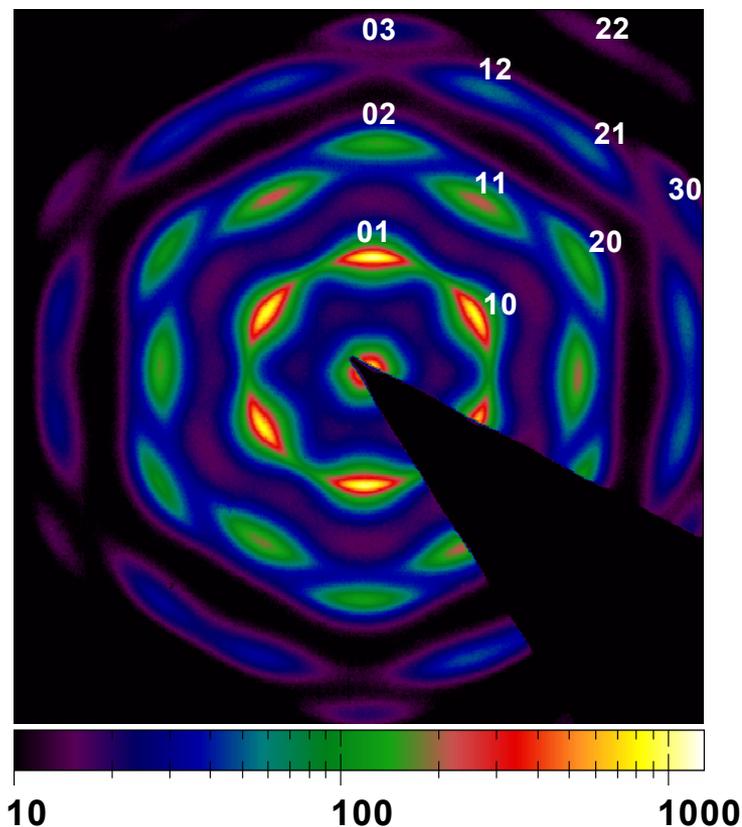
$$D_{\text{int}} = 103.8 \pm 0.5 \text{ нм}$$

$$n = \frac{q_{10}}{\delta q_{10_intr}} = 10 \text{ пер.}$$

$$L_z = \frac{2\pi}{\delta q_z} = \frac{2\pi}{q_{10} \sin \delta\omega}$$

$$L_z = 10 \text{ мкм}$$

Сравнение дифр. картин от разных детекторов и при разных пятнах засветки



• расстояние

«Образец-Детектор»: 8 000 мм

• размер пятна засветки: 500 мкм

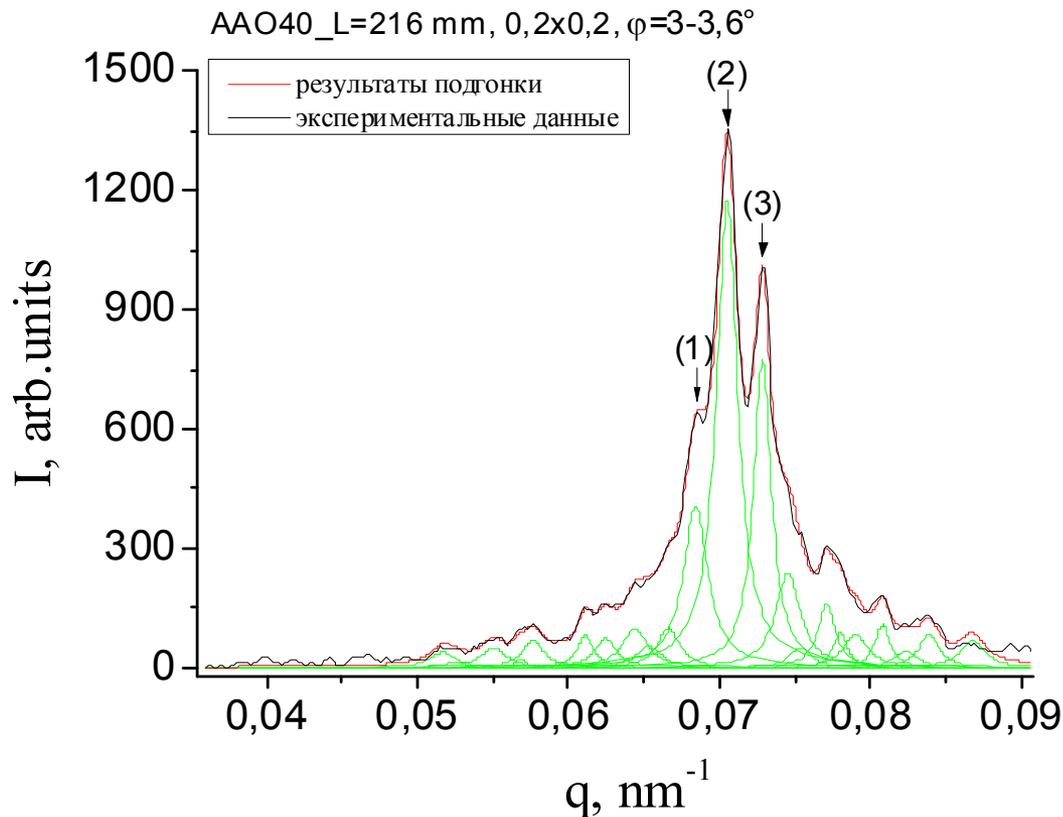
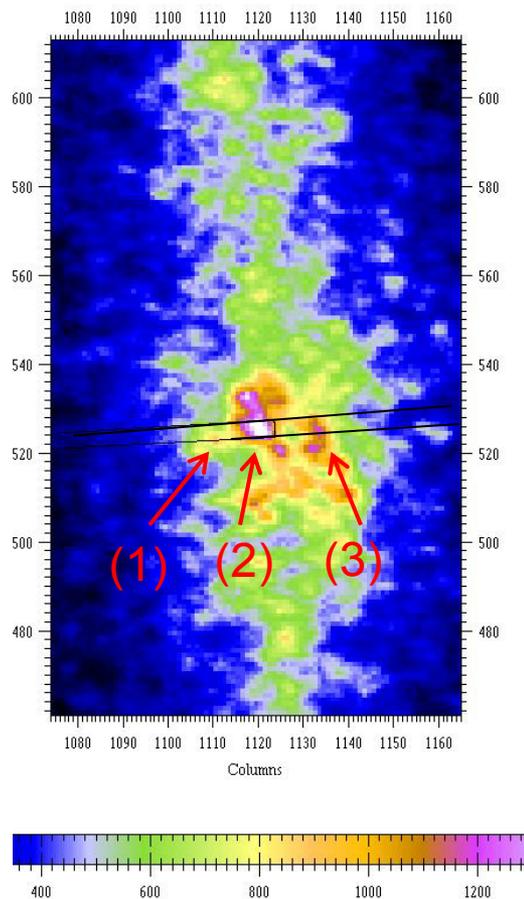
• размер пикселя: 22×22 мкм²

