

РОСЛЯКОВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

**УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК  
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва  
2015

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научные руководители:

доктор химических наук  
**Лукашин Алексей Викторович**

кандидат химических наук  
**Напольский Кирилл Сергеевич**

Официальные оппоненты:

**Скундин Александр Мордухаевич**  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физической  
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, главный научный  
сотрудник лаборатории процессов в  
химических источниках тока

**Зубавичус Ян Витаутасович**  
доктор физико-математических наук  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение Национальный исследовательский  
центр «Курчатовский институт», начальник  
отдела синхротронных экспериментальных  
станций

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук**

Защита состоится «25» декабря 2015 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27) и в сети интернет на сайте факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.fnm.msu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2015 года.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.002.05  
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), получаемые электрохимическим окислением металла в кислых электролитах, являются ярким примером пространственно-упорядоченных систем, имеющих важное практическое значение. Идеальную структуру данного материала можно представить в виде массива цилиндрических каналов, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости пленки формируют двумерную гексагональную сетку. Благодаря сочетанию уникальной морфологии с высокой термической и химической стабильностью АОА является основой для создания газовых и жидкостных мембран, матриц для формирования одномерных наноструктур, подложек для газовых сенсоров и т.д. Необходимо отметить, что движущая сила и механизм формирования гексагональной упаковки каналов, которое наблюдается только при определенных условиях анодирования, доподлинно не известны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне.

В последние годы в литературе показана важная роль кристаллографической ориентации алюминия, используемого в качестве исходного материала для формирования пористых оксидных пленок, в упорядочении каналов в гексагональную сетку. Активный научный поиск в данном направлении объясняется его научной новизной и практической значимостью. В частности, исследование структуры АОА, полученного на сингулярных гранях монокристаллов алюминия, может пролить свет на фундаментальные аспекты процесса упорядочения. Кроме того, открываются новые возможности создания малодефектных пористых структур на большой площади путем текстурирования в нужном направлении исходных алюминиевых фольг.

С учетом вышесказанного, разработка эффективного способа управления морфологией пористых пленок и повышения их структурного совершенства путем контроля микроструктуры и кристаллографической ориентации исходного алюминия в сочетании с развитием методов аттестации пространственно-упорядоченных наноматериалов представляют собой **актуальные проблемы** химии твердого тела и электрохимии.

Основной **целью** настоящей работы является установление взаимосвязи между параметрами микроструктуры алюминия и морфологией оксидных пленок, формируемых на его поверхности при различных условиях анодирования, для создания малодефектных пористых структур на большой площади.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие **задачи**:

1. Исследование динамики анодного окисления поликристаллических фольг и монокристаллов алюминия с различной кристаллографической ориентацией.
2. Аттестация морфологии пористых пленок анодного оксида алюминия и степени упорядочения их структуры с помощью статистической обработки данных растровой электронной микроскопии.
3. Анализ позиционных, ориентационных и продольных корреляций в структуре анодного оксида алюминия с помощью метода малоугловой дифракции рентгеновского (синхротронного) излучения.
4. Поиск закономерностей влияния кристаллографической ориентации алюминия на пористую структуру оксидных пленок, формируемых на его поверхности при различных условиях анодирования.

В качестве **объектов исследования** в работе выступают пористые пленки АОА, сформированные на поверхности поликристаллических фольг и монокристаллов алюминия путем анодирования в кислых электролитах при различных условиях и, как следствие, характеризующиеся различной морфологией.

**Методическая новизна** работы связана с использованием в качестве исходного материала монокристаллов алюминия с сингулярными и вицинальными гранями, а также с применением техники картирования образцов с помощью растровой электронной микроскопии и малоугловой дифракции рентгеновского излучения для количественной аттестации структуры АОА.

**Научная новизна** проведенного исследования сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Степень упорядоченности структуры пористых пленок анодного оксида алюминия связана с природой лимитирующей стадии электрохимического процесса.
2. Скорость развертки напряжения на начальной стадии формирования анодного оксида алюминия в «жестких» условиях оказывает существенное влияние на структуру получаемых пористых пленок.
3. Микроструктура металлической подложки влияет на распространение ориентационных и продольных корреляций в структуре пористых пленок анодного оксида алюминия.
4. Предложен механизм возникновения дальнедействующих ориентационных корреляций в структуре АОА, учитывающий анизотропию скоростей электрохимического окисления металла в различных кристаллографических направлениях.
5. Впервые экспериментально показано отклонение направления роста каналов от нормали к плоскости образца при анодном окислении алюминия.

**Практическая значимость работы:**

1. Мембраны анодного оксида алюминия, получаемые с помощью анодирования в «жестких» условиях при большой скорости развертки напряжения до рабочего значения, обладают повышенной устойчивостью к термической обработке и оказываются пригодны для долговременной работы при температурах до 1000 °С.
2. Использование текстурированных или монокристаллических подложек алюминия позволяет управлять упорядоченностью пористой структуры формируемых на их поверхности пленок анодного оксида алюминия.
3. Пленки АОА с высокоупорядоченной пористой структурой, период которой определяется условиями анодного окисления, могут быть использованы в качестве субмикронных аналогов литографических решеток для калибровки различных видов микроскопов и дифракционных установок.
4. Показана необходимость учета ориентации штампа относительно поверхности металла при формировании бездефектных пористых структур по технологии нанопринт литографии.

**Личный вклад автора.** В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период 2010–2015 гг. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и на кафедре неорганической химии химического факультета. Часть экспериментальных результатов получена на

установках Европейского центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) и источнике синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Россия) при участии д.ф.-м.н. С.В. Григорьева, к.ф.-м.н. А.П. Чумакова, к.ф.-м.н. А.В. Петухова, Dr. D. Hermida Merino, к.ф.-м.н. А.В. Забелина, к.ф.-м.н. Е.В. Яковенко, А.Ю. Грузинова. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты факультета наук о материалах МГУ Д.С. Кошкодаев, Н.С. Куратова и Е.О. Гордеева, у которых автор был руководителем курсовых и дипломных работ.

**Публикации и апробация работы.** Материалы диссертации опубликованы в 22 работах, в том числе в 9 статьях в российских и зарубежных научных журналах и в 13 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на Международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech 2010 (Москва), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», «Ломоносов-2012» и «Ломоносов-2013» (Москва), Школах ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2013 и ФКС-2015 (Санкт-Петербург), Международной научной школе «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям» (Дубна, 2011), XXIX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2011), Международной балтийской школе по физике твердого тела и магнетизму (Калининград, 2012), международных конференциях 10<sup>th</sup> Summer School on Condensed Matter Research (Цуг, Швейцария, 2011), 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Прага, Чехия, 2012), International Small-Angle Scattering Conferences SAS 2012 (Сидней, Австралия) и SAS 2015 (Берлин, Германия).

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00627-а, 12-03-00795-а, 13-08-12227\_офи\_м, 15-08-09012\_а), Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.513.11.0017) и Российского научного фонда (грант № 14-13-00809).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, иллюстрирована 99 рисунками и 13 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 127 ссылок. Работа состоит из введения, трех основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы и благодарностей.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Введение

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

### 2. Литературный обзор

Аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы включает в себя семь основных разделов. В *первом разделе* разобраны физико-химические основы формирования анодных оксидных пленок на поверхности алюминия. Во *втором разделе* подробно рассмотрены структура и состав оксидных пленок пористого типа. *Третий раздел* посвящен описанию процессов зарождения и роста каналов в структуре анодного оксида алюминия. В *четвертом разделе* представлены методики анодного окисления, приводящие к упорядочению системы пор в двумерную гексагональную

сетку, и разобраны существующие модели протекающих процессов. В *пятом разделе* описаны виды порядка в структуре анодного оксида алюминия и методы их количественного анализа. Влияние чистоты, микроструктуры и кристаллографической ориентации алюминия на морфологию пористых оксидных пленок обсуждается в *шестом разделе*. В результате проведенного обзора литературы в заключительном *седьмом разделе* сформулированы основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи проводимого исследования.

