

# Малоугловая дифракция на мембранах анодированного оксида алюминия и массивах нанонитей

Н.А. Григорьева

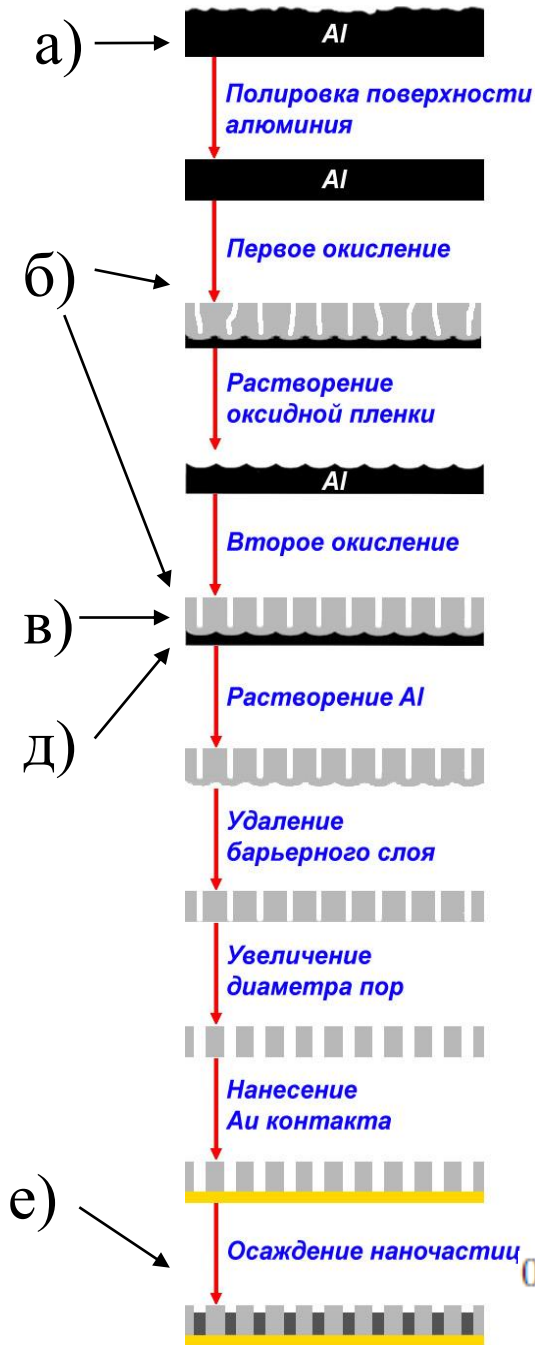
Санкт-Петербургский  
государственный университет

**Дифракции - огибание волной препятствия**, то есть проникновение волны в область геометрической тени

**Брегговская дифракция** - интерференция между волнами, отражёнными от кристаллических плоскостей (в неоднородных средах)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

## Схема синтеза пористых пленок $Al_2O_3$ и нанокомпозитов на их основе.

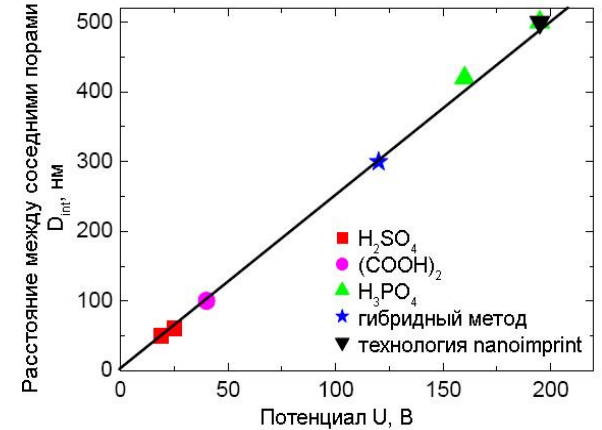
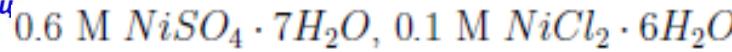


- а) Алюминиевую проволоку диаметром 2 мм прессовали под давлением до толщины ~1 мм. Затем алюминиевые подложки были отожжены на воздухе в течение 10 часов при 500 °С
- б) Двухстадийное окисление (Masuda H., Fukuda K. Science, vol. 268, 1995, pp. 1466–1468)

в) Самоупорядочение формируется при определенных условиях: Расстояние между порами 50, 65, 100, 420 нм образуется при 19 В и 25 В в серной, при 40 В в щавелевой, при 160 В и 195 В в фосфорной кислотах.