116 мм

17,8 мкм

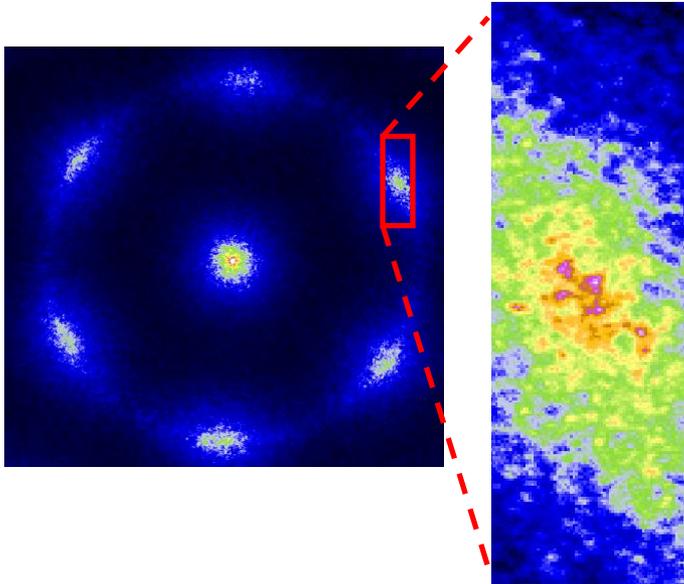
0,645×0,645 мкм²

Определение периода структуры пор



- | | |
|---|---------------------------------------|
| (1) $q_{10}=0.06844(4) \text{ nm}^{-1}$ | - $D_{\text{int}} = 106.0 \text{ nm}$ |
| (2) $q_{10}=0.07052(1) \text{ nm}^{-1}$ | - $D_{\text{int}} = 102.9 \text{ nm}$ |
| (3) $q_{10}=0.07268(1) \text{ nm}^{-1}$ | - $D_{\text{int}} = 99.8 \text{ nm}$ |

Позиционный порядок пор внутри домена



Позиционный порядок **внутри одного домена**

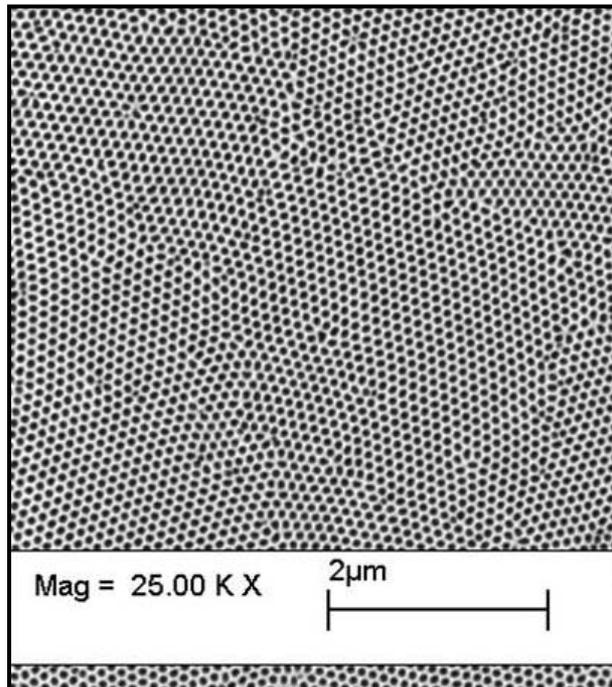
$$n = \frac{q_{10}}{\delta q_{10_intr}} = 74 \text{ периодов решётки}$$