### 3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны реактивы и оборудование, использованные в работе, а также методы получения и исследования пористых пленок АОО. В качестве исходного материала в работе выступал высокочистый алюминий в виде поликристаллических фольг толщиной 0,5 мм (Goodfellow, 99,999 %) и монокристаллов (Mescrel, 99,9999 %) с ориентацией поверхности (100), (110) и (111).

#### Синтез пористых пленок анодного оксида алюминия

Формирование пористых пленок проводили путем анодного окисления алюминия в кислых электролитах. В работе использованы два экспериментальных подхода: анодирование в «мягких» условиях по двухстадийной методике (рис. 1а) и анодирование в «жестких» условиях при больших напряжениях и плотностях тока (рис. 1б). Основные параметры процесса приведены в таблице 1.

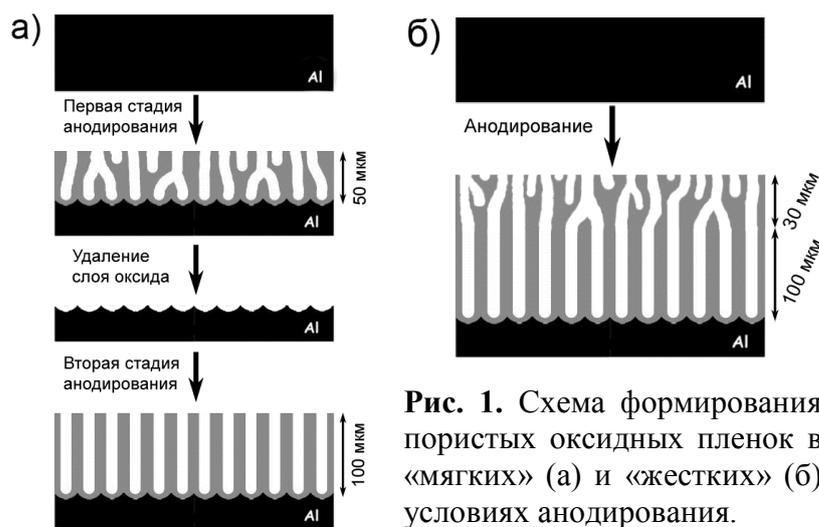
Для проведения окисления алюминий закрепляли в качестве анода в двухэлектродной ячейке. Площадь образца, подвергаемую анодированию, ограничивали витонвым кольцом с внутренним диаметром 12 мм. Катодом, удаленным от анода на расстояние ~ 10 см, выступала платиновая проволока, свернутая в виде кольца. Продолжительность эксперимента определяли путем *in-situ* подсчета величины электрического заряда, прошедшего в процессе анодного окисления.

После анодирования часть металла с обратной стороны образца растворяли в смеси 0,5 М CuCl<sub>2</sub> + 1,4 М HCl при комнатной температуре. Удаление барьерного слоя, формирующегося в процессе анодирования на границе металл/оксид, проводили в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5 масс. %) при температуре 60 °С.

Таблица 1. Условия анодного окисления и параметры формируемых пленок АОО.

Методика	Электролит	$U$ , В	$T$ , °С	$t_{\text{травл.}}$ , мин.	$H$ , мкм	$D_{\text{int}}$ , нм
«Мягкие» условия	0,3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	1÷4	2	100	66
«Мягкие» условия	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	1÷4	5	100	104
«Жесткие» условия	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120-140	0÷1	15	130	266-306

$U$  – напряжение анодирования,  $T$  – температура электролита,  $t_{\text{травл.}}$  – время удаления барьерного слоя,  $H$  – толщина пористой пленки,  $D_{\text{int}}$  – расстояние между порами.



## Методы исследования

В работе использован широкий круг аналитических подходов:

1. электрохимические методы исследования процесса анодного окисления: хроноамперо/кулонометрия, линейная вольтамперометрия;
2. методы исследования кристаллической структуры и морфологии поверхности: дифракция обратно рассеянных электронов, атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая профилометрия;
3. методы исследования структуры пористых пленок АОА: растровая электронная микроскопия (РЭМ) и малоугловая рентгеновская дифракция (МУРД).

Исследование пористых оксидных пленок методом МУРД проводили в геометрии на пропускание (рис. 2). В работе представлены данные, полученные в Европейском центре синхротронных исследований ESRF (Гренобль, Франция) на станции BM26B «DUBBLE» ( $\lambda = 0,95 \text{ \AA}$ ) и на источнике синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Россия) на оборудовании линии K1.3.a «ДИКСИ» ( $\lambda = 1,61 \text{ \AA}$ ).

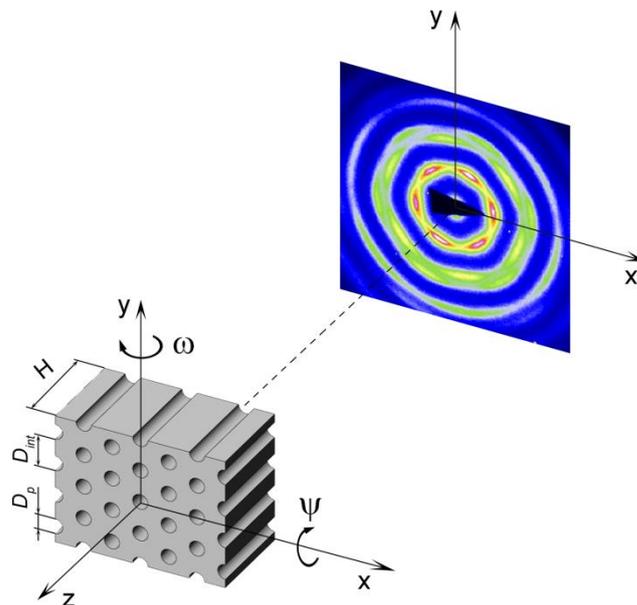


Рис. 2. Схема эксперимента по малоугловой рентгеновской дифракции.

## 4. Обсуждение результатов

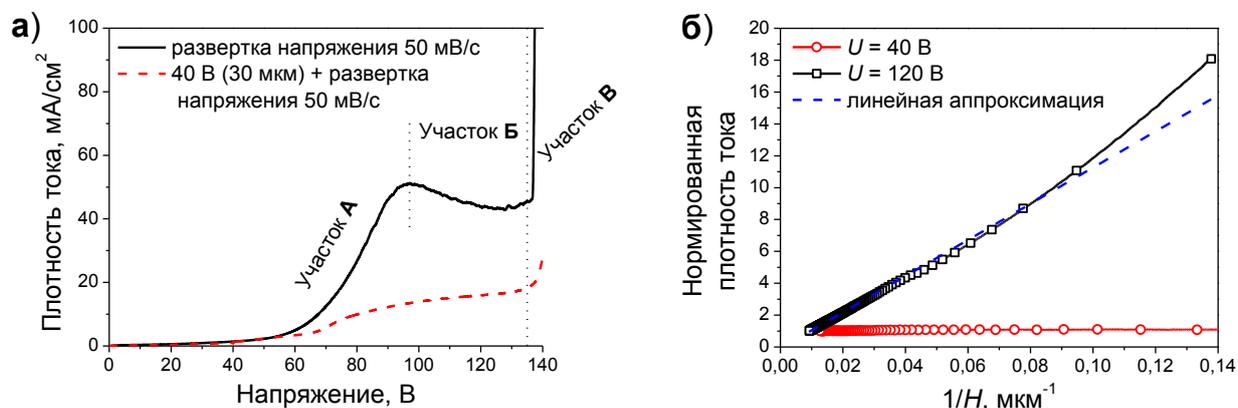
### Электрохимические аспекты формирования анодного оксида алюминия