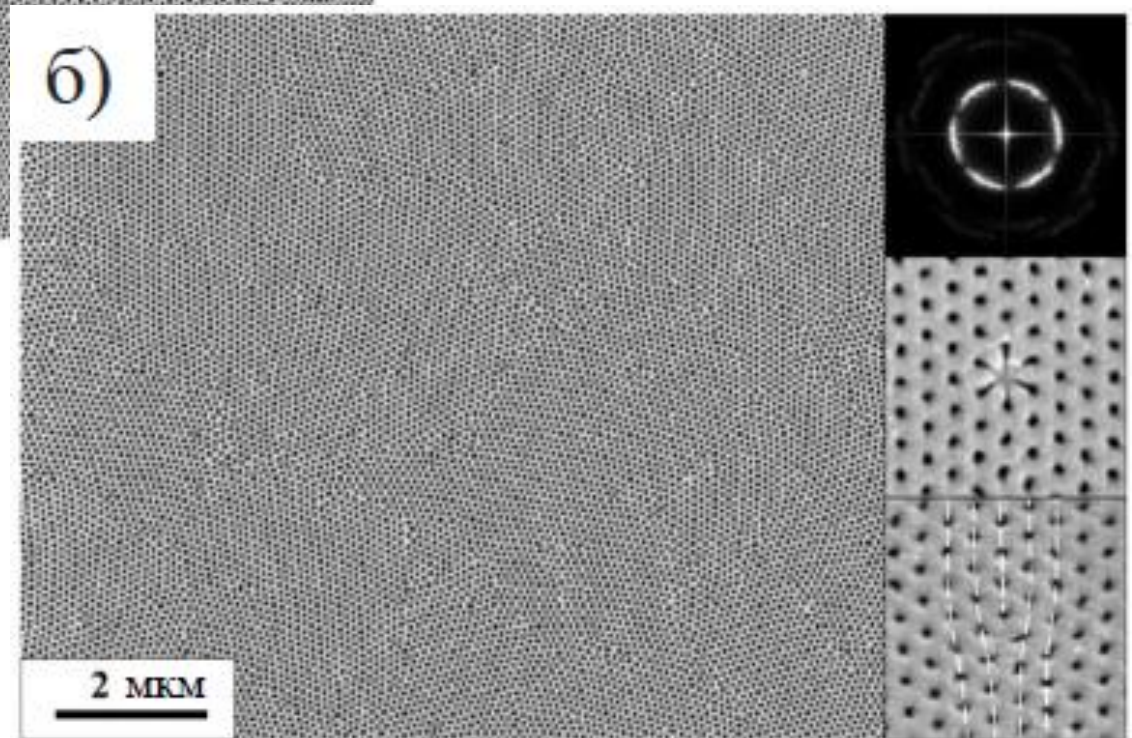
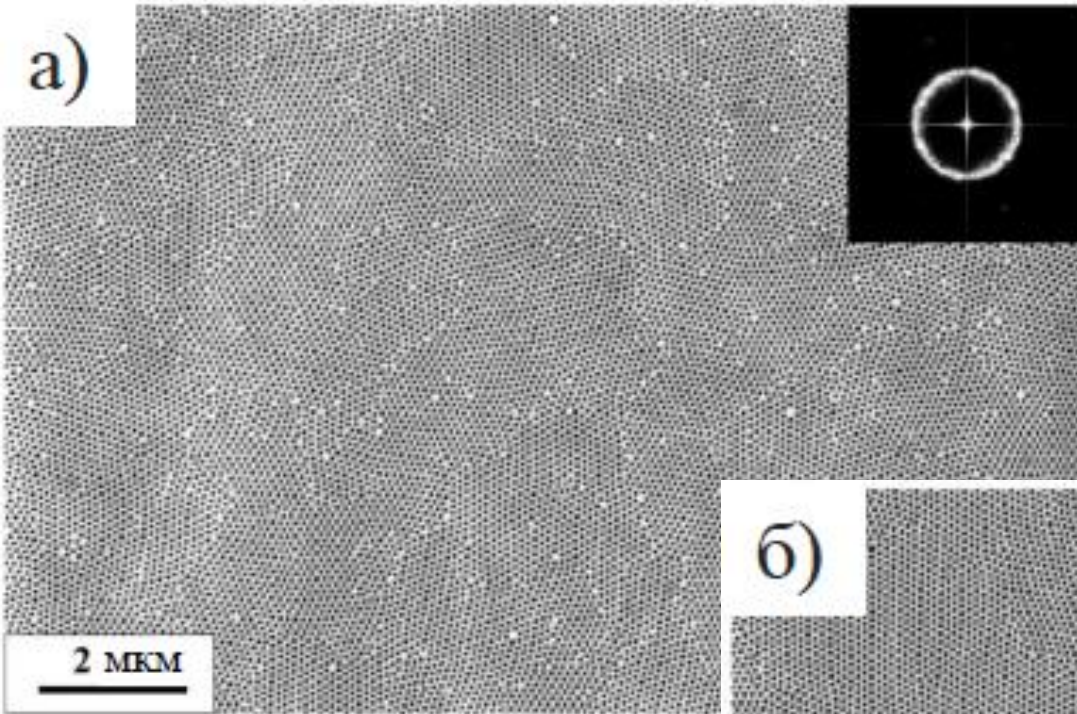
д) Толщина мембраны (10-100 мкм) зависит от времени окисления

е) В гексагонально упорядоченные поры методом электроосаждения можно внедрить практически любой металл, который образует массив нанонитей.

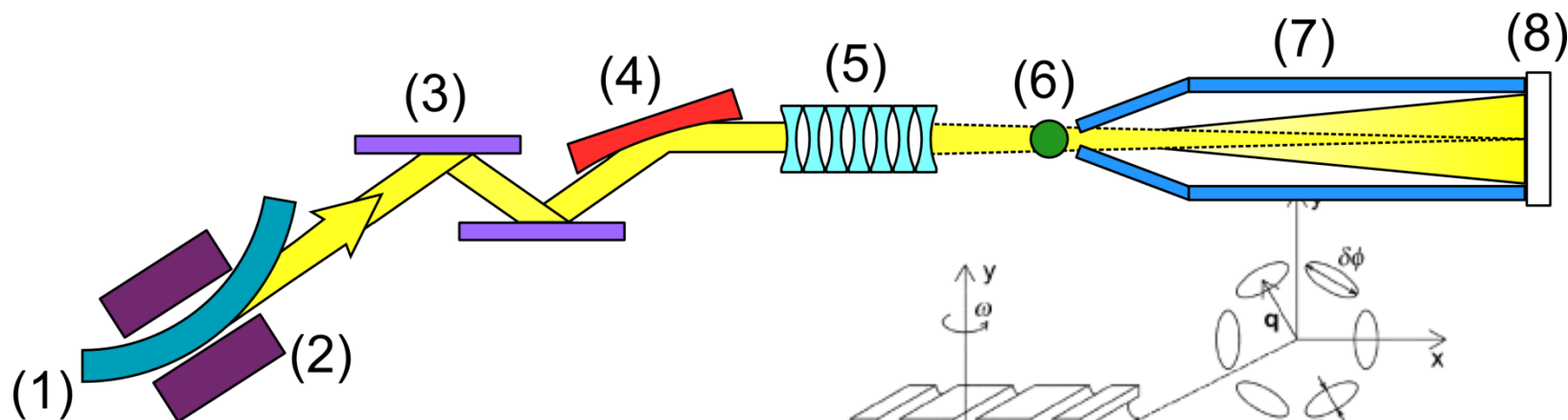


Зависимость расстояние между соседними порами от потенциала анодирования.

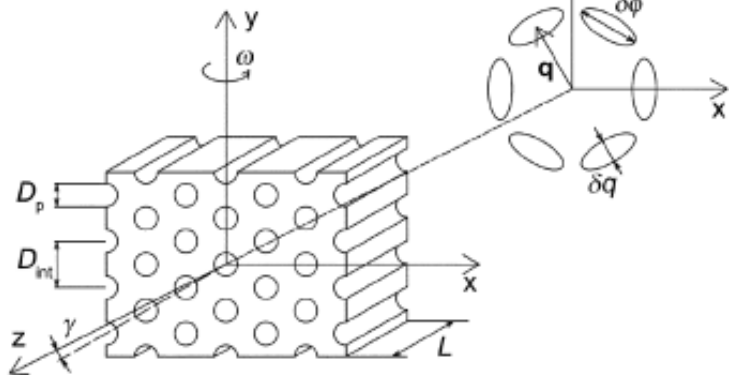
Аттестация пористых пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом сканирующей электронной микроскопии.