Позиционный порядок **дифракционного пика q_{10}**

$$n = \frac{q_{10}}{\delta q_{10_intr}} = 5 \div 7 \text{ периодов решётки}$$

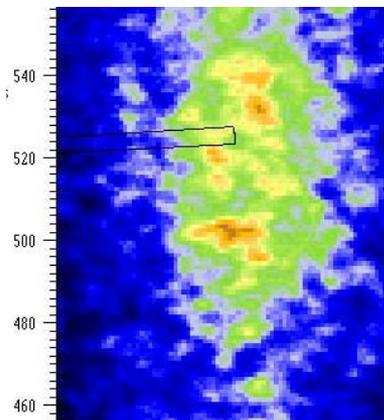
Учёт инструментального уширения рефлексов

$$\delta q_{app}^2 = \Delta^2 + \delta q_{intr}^2$$

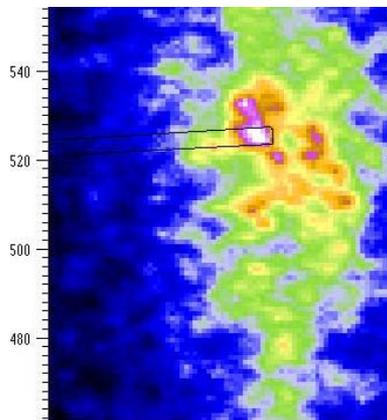


Пример СЭМ-изображения поверхности мембраны.

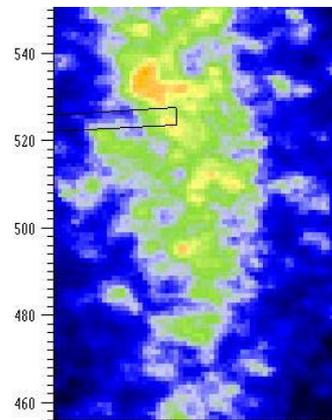
Эксперимент по качанию для дифракционного спекла



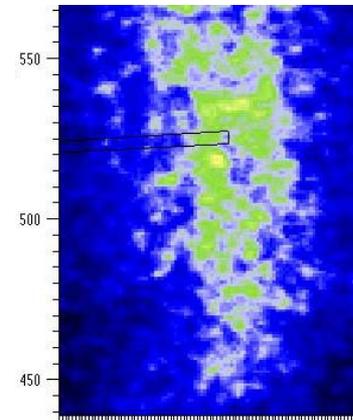
$\omega = -0,05^\circ$



$\omega = 0^\circ$

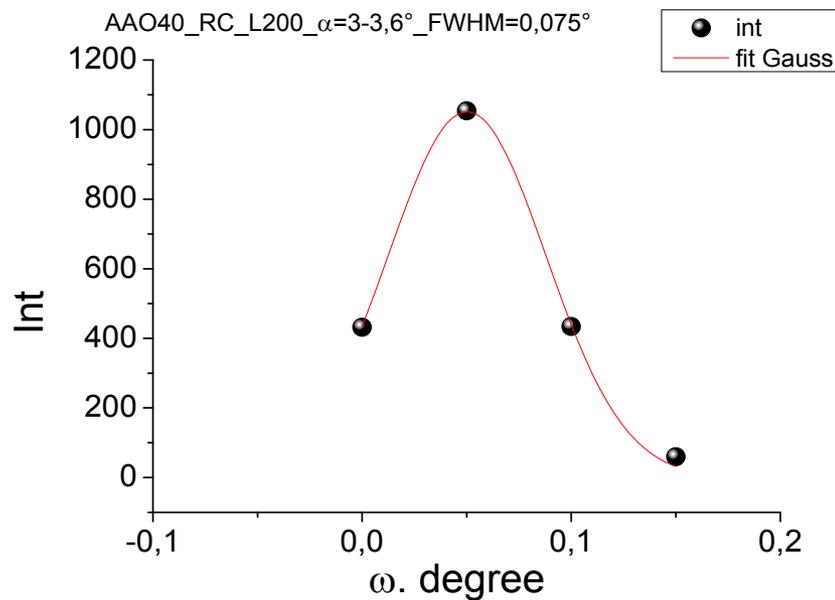
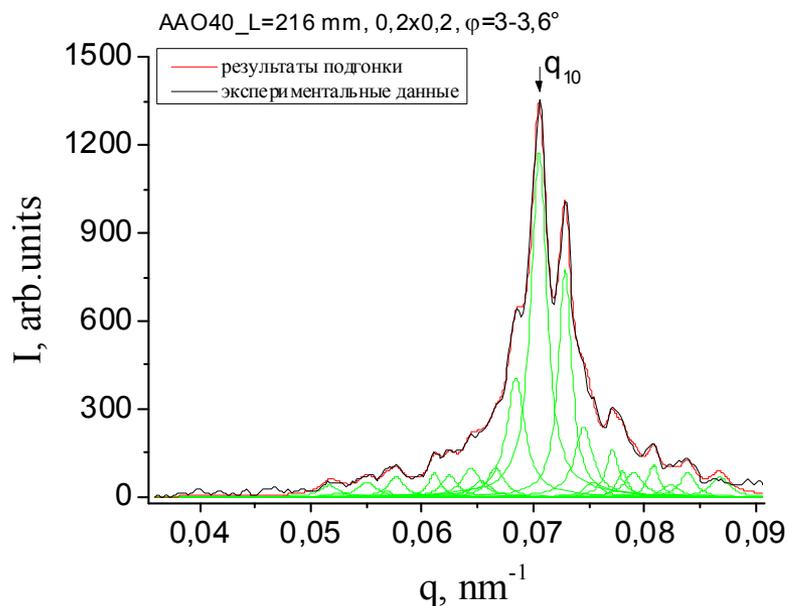