Для изучения динамики анодного окисления алюминия в работе использован метод линейной вольтамперометрии (ЛВА). На зависимости плотности тока ( $j$ ) от напряжения ( $U$ ) при анодном окислении Al в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рис. 3а, сплошная кривая) отчетливо видны три характерных участка. При малых напряжениях (*участок А*) величина  $j$  ограничивается скоростью миграции ионов через барьерный слой под действием электрического поля. Переход к *участку В* сопровождается появлением локального максимума и дальнейшим уменьшением плотности тока при увеличении напряжения. Это позволяет предположить изменение лимитирующей стадии электрохимического процесса в данном диапазоне напряжений. Резкое увеличение плотности тока на *участке В* при  $U \sim 140 \text{ В}$  связано с пробоем диэлектрической оксидной пленки и нарушением планарного фронта роста АОА.

Ход зависимости  $j(U)$  значительно изменяется при использовании в качестве рабочего электрода алюминия с пористым оксидным слоем толщиной  $\sim 30 \text{ мкм}$  на его поверхности (рис. 3а, пунктирная кривая). Зависимости близки вплоть до  $U \sim 55 \text{ В}$ , после чего плотность тока во втором случае оказывается значительно меньше. Это позволяет связать поведение зависимости  $j(U)$  на *участке В* с диффузионно ограниченной скоростью подвода реагента к поверхности электрода. Наличие пористого оксидного слоя толщиной 30 мкм уменьшает диффузионный поток ионов через каналы уже при малых напряжениях анодирования, тогда как использование исходной алюминиевой фольги требует продолжительного окисления в процессе

развертки напряжения для перехода реакции в диффузионный режим.

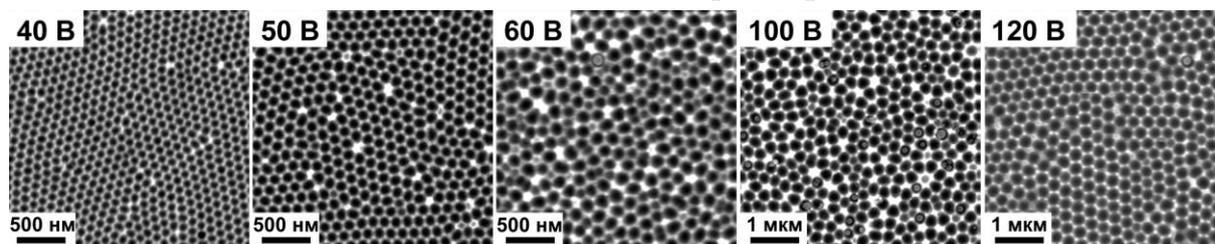
Согласно упрощенной модели ионного транспорта в узких каналах АОА режим предельного диффузионного тока характеризуется линейной зависимостью плотности тока анодного окисления от обратной толщины пористой пленки. Подобное поведение отчетливо прослеживается в случае анодирования при  $U = 120$  В особенно для большой толщины образца (рис. 3б). В то же время плотность тока при  $U = 40$  В постоянна в течение всего эксперимента и не зависит от толщины формируемой оксидной пленки.



**Рис. 3.** (а) Данные ЛВА в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при температуре  $\sim 0,1$  °С и скорости развертки 50 мВ/с. (б) Зависимость плотности тока анодного окисления от обратной толщины оксидной пленки. Графики нормированы на значение  $j$  в конечный момент окисления.

Таким образом, можно заключить, что скорость формирования АОА при больших напряжениях и плотностях тока ограничивается диффузией ионов, участвующих в электрохимическом процессе, из объема электролита в приэлектродную область через пористый оксидный слой. Напротив, медленный рост АОА в «мягких» условиях не лимитируется диффузией электроактивных частиц даже при толщинах мембраны  $\sim 100$  мкм. В данном случае определяющую роль играет кинетика электромиграции заряженных частиц через плотный барьерный слой на границе металл/оксид.

На РЭМ изображениях поверхности алюминия после удаления оксидной пленки (рис. 4) отчетливо видно, что домены с гексагональной упаковкой пор присутствуют в структуре вплоть до  $U = 50$  В, а в диапазоне 60-100 В каналы располагаются абсолютно хаотично. При дальнейшем росте напряжения степень упорядоченности системы пор вновь увеличивается, однако размер областей с регулярным расположением каналов оказывается несколько меньше, чем при  $U = 40$  В. Сопоставляя морфологию образцов с данными ЛВА, можно прийти к заключению, что рост оксидной пленки в кинетическом режиме ( $U = 40-50$  В) или режиме предельного диффузионного тока ( $U = 120-140$  В) является необходимым условием упорядочения каналов в двумерную гексагональную сетку. Данные режимы формирования оксидной пленки являются наиболее предпочтительными для обеспечения близкой скорости роста соседних каналов. В слу-



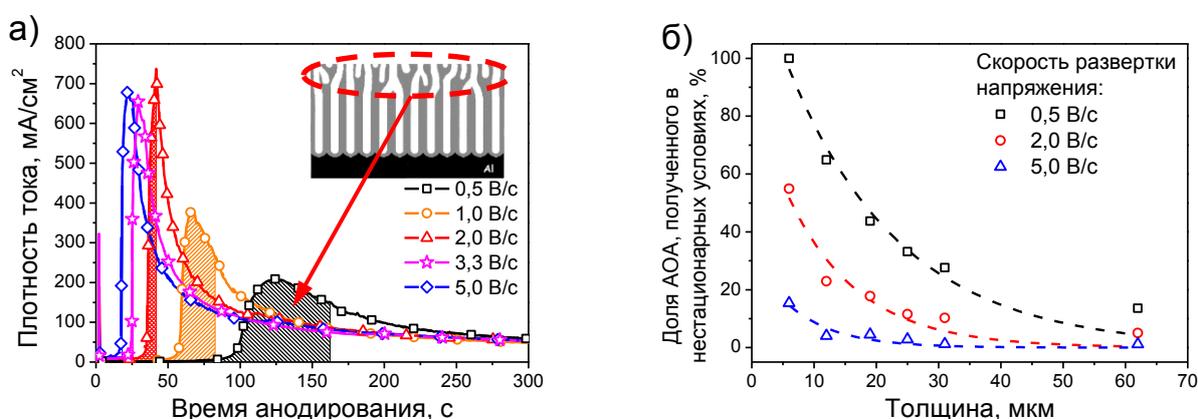
**Рис. 4.** Морфология поверхности алюминия по данным РЭМ после удаления пористой оксидной пленки, сформированной при различных напряжениях в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

чае смешанного режима анодирования ( $U = 60-100$  В) упорядочение пористой структуры не наблюдается из-за неоднородного фронта роста АОА вследствие различной концентрации электролита у основания прямых пор и пор с ветвлениями в верхней части.