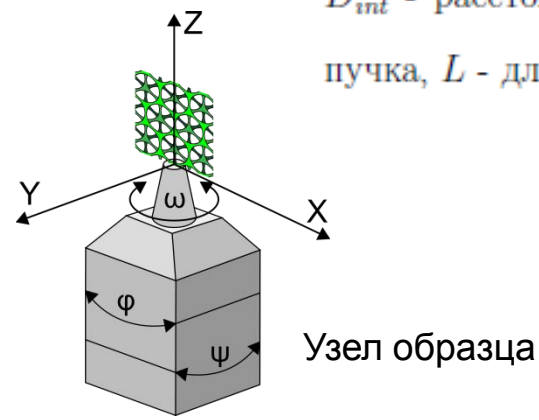
# Схема установки малоугловой дифракции синхротронного излучения



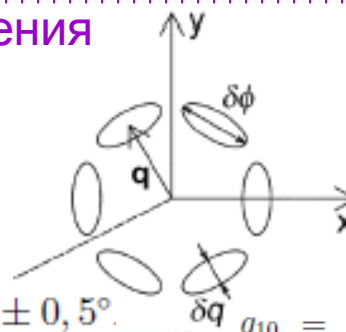
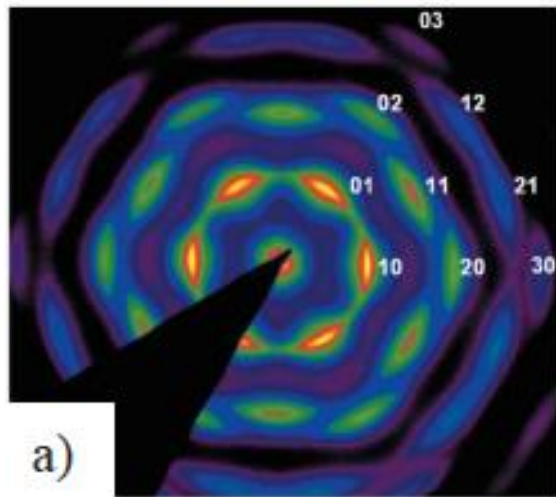
1. Электронный пучок
2. Поворотный магнит
3. Монохроматор
4. Коллимирующее зеркало
5. Система бериллиевых линз
6. Узел образца
7. Труба
8. Детектор



$q$  - положение пика,  $\delta q$  - ширина пика в радиальном направлении,  $\delta\phi$  - ширина пика в азимутальном направлении,  $D_p$  - диаметр поры,  $D_{int}$  - расстояние между центрами пор,  $\gamma$  - отклонение оси поры от оси пучка,  $L$  - длина поры.



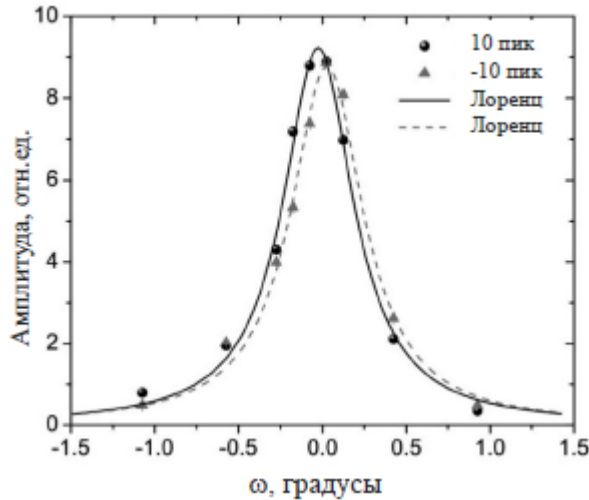
# Малоугловая дифракция синхротронного излучения на пористых пленках $Al_2O_3$



$$\delta\phi_{10, \text{axalic}} = 22,3 \pm 0,5^\circ$$

- $q_{10} = 0,07107 \pm 0,00002 \text{ нм}^{-1}$
- $q_{11} = 0,12323 \pm 0,00003 \text{ нм}^{-1}$
- $q_{20} = 0,14095 \pm 0,00003 \text{ нм}^{-1}$
- $q_{30} = 0,21091 \pm 0,00005 \text{ нм}^{-1}$
- $q_{31} = 0,2540 \pm 0,0003 \text{ нм}^{-1}$
- $q_{40} = 0,2824 \pm 0,0003 \text{ нм}^{-1}$

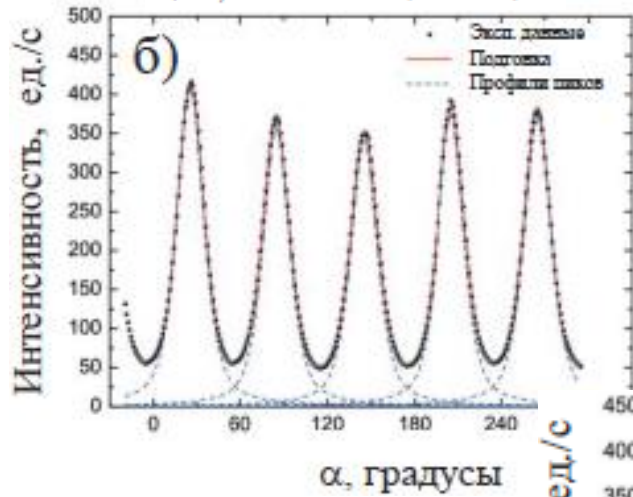
$$d = \frac{a_0\sqrt{3}}{2\sqrt{(h^2 + hk + k^2 + \frac{a}{c}l^2)}}$$



$$\delta\omega = 0,52^\circ$$

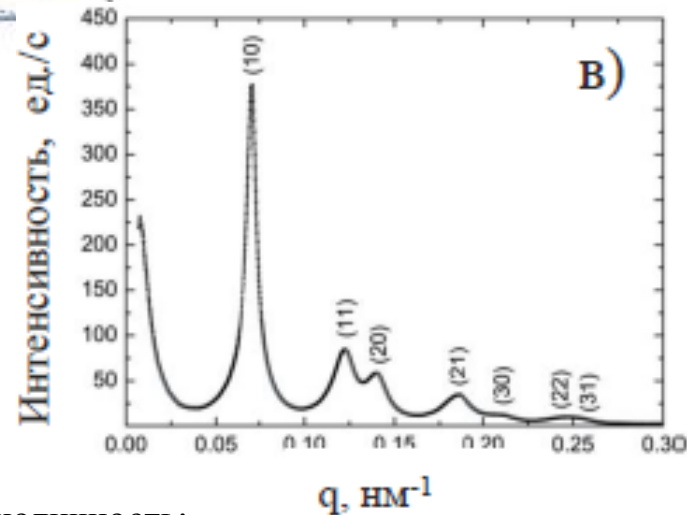
$$q_{10} = 0,07 \text{ нм}^{-1}$$

$$\delta q_z = q_{10} \sin \delta\omega = 6,35 \times 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$$