$\omega = 0,05^\circ$

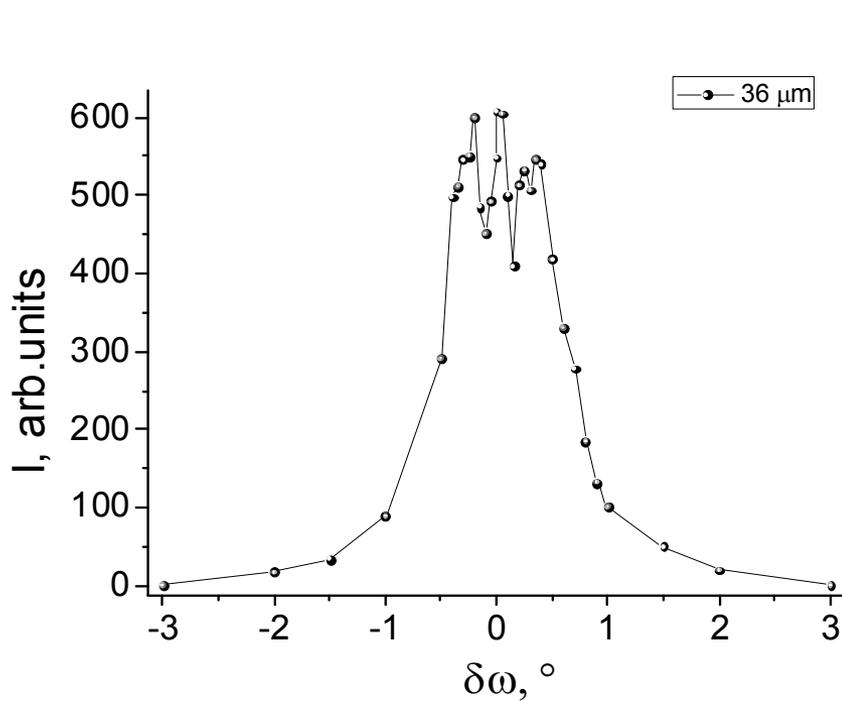


$\omega = 0,1^\circ$

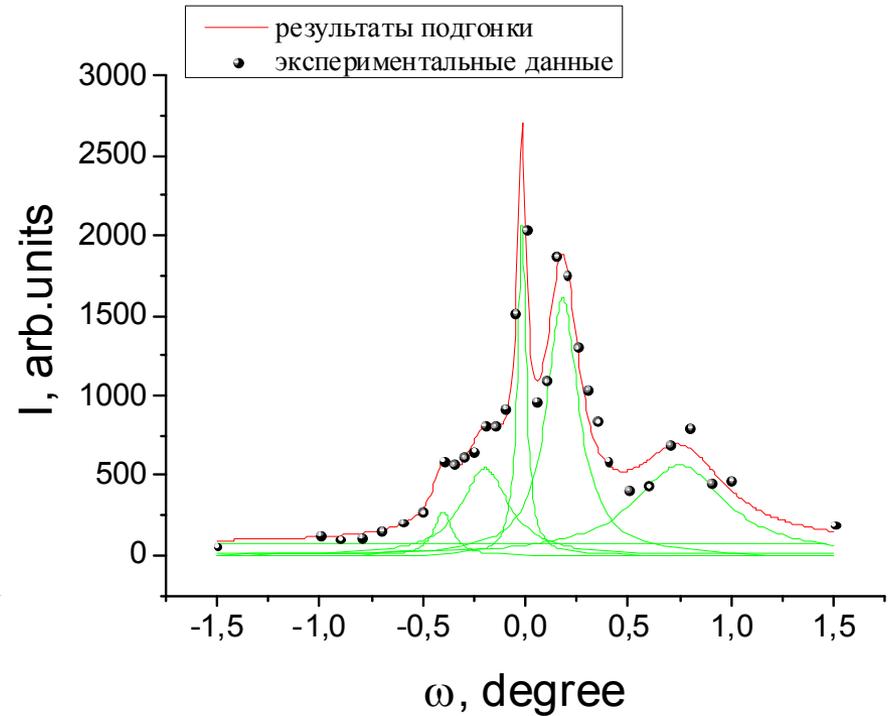
Дифракционные картины точечного рефлекса при $q_{10} = 0.07052(1) \text{ nm}^{-1}$ (щель $0,2 \times 0,2 \text{ мм}$; длина $L = 216 \text{ мм}$). Использовался сектор с центром $3,3^\circ$ и раствором $\pm 0,3^\circ$. $L_{\text{coh}} = 68 \text{ мкм}$