### ***Анодирование алюминия в «жестких» условиях – влияние скорости развертки напряжения на структуру пористых пленок***

На начальной стадии анодного окисления Al в «жестких» условиях необходимо линейное увеличение напряжения для предотвращения пробоя диэлектрической оксидной пленки. При этом происходит перестроение структуры АОА за счет увеличения расстояния между порами и их диаметра. Это сопровождается образованием тупиковых каналов, что негативно сказывается на транспортных свойствах мембран АОА. Для исследования переходных процессов на стадии подъема напряжения в работе проведены эксперименты с варьированием скорости развертки от 0,5 до 5,0 В/с.

На зависимостях  $j(t)$  можно выделить два участка: (i) резкое увеличение плотности тока в начале эксперимента, вызванное линейным ростом напряжения до рабочего значения, и (ii) плавное снижение плотности тока в процессе роста пористой оксидной пленки при постоянном напряжении (рис. 5а). Площадь заштрихованных областей под зависимостями  $j(t)$  равна электрическому заряду, прошедшему в процессе линейной развертки напряжения, то есть в нестационарных условиях. Именно на данной стадии происходит активное перестроение структуры АОА, приводящее к формированию неоднородного пористого слоя в верхней части образца. Его объемная доля может быть найдена из отношения электрического заряда на стадии развертки напряжения к общему прошедшему заряду (рис. 5б).



**Рис. 5.** (а) Хроноамперограммы, полученные в процессе анодного окисления алюминия (0,3 М  $H_2C_2O_4$ ,  $U = 120$  В) с различной скоростью развертки напряжения. Штриховкой показан электрический заряд, прошедший на стадии увеличения напряжения. (б) Объемная доля АОА, сформированная в нестационарных условиях на стадии развертки напряжения, в зависимости от толщины мембраны.

Полученные зависимости свидетельствуют, что при синтезе тонких (менее 10 мкм) пленок АОА при малых скоростях развертки они практически не содержат прямолинейных каналов, так как целиком сформированы на стадии увеличения напряжения. В случае мембран толщиной 20-30 мкм доля переходного слоя в их структуре уменьшается более чем на порядок при изменении скорости развертки с 0,5 до 5,0 В/с. Для более толстых мембран увеличение скорости развертки напряжения менее критично, так как объемная доля АОА, сформированного в нестационарных условиях, практически не зависит от продолжительности начальной стадии.

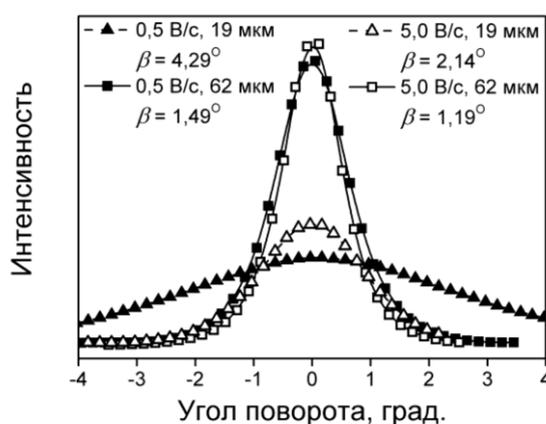
Исследование структуры полученных мембран выполнено методом МУРД. На дифракционных картинах прослеживается смещение максимума первого порядка в сторону меньших углов (больших периодов структуры) по мере увеличения толщины пористой пленки. При малых толщинах АОА слой, сформированный на стадии подъема напряжения и, как следствие, имеющий меньшую периодичность, вносит заметный вклад в структуру образца. По мере увеличения толщины его объемная доля уменьшается, и величина  $D_{int}$  стремится к стационарному значению, определяемому напряжением анодирования.

Наличие большого количества тупиковых и искривленных пор в структуре тонких (19 мкм) пленок АОА, сформированных при скорости подъема напряжения 0,5 В/с, подтверждается бóльшей шириной (FWHM) кривой качания ( $\beta$ ) для данного образца (рис. 6). Переход к скорости подъема 5,0 В/с приводит к уменьшению  $\beta$  более чем в два раза, что свидетельствует об увеличении доли прямых каналов в структуре. Общий вид кривых качания для образцов толщиной 65 мкм практически совпадает, а величина  $\beta$  составляет  $\sim 1^\circ$ .

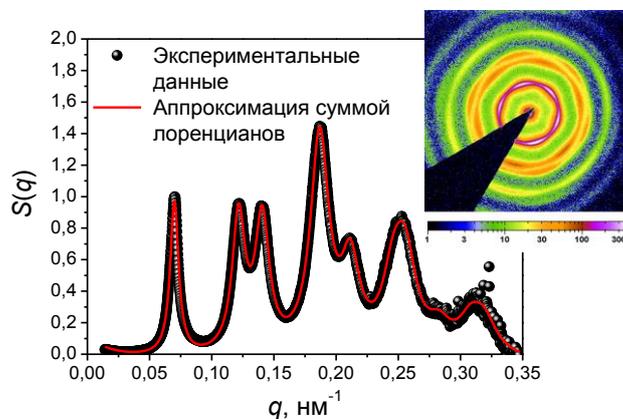
Таким образом, увеличение скорости развертки напряжения приводит к росту однородности структуры АОА по толщине. Это оказывает положительное влияние на стабильность образцов при высоких температурах за счет минимизации дисперсии коэффициента термического расширения по толщине мембраны. К сожалению, при этом значительно увеличивается вероятность пробоя диэлектрической оксидной пленки, что делает формирование АОА при больших скоростях развертки напряжения менее воспроизводимым.

### **Аттестация пористой структуры анодного оксида алюминия методом малоугловой рентгеновской дифракции**

В работе предложена методика количественной аттестации позиционных, ориентационных и продольных корреляций в структуре АОА на основании данных МУРД, которая учитывает форму рассеивающих элементов. Вклад форм-фактора  $F(q)$  в радиальное распределение интенсивности рассеяния  $I(q)$  вычислен теоретически с учетом дисперсии каналов АОА по диаметру и ориентации. Аппроксимация структурного фактора  $S(q) = I(q)/F(q)$  суммой лоренцианов (рис. 7) позволила с высокой точностью определить период структуры АОА и установить вклад различных типов дефектов в нарушение позиционного



**Рис. 6.** Характерный вид кривых качания для пленок АОА различной толщины, сформированных с различной скоростью развертки напряжения.

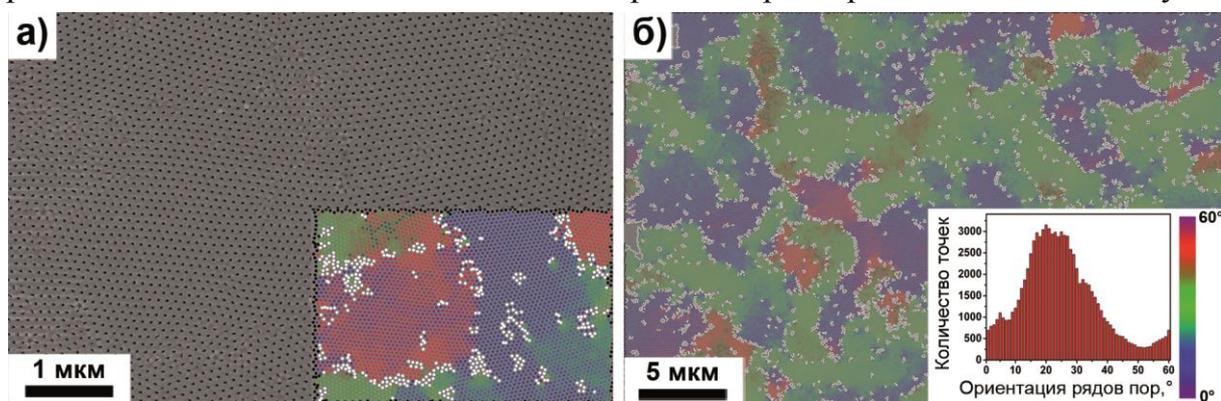


**Рис. 7.** Структурный фактор  $S(q)$ , полученный из радиального распределения интенсивности для пористой пленки АОА (0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $U = 40$  В). На вставке представлен общий вид дифракционной картины.