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

$$L_z = 2\pi/\delta q_z = 10 \text{ мкм.}$$

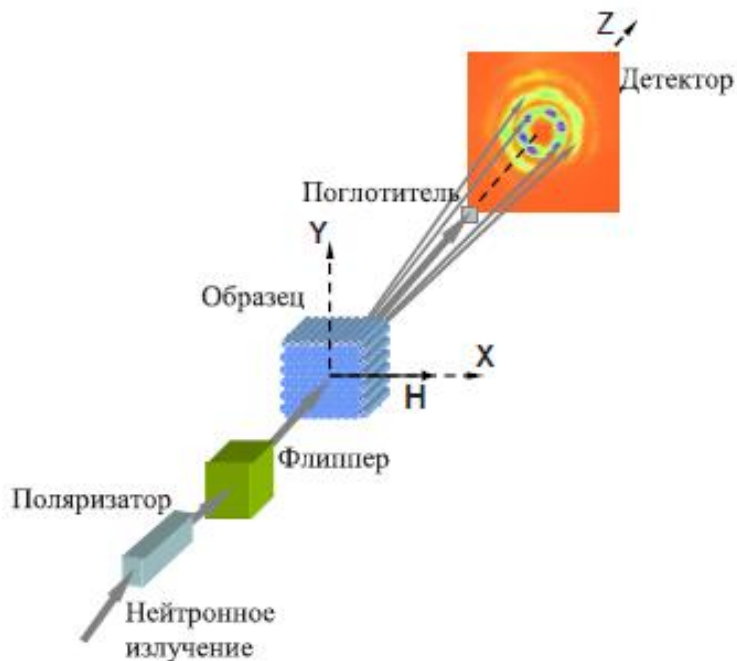


Позиционный порядок и периодичность:

$$m = q_{10}/\delta q_{10} = 10 \div 12 \text{ периодов решетки}$$

$$D_{int} = 103,8 \pm 0,5 \text{ нм}$$

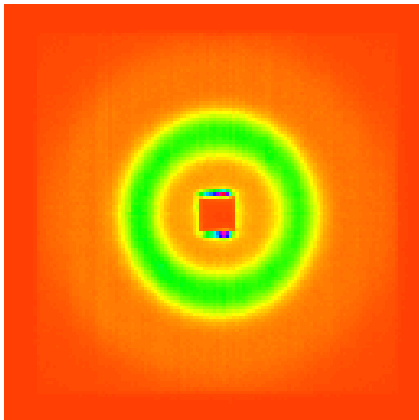
## Схема эксперимента и параметры установки малоугловой дифракции поляризованных нейтронов



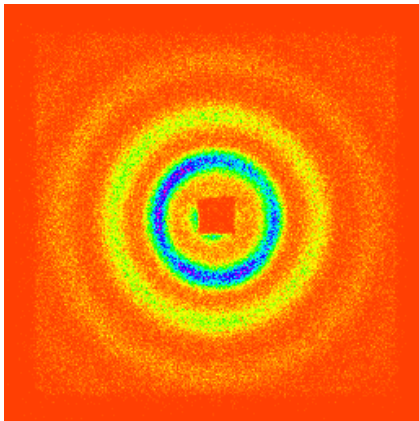
Пучок:	Волновод холодных нейтронов $NG - 2$ , радиус кривизны $R = 900$ м, сечение $3 \times 4$ см <sup>2</sup>
Монохроматор:	Винтовой селектор скоростей Dornier
Диапазон длин волн, $\lambda$ :	От 0.3 до 1.2 нм
Разрешение, $\Delta\lambda/\lambda$ :	0.01
Длина коллимационной системы:	16 м (2 м на элемент)
Поток, $\Phi_{max}$ :	$2 \cdot 10^7$ см <sup>2</sup> сек <sup>-1</sup>
Поляризатор:	Суперзеркало с Co/Ti напылением
Флиппер:	Радиочастотный адиабатический
$Q$ диапазон:	$0.01 \leq Q \leq 3$ нм <sup>-1</sup>
Расстояние образец / детектор:	$1 \text{ м} \leq Q \leq 22 \text{ м}$
Детектор:	2D <sup>3</sup> He позиционно чувствительный детектор <ul style="list-style-type: none"> <li>· Площадь: <math>55 \times 55</math> см<sup>2</sup></li> <li>· Разрешение: <math>0.7 \times 0.7</math> см<sup>2</sup></li> <li>· Фон: 4 нейтрона в секунду</li> </ul>
Дополнительные элементы:	Электромагнит до 2 Т. Криостат от 8 К до 475 К. Трёхкоординатный вращающийся стол. Программное обеспечение для обработки экспериментальных данных SANDRA.