Кривая качания для дифракционного пика q_{10}



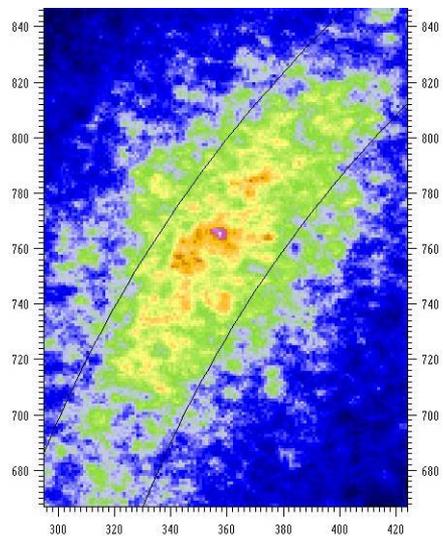
(a) $L=216$ mm,
 $FWHM=1.366^\circ$
 $L_{coh}=3.67$ мкм



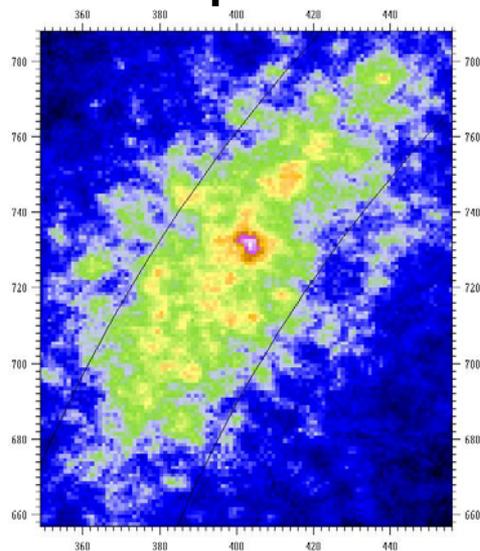
(b) $L=16$ mm,
 $FWHM=0.052^\circ$
 $L_{coh}=97$ мкм,
 $\chi_c = -0,01802^\circ$;

$$L_z = \frac{2\pi}{\delta q_z} = \frac{2\pi}{q_{10} \sin \delta\omega}$$

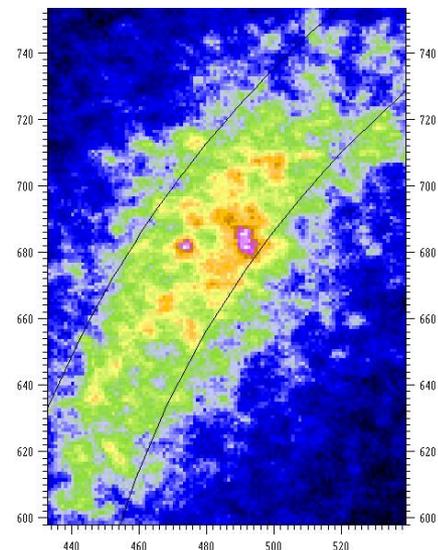
Изменение размакбра пика q_{10} при разных L