порядка системы пор. В ходе работы вышеуказанный подход использован для анализа пористых пленок с различными параметрами структуры и степенью упорядоченности.

### ***Влияние микроструктуры алюминия на ориентацию рядов пор в плоскости пленки***

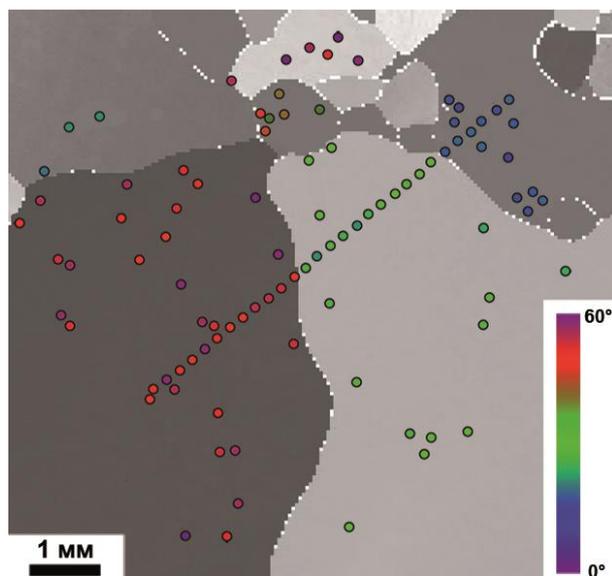
Пленки АОА состоят из доменов – областей с упорядоченным расположением каналов, размер которых не превосходит нескольких микрон даже после продолжительного анодного окисления. Для визуализации доменной структуры АОА в работе использован алгоритм цветовой кодировки, который на основании изображения РЭМ формирует цветную карту, показывающую ориентацию рядов пор в плоскости оксидной пленки (рис. 8а). Применение данного алгоритма к микрофотографиям при малом увеличении позволяет визуализировать ориентационные корреляции в структуре АОА (рис. 8б). На изображении преобладает зеленая окраска, что соответствует максимуму на распределении рядов пор по ориентации (вставка на рис. 8б). Иными словами, в процессе анодного окисления домены микронного размера с гексагональной упаков-



**Рис. 8.** (а) Изображение РЭМ нижней поверхности АОА ( $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $U = 40 \text{ В}$ ) после удаления барьерного слоя и его раскраска по алгоритму цветовой кодировки (на вставке). Белым цветом показаны поры, не имеющие гексагонального окружения. (б) Изображение РЭМ при малом увеличении после цветовой кодировки. На вставке приведено распределение рядов пор по углу ориентации.

кой каналов выстраиваются вдоль некоего выделенного направления в плоскости образца. Положение наблюдаемого максимума ( $\langle\varphi\rangle$ ) показывает направление ориентации системы пор, а его ширина характеризует мозаичность структуры ( $\Delta\varphi$ ).

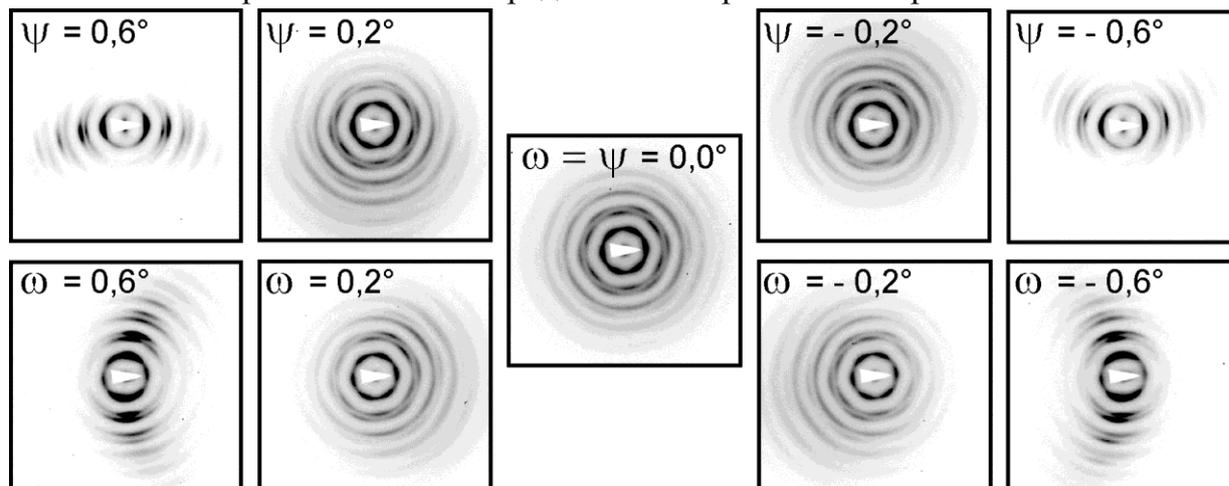
Анализ структуры АОА в различных точках оксидной пленки, выращенной на поликристаллической фольге, позволил определить величины  $\langle\varphi\rangle$  и  $\Delta\varphi$  для системы пор в пределах различных зерен Al. В результате обнаружена строгая корреляция между ориентацией системы пор и микроструктурой металла (рис. 9). В пределах одного зерна угол, отражающий выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца, совпадает для различных участков анализа, а при переходе через межзеренную границу средние значения  $\langle\varphi\rangle$  и  $\Delta\varphi$  резко меняются.



**Рис. 9.** Сопоставление результатов анализа изображений РЭМ по алгоритму цветовой кодировки с картой зерен алюминия. Цветовая шкала показывает выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца.

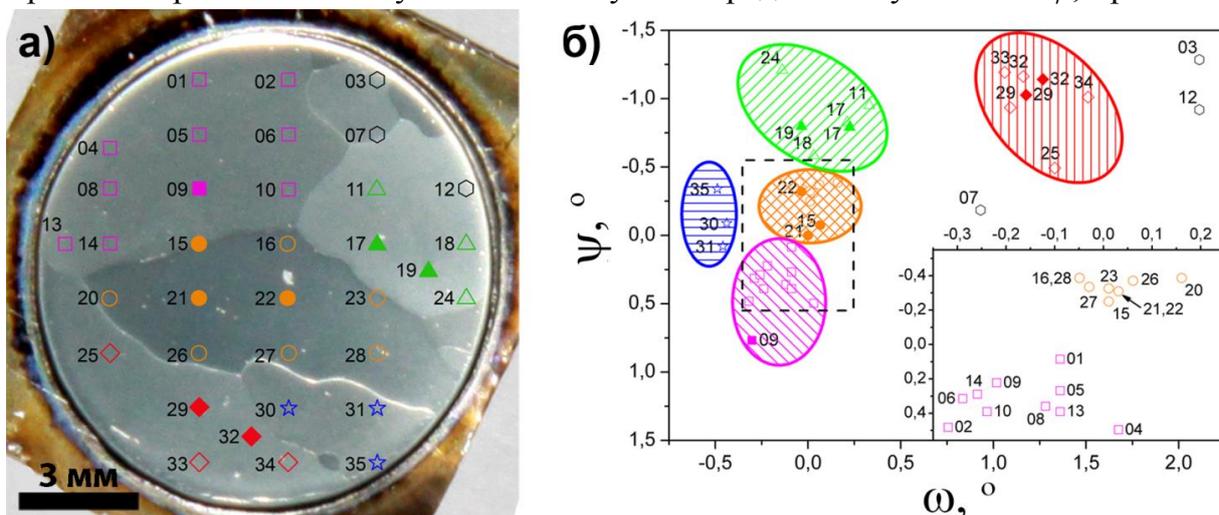
## Влияние микроструктуры алюминия на направление роста каналов

Прецизионное определение направления роста каналов, а также их средней извилистости на различных участках оксидной пленки в работе реализовано с помощью метода МУРД. Равномерное распределение интенсивности для рефлексов одного порядка (изображение в центре рис. 10), соответствующее распространению рентгеновского излучения вдоль длинной оси каналов, достигается в случае точной настройки ориентации образца вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Отклонение от данного положения на угол  $\sim 0,2^\circ$  приводит к асимметрии дифракционных картин (рис. 10). Подобная высокая чувствительность получаемых изображений к ориентации каналов АОА относительно пучка рентгеновского излучения дает возможность быстрого и точного определения направления их роста.