## Эволюция пористой структуры пленок в зависимости от качества исходного алюминия

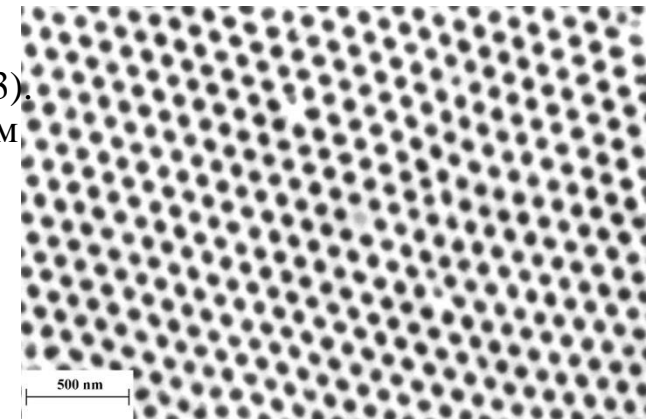
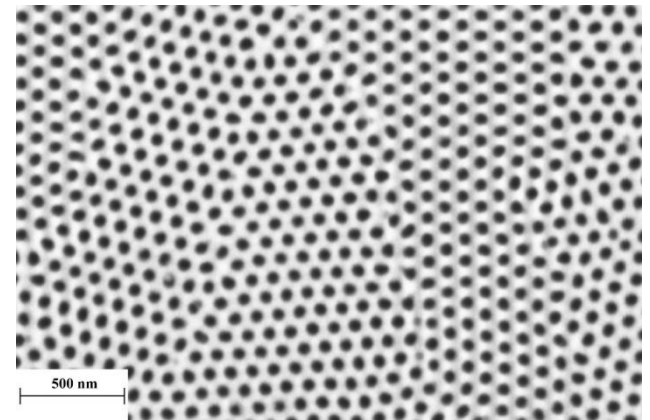
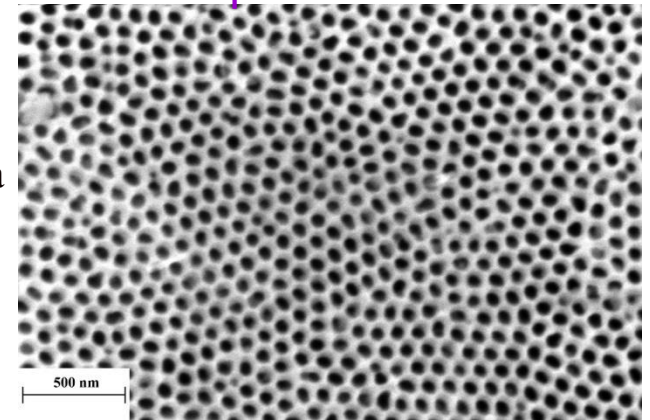
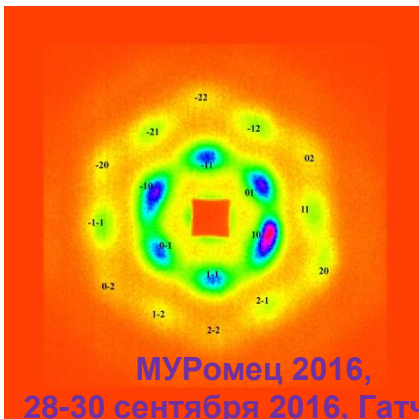
Пористая пленка  $Al_2O_3$  на основе технического Al (AAO1). Картина рассеяния соответствует рассеянию на частично упорядоченной системе с корреляционной длиной составляющей лишь несколько (2-3) постоянных решетки.



Пористая пленка  $Al_2O_3$  на основе высокочистого Al, с мелким зерном (AAO2). Высокая упорядоченность на масштабе более 10 постоянных решетки, т.е. на масштабе порядка 1-2 микрон. Но области полностью разориентированы. (большое количество межзеренных границ)



Пористая пленка  $Al_2O_3$  на основе высокочистого Al, с крупным зерном (AAO3). Точечная дифракция с большим количеством порядков отражения как от квази-монокристалла. Высоко упорядоченная сверхструктура с корреляционной длиной равной размеру образца (разориентация 5-7 градусов).



## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на пористых пленках $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$l_c \gg d$$

Для наблюдения дифракционной картины длина когерентности излучения должна быть много больше, чем период изучаемой структуры

$$\text{В нашем случае: } l_{tr} = \lambda/\psi \sim 500 \text{ нм} \qquad l_{long} = \lambda^2/(\Delta\lambda \sin^2 \theta) \sim 800 \text{ нм}$$

Таким образом, учитывая характерные размеры когерентного объема используемого излучения, а также порядок величины периода структуры  $a_0 \approx 100 \text{ нм}$ , число наблюдаемых порядков отражения в подобных экспериментах ограничивается  $N \simeq 10$  порядков.

Упругое когерентное рассеяние нейтронов атомами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет соответствовать рассеянию на эффективном потенциале  $U$ .

$$\begin{cases} U = 0 & \text{для рассеяния на порах} \\ U = E(1 - 1/n^2), & \text{для рассеяния между порами} \end{cases}$$

$E = (\hbar p_0)^2/(2m_n)$  -- энергия нейтрона в вакууме,  $p_0$  -- волновой вектор нейтрона в вакууме,  
 $n$  -- коэффициент преломления в вакууме

Так как  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ , следовательно:  $1 - n \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$

Рассеяние частиц с большими энергиями имеет амплитуду:

$$f(\mathbf{Q}) = \frac{p_0}{2\pi i} \int d\rho [S(\rho) - 1] \exp(-i\mathbf{Q}\rho),$$
$$S(\rho) = \exp\left(-\frac{im}{\hbar^2 p_0} \int_{-\infty}^{\infty} dz U(\rho, z)\right),$$



## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на пористых пленках $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для цилиндра:

$$F(Q) = \int_0^{\pi/2} \left( \frac{(\sin(\frac{QL}{2} \cos(x)) 2J_1(QR \sin(x)))}{\frac{QL}{2} \cos(x) QR \sin(x)} \right) \sin(x) dx;$$

Тогда амплитуда рассеяния:

$$f(Q) = 2p_0 R^2 \sin\left(\frac{p_0 L(1-n)}{2}\right) \frac{J_1(QR)}{QR} S(Q)$$

Структурный фактор:  $S(Q) = \sum_n \exp(-iQ\rho_n)$

Суммирование ведется по положению центров, задаваемых векторами  $\rho_n$

## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на пористых пленках $\text{Al}_2\text{O}_3$

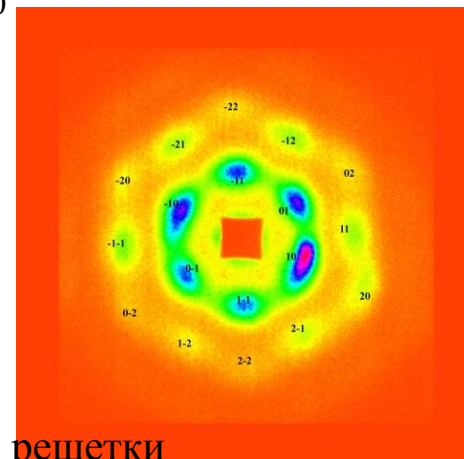
Имеем двумерную гексагональную решетку пор с постоянной решетки  $a_0$  и периодичностью

$$d = \frac{a_0\sqrt{3}}{2\sqrt{(h^2 + hk + k^2 + \frac{a}{c}l^2)}}$$

Вектор обратной решетки ( $Q = \frac{2\pi}{d}$ ):

$$Q_{ht} = h\tau_1 + t\tau_2$$

$\tau_1 = (1, 0)4\pi/(\sqrt{3}a_0)$  и  $\tau_2 = (1, \sqrt{3})2\pi/(\sqrt{3}a_0)$  -- элементарные вектора обратной решетки