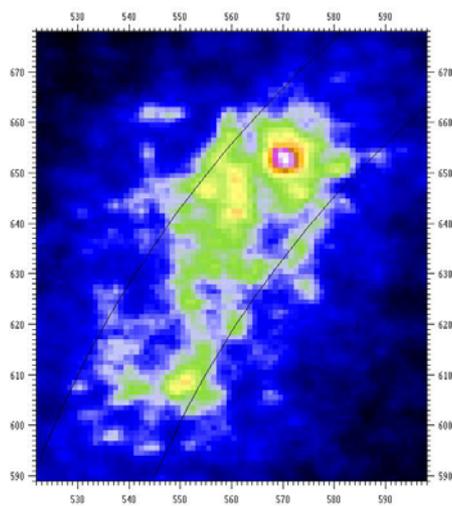
$l=246\text{мм}$ $d=36\text{ мкм}$



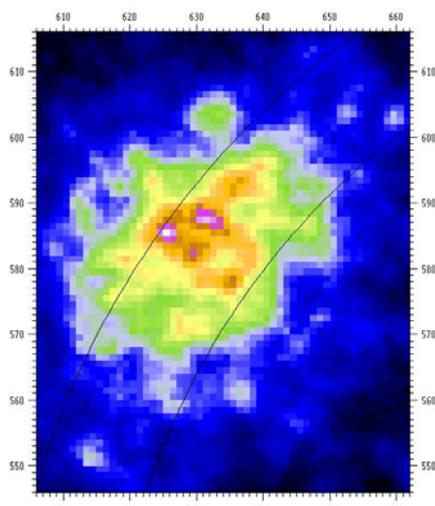
$l=216\text{мм}$ $d=31\text{ мкм}$



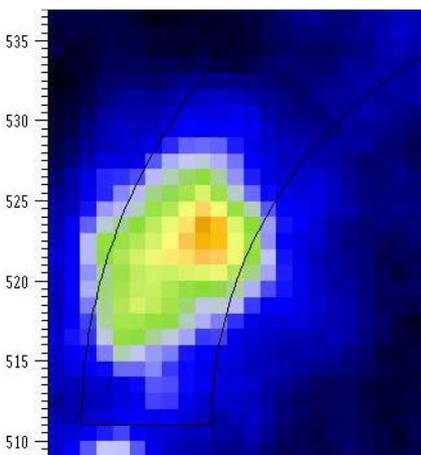
$l=166\text{мм}$ $d=25\text{мкм}$



$l=116\text{мм}$ $d=18\text{мкм}$



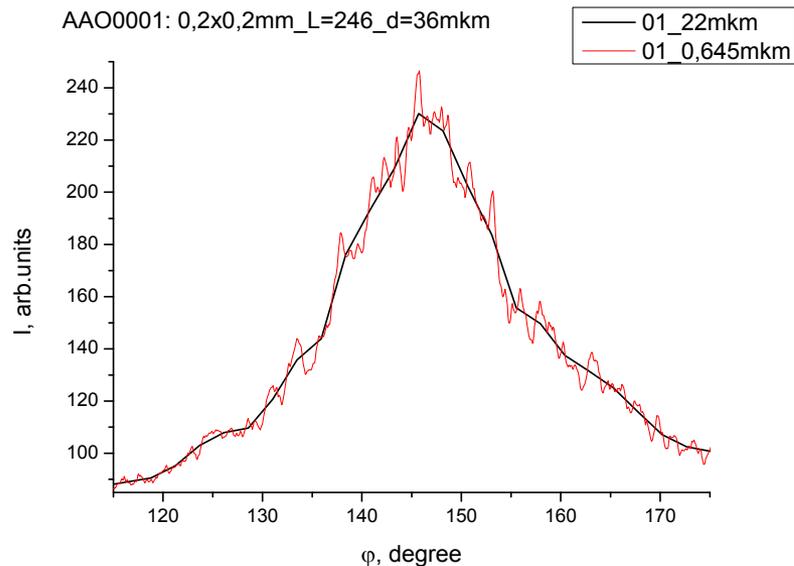
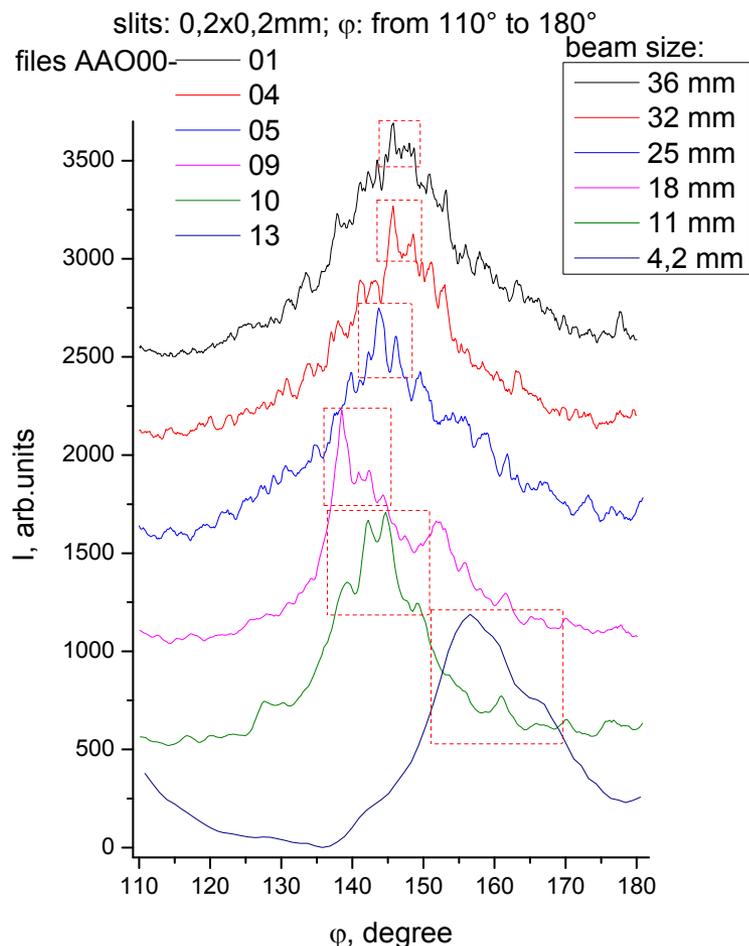
$l=66\text{мм}$ $d=11\text{мкм}$



$l=16\text{мм}$ $d=4,2\text{мкм}$

Участок дифракционной картины с изображением пика первого порядка с 12 центром при азимутальном угле $\varphi=145^\circ$.