**Рис. 10.** Серия дифракционных картин, полученная в ходе вращения образца АОА ( $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $U = 40 \text{ В}$ ) вокруг вертикальной (нижний ряд) и горизонтальной (верхний ряд) осей, расположенных в плоскости, перпендикулярной прямому пучку.

Для получения данных о направлении роста каналов на различных участках оксидной пленки, выращенной на поверхности поликристаллической фольги, в работе использована процедура картирования. Фотография образца АОА с точками, в которых проведены дифракционные исследования структуры, представлена на рисунке 11а. Направление роста каналов установлено путем определения углов  $\omega$  и  $\psi$ , при которых



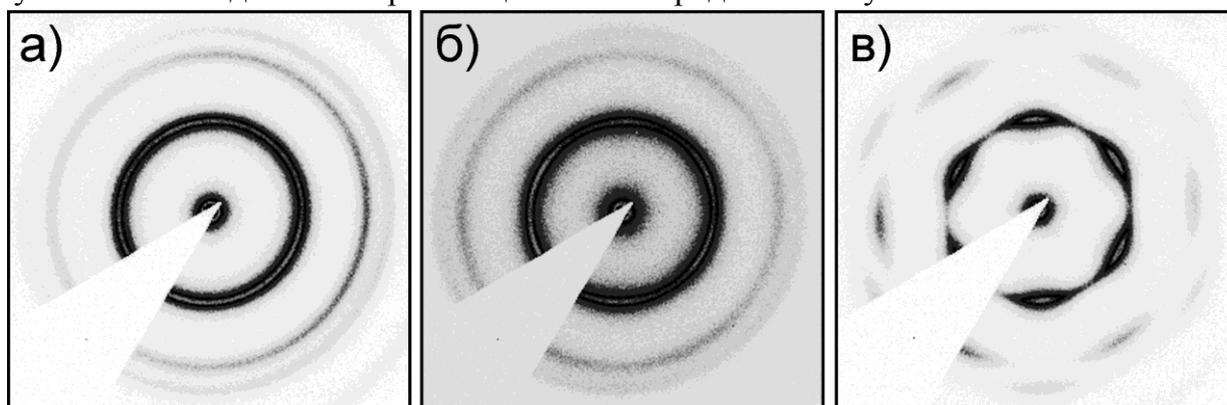
**Рис. 11.** (а) Фотография пленки АОА ( $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $U = 40 \text{ В}$ ) с нанесенными точками, в которых проведены дифракционные исследования структуры. В случае заполненных точек направление роста каналов уточнено путем построения кривых качания. (б) Направление роста каналов на различных участках образца. На вставке – увеличенное изображение центральной части графика.

на дифракционных картинах наблюдается равномерное распределение интенсивности. Отчетливо видно, что данное направление остается постоянным ( $\pm 0,2^\circ$ ) в пределах одного зерна Al подложки (рис. 11б), а переход через межзеренную границу приводит к его значительному изменению на 1-2 градуса.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что ориентация системы пор АОА в плоскости образца, а также продольное направление роста каналов зависят от кристаллографической ориентацией зерен металла. Для выяснения природы наблюдаемой взаимосвязи в работе проанализирована структура АОА, сформированного на сингулярных и вицинальных гранях монокристаллов алюминия.

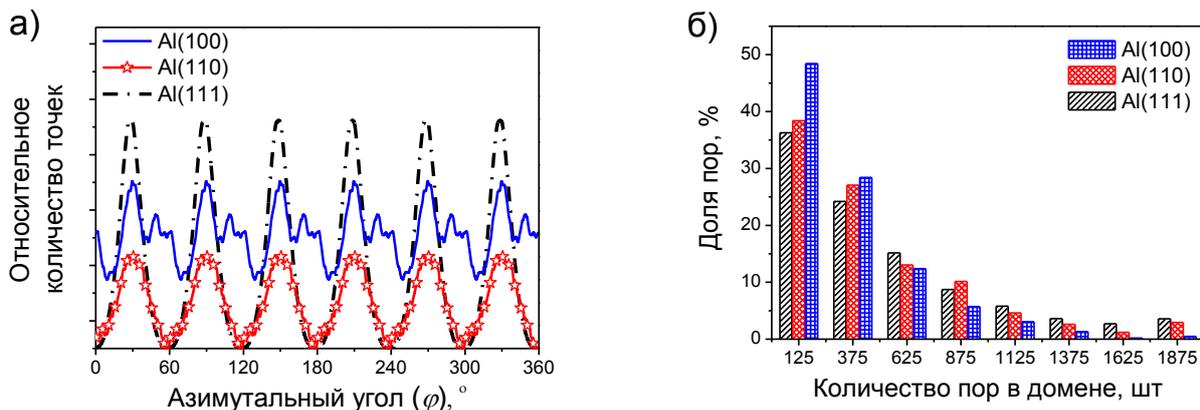
#### **Формирование анодного оксида алюминия на сингулярных гранях монокристаллов**

Типичные дифракционные картины для пленок АОА, сформированных в идентичных условиях эксперимента на поверхности различных сингулярных граней монокристаллов Al, представлены на рисунке 12. Использование подложки Al(100) приводит к рассеянию в виде концентрических окружностей с равномерным азимутальным распределением интенсивности, что свидетельствует об отсутствии ориентационного порядка в структуре АОА. В случае пористой пленки на подложке Al(110) по кольцу наблюдаются широкие перекрывающиеся дифракционные максимумы, характерные для структур с большой мозаичностью. Дифракционная картина для оксидной пленки на подложке Al(111) имеет шесть ярко выраженных максимумов 1, 2 и 3-го порядков. Подобное распределение интенсивности свидетельствует о наличии дальнего ориентационного порядка на облучаемой области.



**Рис. 12.** Дифракционные картины для пленок АОА (0,3 М  $H_2SO_4$ ,  $U = 25$  В), полученных на монокристаллах с различной ориентацией: (а) – Al(100), (б) – Al(110) и (в) – Al(111).