Следует допустить что:  $R_n = \bar{R} + \delta R_n$  и  $\rho_n = \rho_n^{(0)} + \delta\rho_n$ ,

$\delta R_n \ll \bar{R}$  -- случайные числа  $\delta\rho_n$  -- случайные вектора такие, что:

$$\sum_n \delta R_n = \sum_n \delta\rho_n = 0, Q|\delta\rho_n| \ll 1 \text{ и } Q\delta R_n \ll 1$$

**Таким образом, интенсивность нейтронного рассеяния:**

$$|f(Q)|^2 = \left| 2p_0\bar{R}^2 \sin\left(\frac{p_0L(1-n)}{2}\right) \right|^2 \cdot \left( \left| \frac{J_1(Q\bar{R})}{Q\bar{R}} S(Q) \right|^2 + \left| \frac{J_1(Q\bar{R})}{Q\bar{R}} \right|^2 Q^2 \overline{\delta\rho^2} \mathcal{N} + |J_0(Q\bar{R})|^2 \frac{\overline{\delta R^2}}{\bar{R}^2} \mathcal{N} \right)$$

$$\overline{\delta R^2} = \sum_n (\delta R_n)^2 / \mathcal{N}$$

$$\overline{\delta\rho^2} = \sum_n |\delta\rho_n|^2 / (2\mathcal{N})$$

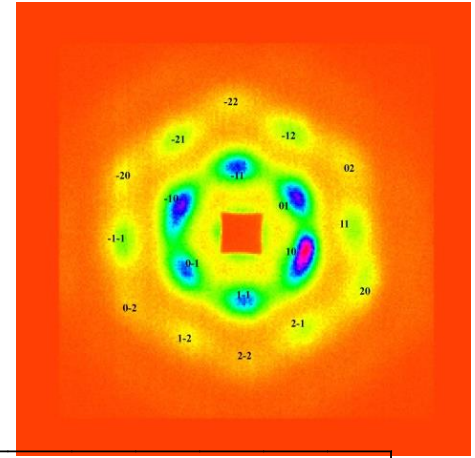
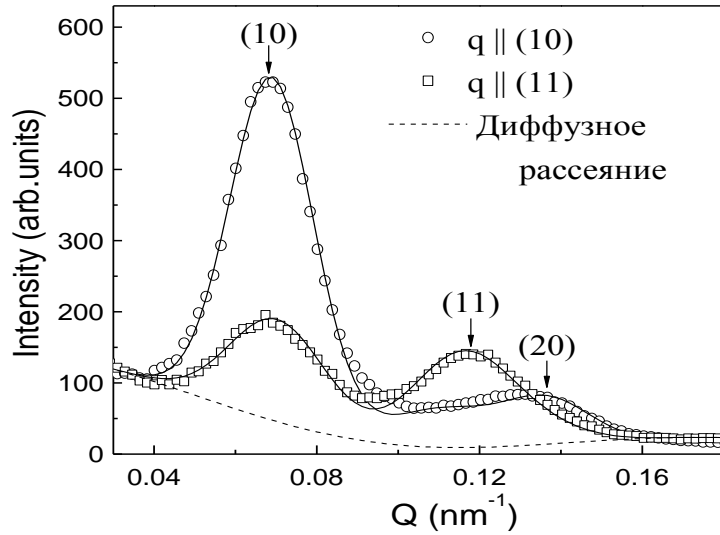
Два последних члена не зависят от направления  $Q$  и описывают разупорядочение пористой структуры

## Анализ картин малоугловой дифракции нейтронов.

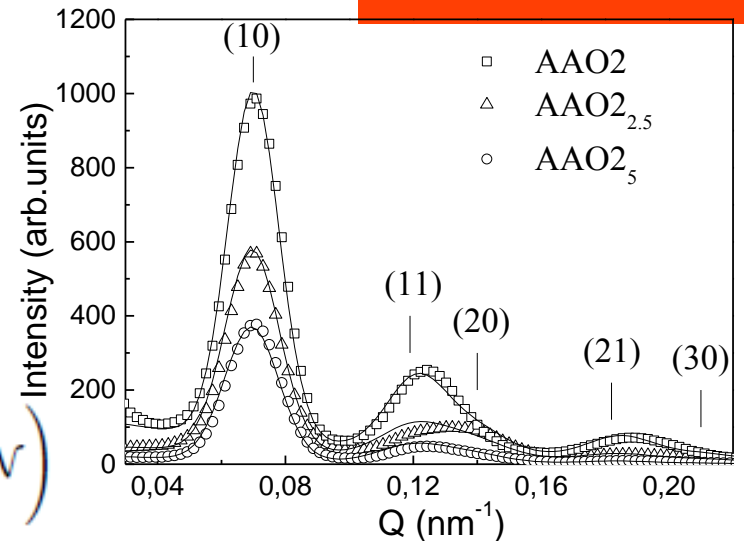
Диффузное малоугловое рассеяние не зависит от направления вектора рассеяния  $\mathbf{Q}$ , т.е. изотропно распределено и удовлетворительно описывается суммой двух последних членов в уравнении с радиусом пор  $R = 22 \pm 1$  нм.

Система дифракционных пиков описывается Гауссианами с максимумами при  $Q_{10} = 0.071 \pm 0.004$  нм<sup>-1</sup>,  $Q_{11} = 0.122 \pm 0.004$  нм<sup>-1</sup>,  $Q_{20} = 0.142 \pm 0.004$  нм<sup>-1</sup>, что соответствует гексагональному упорядочению с  $a_0 = 102$  нм.

$$d = \frac{a_0 \sqrt{3}}{2 \sqrt{(h^2 + hk + k^2 + \frac{a}{c} l^2)}}$$



$$|f(\mathbf{Q})|^2 = \left| 2p_0 \bar{R}^2 \sin\left(\frac{p_0 L(1-n)}{2}\right) \right|^2 \cdot \left( \left| \frac{J_1(Q\bar{R})}{Q\bar{R}} S(Q) \right|^2 + \left| \frac{J_1(Q\bar{R})}{Q\bar{R}} \right|^2 Q^2 \bar{\rho}^2 N + |J_0(Q\bar{R})|^2 \frac{\delta R^2}{R^2} N \right)$$



## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов

$$I_{tot} = I_{nuc} + I_{mag} + I_{int},$$

$$I_{nuc} \propto |A_n S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2 \sin^2 A \quad \text{ядерное рассеяние}$$

$$I_{mag} \propto |A_m \mathbf{m}_{\perp Q} S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2 \cos 2A \sin^2 B \quad \text{магнитное рассеяние}$$

$$I_{int} \propto 2(\mathbf{P}_0 \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp Q}) A_n A_m |S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2 \sin 2A \sin 2B \quad \text{ядерно-магнитная интерференция}$$

Упругое когерентное рассеяние нейтронов атомами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет соответствовать рассеянию на эффективным потенциалом  $U$ .

$$U = \begin{cases} E(1 - 1/n_m^2) & \text{в матрице,} \\ E(1 - 1/n_w^2) - 4\pi\mu_n \mathbf{S}_n \cdot (\mathbf{M} - \hat{N}\mathbf{M}) & \text{в } Ni, \end{cases} \quad \begin{array}{l} E = (\hbar p_0)^2 / (2m_n) \\ \text{энергия нейтрона в вакуум} \\ \hat{N}_{xx} = \hat{N}_{yy} = 1/2 \text{ и } \hat{N}_{zz} = 0 \end{array}$$

Полное (ядерное и магнитное) рассеяние нейтронов:  $I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) + I(Q, -P_0))$

Рассеяние, зависящее от поляризации нейтронов:  $\Delta I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) - I(Q, -P_0))$

Интенсивности рассеяния нейтронов поляризованных параллельно магнитному полю:

$$I(Q, +P_0)$$

Интенсивности рассеяния нейтронов поляризованных антипараллельно магнитному полю:

$$I(Q, -P_0)$$

## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на пористых пленках $Al_2O_3$

$$f(\mathbf{Q}) = F(Q)S(\mathbf{Q}) \left( \sin A \cos B + 2 \frac{(\mathbf{S}_n \mathbf{M})}{M} \cos A \sin B \right)$$

где  $A = p_0(L - l)(n_m - 1)/2 + p_0l(n_m - n_p)/2$ ,  $L$  – толщина пленки  $Al_2O_3$ ,  $l$  – длина части поры, заполненной магнитным веществом,  $B = \pi l \mu_n M m / (2 \hbar^2 p_0)$ ,  $F(Q) = 2p_0 R^2 J_1(QR)/(QR)$  – форм-фактор цилиндрической частицы никеля,  $R$  – радиус пор,  $J_s(x)$  – функция Бесселя первого рода  $s$ -го порядка и  $S(\mathbf{Q}) = \sum_n \exp(-i\mathbf{Q}\rho_n)$  – структурный фактор, где суммирование ведется по положению центров пор, задаваемых векторами  $\rho_n$ .

## Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на пористых пленках $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$I_{nuc} \propto |A_n S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2,$$

$$\Sigma_n = \tilde{\mathcal{F}}(Q)^2 \left[ |S(\mathbf{Q})|^2 e^{-(Q\sigma_\rho)^2} + N \left[ 1 - e^{-(Q\sigma_\rho)^2} \right] \right] \sin^2 A$$

где  $\tilde{\mathcal{F}}(Q) = 2p_0\sigma_r^2 \exp(-[Q\sigma_r]^2/2)$

$$I_{mag} \propto |A_m \mathbf{m}_{\perp Q} S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2,$$

Намагниченность n-ой нанонити:

$$\mathbf{M}_n = \mathbf{M} + \delta\mathbf{M}_n$$

причем  $|\delta\mathbf{M}_n| \ll M$

$$\Sigma_m = \tilde{\mathcal{F}}(Q)^2 |S(\mathbf{Q})|^2 e^{-(Q\sigma_\rho)^2} \cos 2A \sin^2 B +$$

$$+ \tilde{\mathcal{F}}(Q)^2 N \left\{ B^2 \frac{\overline{\delta M^2}}{M^2} \cos^2 A \left[ 1 + \frac{\sin^2 B}{B^2} \right] + \right.$$

$$\left. + \left[ 1 - e^{-(Q\sigma_\rho)^2} - B^2 \frac{\overline{\delta M^2}}{M^2} \right] \cos 2A \sin^2 B, \right.$$

$$I_{int} \propto 2(\mathbf{P}_0 \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp Q}) A_n A_m |S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2.$$

$$\Sigma_i = \frac{(\text{PM})}{M} \tilde{\mathcal{F}}(Q)^2 \sin 2A \sin 2B \left\{ |F(\mathbf{Q})|^2 e^{-(Q\sigma_\rho)^2} + \right.$$

$$\left. + N \left( 1 - e^{-(Q\sigma_\rho)^2} - B^2 \frac{\overline{\delta M^2}}{M^2} \right), \right.$$

$$\overline{\delta M^2} = \sum_n |\delta\mathbf{M}_n|^2 / (2N)$$

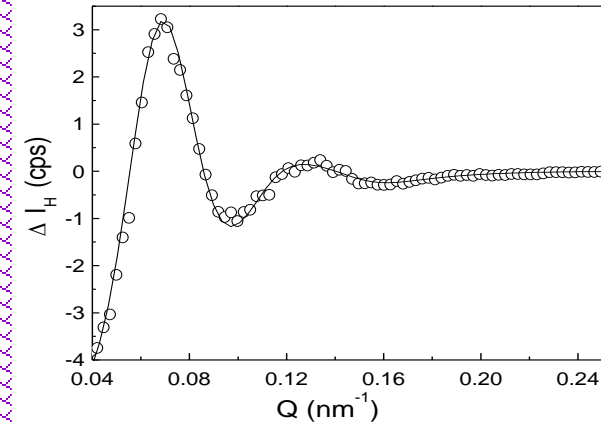
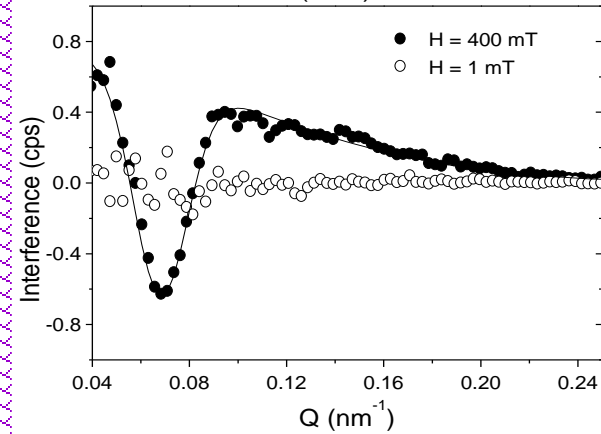
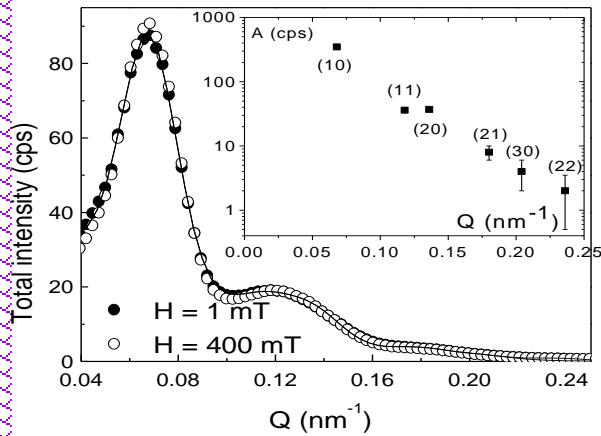
## Результаты