Азимутальная зависимость пика q_{10} с изменением l

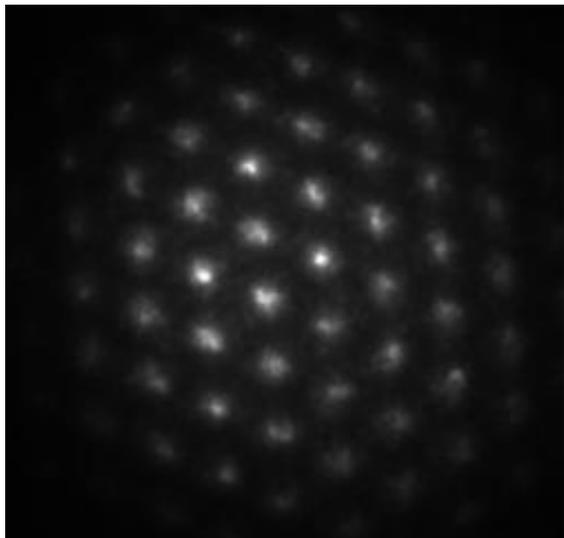


Сравнение возможности разрешения детекторов с размером пикселя 0,645 мкм (красная линия) и 22 мкм (чёрная линия)

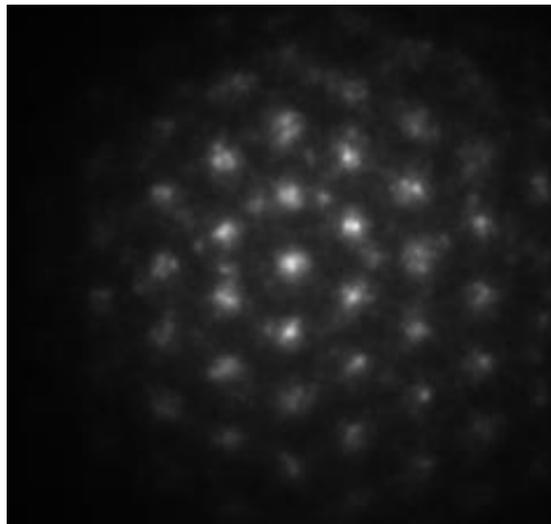
Эволюция дифракционных спектров в анализе азимутального среза дифракционного пика с центром при $\varphi=145^\circ$ и раствором $\Delta\varphi=\pm 30^\circ$, связанные с изменением пятна засветки при двух разных позиции коллимационных щелей 0,2x0,2 мм.

Картины дифракции при области засветки
диаметром 4.2 мкм - скан по образцу с шагом 5 мкм

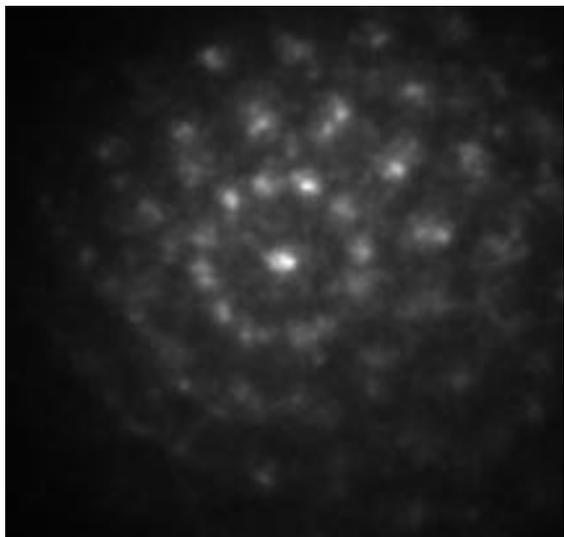
1)



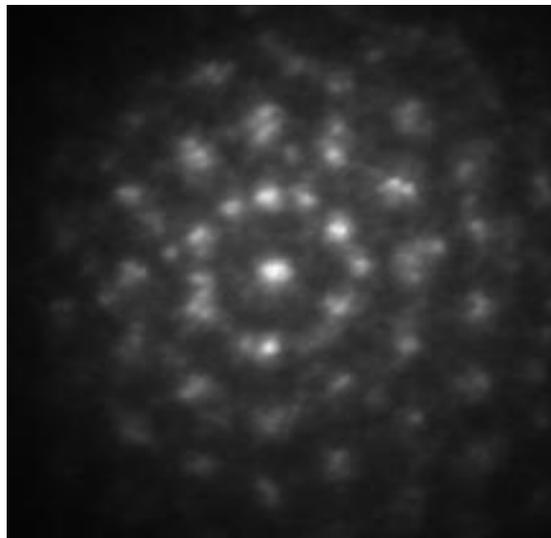
2)