Аналогичные распределения для рядов пор по углу ориентации в плоскости образца можно получить путем обработки изображений РЭМ по алгоритму цветовой кодировки (рис. 13а). В случае пористой пленки на подложке Al(100) следует отметить наличие двух максимумов, разориентированных на угол  $30^\circ$ . Подобный вид распределения соответствует сосуществованию в структуре АОА двух взаимно-перпендикулярных направлений ориентации рядов пор в плоскости образца. При этом на распределении каналов по доменам различного размера (рис. 13б) наблюдается увеличение доли пор, образующих домены с линейным размером  $\sim 1$  мкм, а упорядоченные области большой площади (более 5 мкм) в структуре данного образца практически не встречаются. В случае сингулярных граней (110) и (111) доля пор, входящих в состав крупных доменов, достигает 10 %, тогда как количество мелких доменов несколько сокращается. Таким образом, монокристаллы алюминия с ориентацией (111) обладают бóльшим потенциалом для формирования монодоменных



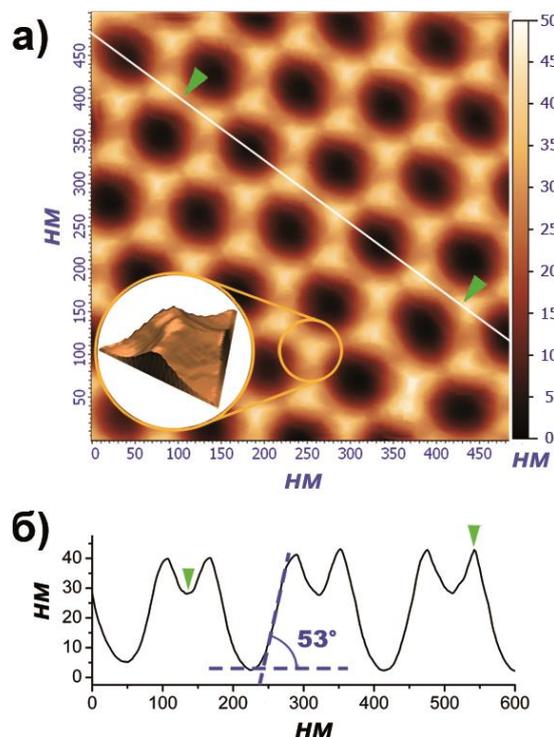
**Рис. 13.** (а) Распределение рядов пор по углу ориентации в плоскости образца. (б) Гистограмма распределение пор по доменам различного размера. Данные получены путем статистической обработки изображений РЭМ.

структур на большой площади в процессе продолжительного анодного окисления. Напротив, образование крупных доменов на поверхности Al(100) затруднено ввиду наличия двух равнозначных направлений ориентации рядов пор.

Согласно данным АСМ, поверхность алюминия после удаления оксидной пленки можно представить в виде гексагональной сетки из полусферических углублений и выступов в виде трехгранных пирамид между ними (рис. 14а). Каждое углубление соответствует основанию поры и окружено шестью выступами.

Природа процессов, протекающих на границе металл/оксид в ходе анодирования, в работе рассмотрена в терминах теории химического травления кристаллических веществ, которая предсказывает огранку кристаллов сингулярными гранями. В данном случае логично предположить, что с энергетической точки зрения наиболее выгодно формирование граней пирамидальных выступов на поверхности металла плоскостями {111} и {100} элементарной ячейки алюминия. Это приводит к перестроению пористой структуры путем поворота и/или перемещения выступов в соответствующую позицию. Как следствие, гексагональная решетка ориентируется вдоль направлений в структуре алюминия, зависящих от взаимного расположения сингулярных граней.

Средний угол наклона боковой поверхности трехгранной пирамиды относительно горизонтальной плоскости составляет около  $53^\circ$  (рис. 14б). Данное значение близко к углу между плоскостями (111) и (100) элементарной ячейки алюминия, который равен  $54,7^\circ$ . Таким образом, в случае Al(111) реализуется наиболее выгодная с энергетической точки зрения конфигурация поверхности. Стороны



**Рис. 14.** (а) Морфология поверхности алюминия после анодирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при  $U = 40$  В по данным АСМ. Выполнена реконструкция реальной морфологии поверхности путем стандартного процесса деконволюции. (б) Высотный профиль образца.

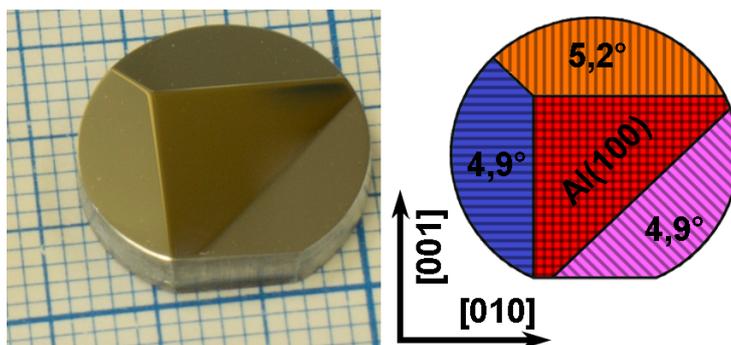
половины выступов образованы плоскостями  $\{100\}$ , тогда как другие плоскостями  $\{221\}$ . Последние обладают атомарной упаковкой близкой к  $\{111\}$ , но имеют сдвиг на один атом в направлении  $[11\bar{4}]$  в каждом четвертом ряду атомов. Таким образом, металлические выступы на подложке Al(111) огранены кристаллографическими плоскостями с высокой плотностью упаковки атомов. Это приводит к стабильной конфигурации, определяющей однозначное расположение рядов пор в плоскости образца. Следствием является минимальная мозаичность системы пор на данной подложке.

В случае Al(100) наличие в структуре сингулярной грани оси симметрии четвертого порядка приводит к появлению двух эквивалентных возможностей упорядочения рядов пор – вдоль кристаллографических направлений  $[010]$  и  $[001]$ . Результатом является сосуществование двух семейств доменов, разориентированных на  $90^\circ$  в плоскости образца. На азимутальном распределении по данным РЭМ это выражается в двойном максимуме внутри каждого сектора с раствором  $60^\circ$  (см. рис. 13а).

### **Формирование анодного оксида алюминия на вицинальных гранях монокристалла**

Для установления природы взаимосвязи направления роста каналов с микроструктурой металла в работе исследованы пористые пленки, полученные анодированием вицинальных граней монокристалла алюминия в  $0,3\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , при  $U = 40\text{ V}$  (рис. 15). Определение направления роста каналов проводили путем построения кривых качания методом МУРД.

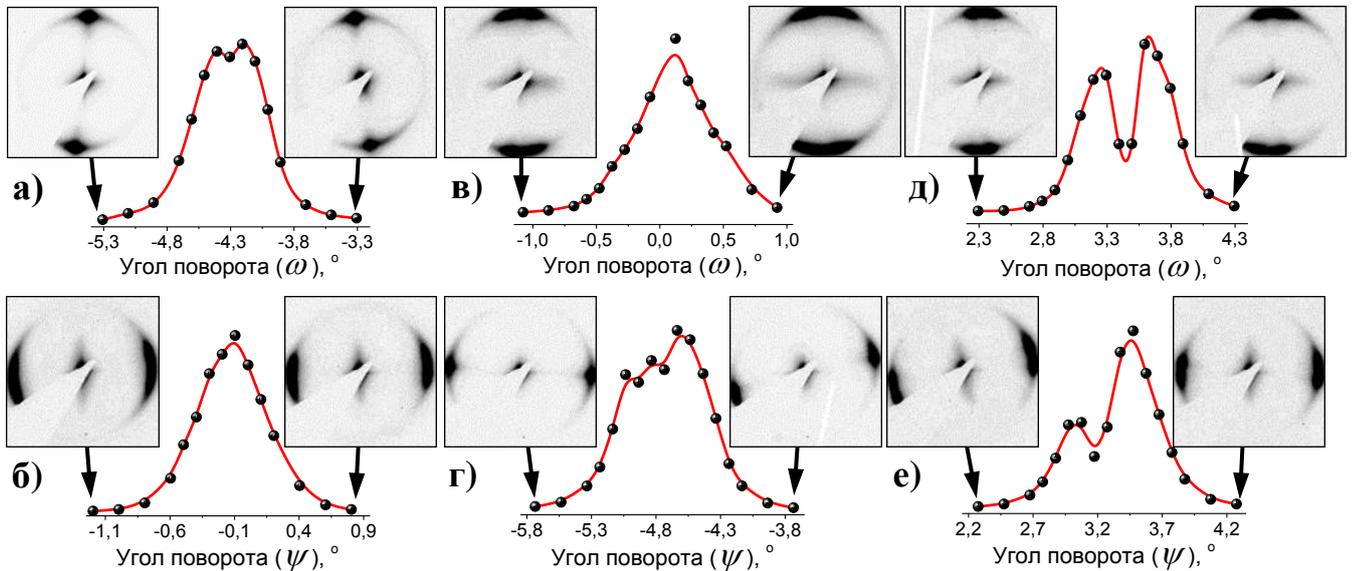
Полученные зависимости для сингулярной грани имеют характерный вид для системы параллельных каналов с малым углом разориентации – узкий максимум с шириной  $\beta \approx 0,4^\circ$  и резкое затухание интенсивности по мере отклонения продольной оси пор от направления вдоль прямого пучка (см. рис. 6).