$$I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) + I(Q, -P_0))$$

$Q_{(10)} = 0.068 \pm 0.002 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{(11)} = 0.118 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{(20)} = 0.136 \pm 0.004 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{(21)} = 0.180 \pm 0.004 \text{ nm}^{-1}$ , полушириной  $\delta_B = (112 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ ,

и диффузное малоугловое рассеяние.

Гексагональная сингония с параметром  $a_0 = 106 \pm 2 \text{ nm}$ .



$$\Delta I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) - I(Q, -P_0))$$

$\Delta I(Q) = 0$  для  $H = 0$

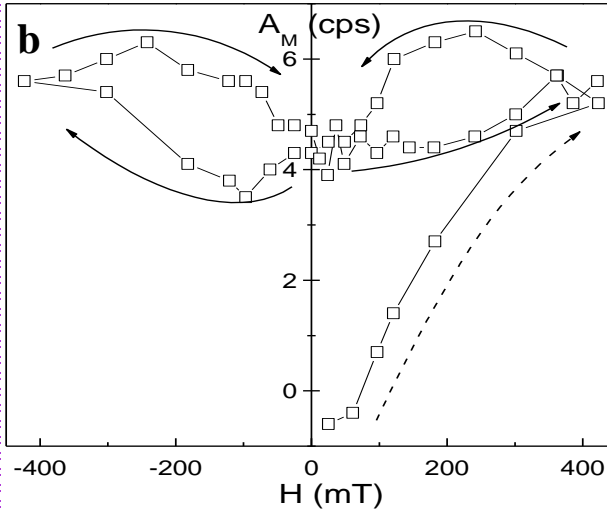
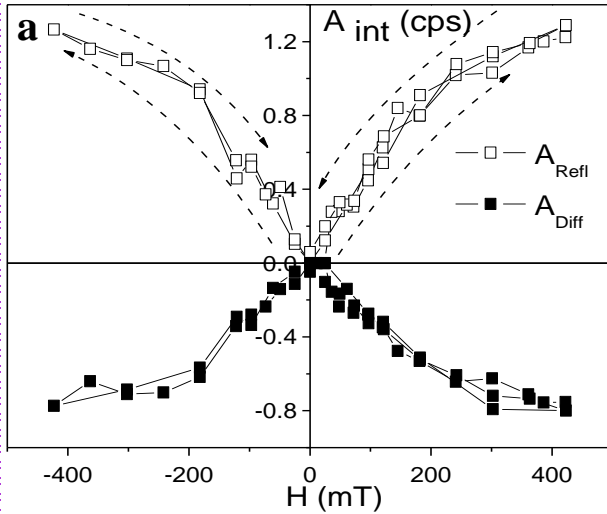
При  $H = 400 \text{ мТ}$  – набор магнитных Брэггов + диффузное рассеяние.

$$\Delta I_H(Q) = I(Q, H) - I(Q, 0)$$

При  $H = 400 \text{ мТ}$  – набор магнитных Брэггов

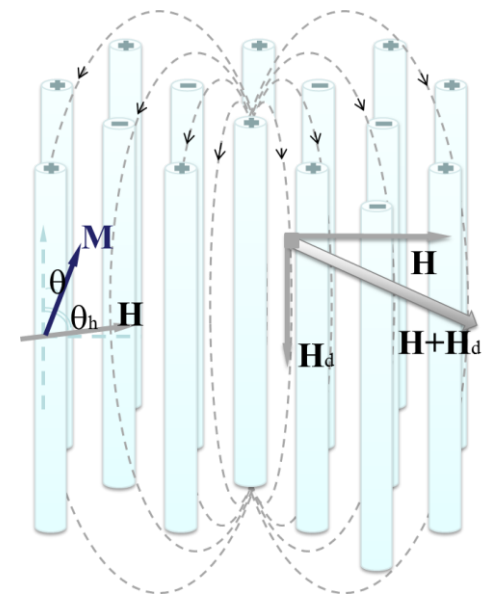
При  $H = 0$  – диффузное рассеяние на доменах.

## Результаты



1. Интерференционный вклад прямо пропорционален намагниченности.
2. Рассеяние имеет некоторую тенденцию к насыщению в полях  $H > 200$  мТ.
3. Необратимое изменение магнитной структуры образца в результате первичного намагничивания.
4. Процесс перемагничивания происходит с гистерезисом. На обратном ходе сначала происходит когерентный поворот намагниченности в разных нитях в направлении к оси легкого намагничивания (длинная ось нанонитей). При этом происходит уменьшение эффективного коэффициента размагничивания и рост намагниченности отдельных нитей, а следовательно увеличение  $A_m$ . При дальнейшем уменьшении магнитного поля ниже 250 мТ начинается процесс разбиения на домены и, как следствие, уменьшение намагниченности нанонитей Ni.

$$\mathbf{H}_d = -4\pi f \left( \frac{N_+}{N} \mathcal{M}_z^+ - \frac{N_-}{N} \mathcal{M}_z^- \right) \mathbf{n}_z$$



### Малоугловая дифракция нейтронов

позволяет характеризовать структурные и магнитные свойства нанобъектов, имеющих упорядоченное расположение в пространстве.



# Спасибо за внимание



Григорьев Сергей



Напольский Кирилл



Сыромятников Арсений



Росляков Илья



Чумаков Андрей