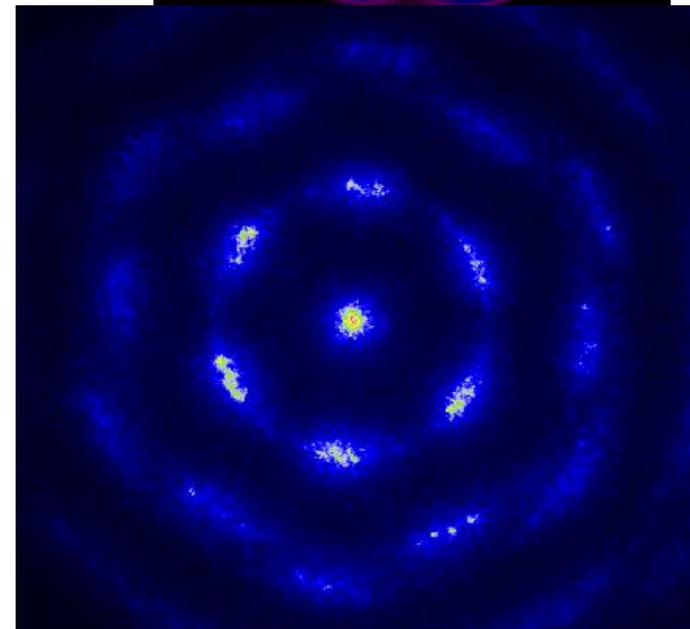
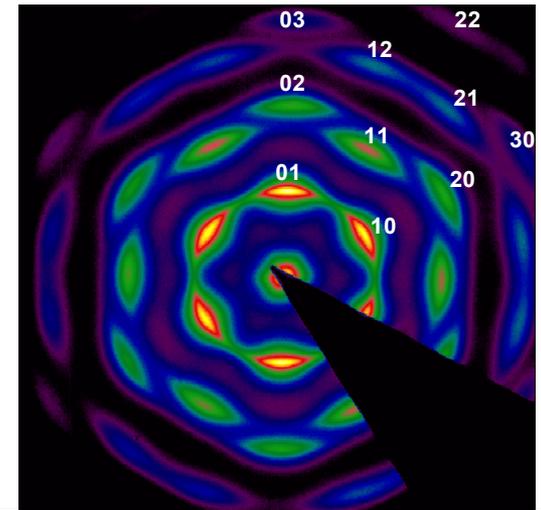
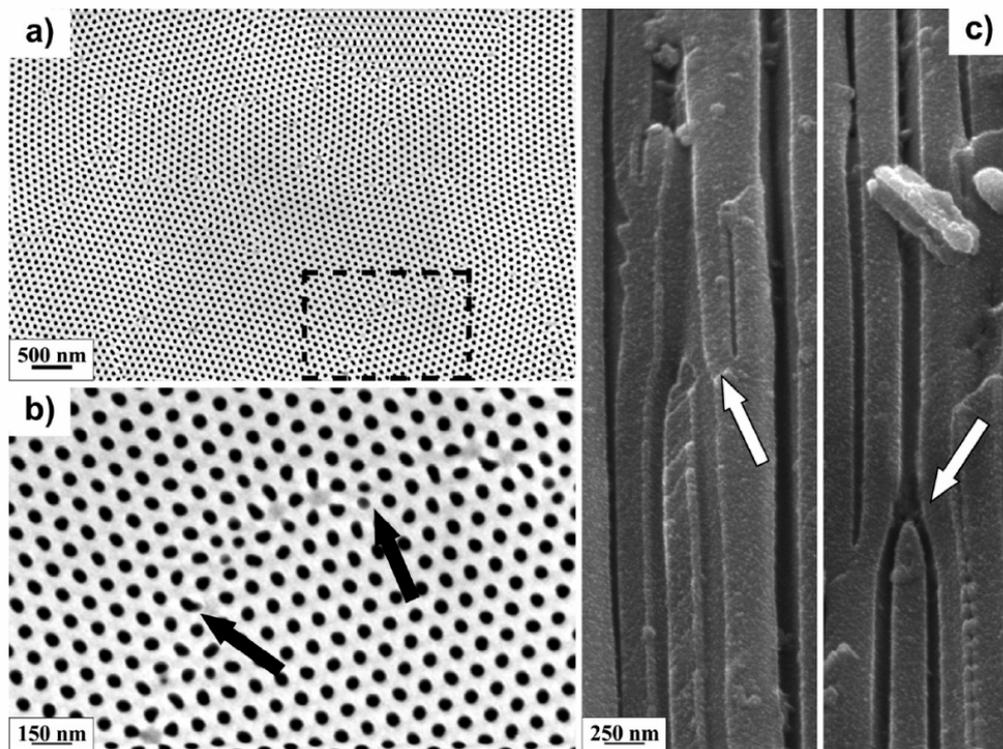


3)



4)





СЭМ изображение плёнок АОА. (а) Верхняя часть мембраны (40 В, 0,3 М $(\text{COOH})_2$) после удаления барьерного слоя химическим растворением. Увеличенное изображение границы между доменами показаны на вставке (b). (с) Поперечное сечение структуры пор анодированной плёнки (140 В, 0,3 М $(\text{COOH})_2$). Стрелочками показаны места бифуркации пор.

Выводы:

- 1) Использование ультракомпактной SAXS-установки с изменяемой локальностью анализа совместно с высокоразрешающим детектором позволяет проводить анализ локальных упорядоченных областей наноструктурированного образца.
- 2) Каждый домен состоит из прямолинейных сквозных пор, центры которых упорядочены в почти идеальную двумерную гексагональную решётку.
- 3) Домены друг относительно друга имеют разную ориентацию в продольном направлении, отличающуюся на незначительный угол порядка $0,05-0,5^\circ$
- 4) Внутри домена расстояние между порами одинаковое, тогда как от домена к домену период может сильно меняться
- 5) Разброс точечных рефлексов в пиках разных порядков в азимутальном направлении свидетельствует о различной ориентации рядов пор в разных доменах.

Спасибо за внимание!