**Рис. 15.** Монокристалл алюминия с сингулярной гранью (100) и вицинальными гранями, отклоненные от нее на малые углы (указаны на карте справа).

При переходе на вицинальные грани форма кривых качания и общий вид дифрактограмм существенно изменяются. В частности, на кривых качания ( $\omega$  скан) для левой грани монокристалла различимы два симметричных максимума (рис. 16а), интерпретированные как два семейства каналов с различными направлениями роста, которые поочередно ориентируются вдоль прямого пучка. Однако дифракционные картины при углах поворота  $\omega = \pm 1^\circ$  по-прежнему вырождаются в два точечных рефлекса, так как вышеуказанные семейства лежат в плоскости (001). Напротив, при повороте образца вокруг горизонтальной оси ( $\psi$  скан) двойные максимумы на изображениях (рис. 16б) соответствуют рассеянию рентгеновского излучения на двух дифракционных решетках, разориентированных относительно плоскости (010).

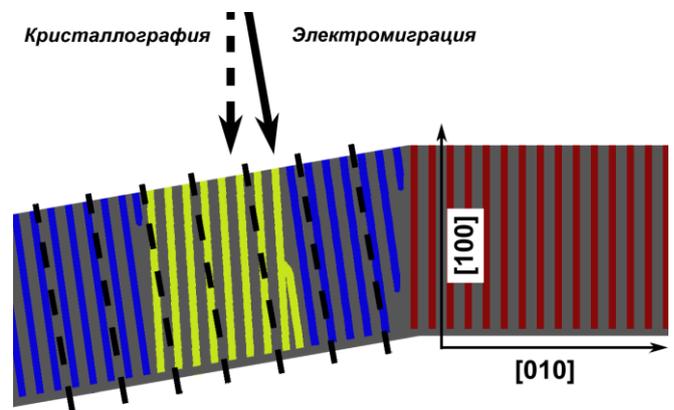
Все вышеописанные закономерности воспроизводятся на верхней грани с учетом поворота на  $90^\circ$  в плоскости образца (рис. 16в, г) – два максимума на кривых качания видны в случае  $\psi$  скана, а двойной максимум на дифракционных картинах при углах поворота  $\pm 1^\circ$  характерен для  $\omega$  скана. Диагональная грань представляет собой суперпозицию левой и верхней областей: для нее кривые качания имеют по два максимума как на  $\omega$  скане, так и на  $\psi$  скане (рис. 16д, е).



**Рис. 16.** Кривые качания для дифракционных максимумов первого порядка вокруг вертикальной ( $\omega$  скан) и горизонтальной ( $\psi$  скан) осей, расположенных в плоскости образца. Оксидная пленка сформирована на вицинальных гранях монокристалла с базисной ориентацией (100). Наклоненные грани пересекают базисную плоскость монокристалла вдоль направлений: (а, б) [001]; (в, г) [010]; (д, е) [011]. Приведены дифракционные картины для углов поворота  $\pm 1^\circ$  относительно положения нормали к поверхности пленки.

Положение максимумов на кривых качания несет информацию о направлении роста пор на вицинальных гранях. Зная наклон данных граней, можно найти отклонение продольной оси каналов от нормали к поверхности подложки. На левой грани направление роста пор на  $\psi$  скане практически совпадает с центральной областью подложки. В плоскости, перпендикулярной вицинальной грани, кроме наличия двух семейств каналов наблюдается также их отклонение от нормали к поверхности на  $0,40^\circ$  и  $0,74^\circ$  для двух наблюдаемых направлений роста. При этом оба семейства каналов отклоняются в сторону от центральной области, то есть придерживаются направления вдоль кристаллографической плоскости (010) в структуре металла. Аналогичные рассуждения справедливы для верхней грани с учетом поворота на  $90^\circ$  – в плоскости (010) отклонение двух семейств каналов от нормали к поверхности составляет  $0,26^\circ$  и  $0,65^\circ$ .

Природа формирования АОА на вицинальных гранях определяется влиянием двух конкурирующих факторов (рис. 17). С одной стороны, электромиграция заряженных частиц вдоль линий напряженности электрического поля задает направление роста каналов по нормали к поверхности металла. С другой стороны, пересечение высокосимметричных кристаллографических плоскостей (010) и (001), направленных вглубь подложки перпендикулярно ее поверхности, энергетически не выгодно вследствие затруднения транспорта ионов кислорода через данные плоскости с высокой плотностью упаковки атомов Al.



**Рис. 17.** Общая схема формирования АОА на вицинальных гранях (показан скол оксидной пленки). Два семейства каналов с различными направлениями роста окрашены в различные цвета для лучшей визуализации. Пунктиром обозначена нормаль к вицинальной грани.

Следует отметить, что электромиграция заряженных частиц по нормали к поверхности образца, несомненно, является основным фактором, определяющим рост каналов, так как их отклонение от данного направления за счет вклада кристаллической структуры алюминия не превышает  $1^\circ$  по абсолютной величине.

## 5. Выводы

1. Исследование динамики анодного окисления алюминия показало, что необходимым условием упорядочения пористой структуры оксидных пленок является планарный фронт роста каналов, что реализуется в кинетическом режиме («мягкие» условия анодирования), а также частично справедливо в режиме предельного диффузионного тока («жесткие» условия анодирования). Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой.
2. Изменение скорости развертки напряжения от часто используемого значения  $0,5 \text{ В/с}$  до  $5,0 \text{ В/с}$  на начальной стадии анодного окисления алюминия в «жестких» условиях при больших напряжениях и плотностях тока значительно увеличивает однородность пористой структуры по толщине. При этом для оксидных пленок толщиной менее  $30 \text{ мкм}$  доля оксидного слоя, формируемая в нестационарных условиях, уменьшается более чем на порядок.
3. Методами растровой электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции изучена морфология пленок анодного оксида алюминия, обладающих пространственно-упорядоченной пористой структурой. В пределах одного зерна металла в структуре оксидной пленки существует выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца, которое скачкообразно меняется на границе между соседними зернами. Аналогичным образом сохраняется направление роста каналов в пределах монокристаллической области подложки ( $\pm 0,2^\circ$ ), а переход через межзеренную границу приводит к его значительному изменению на  $1-2^\circ$ .
4. Анизотропия скоростей электрохимического окисления металла является движущей силой возникновения дальнедействующих ориентационных корреляций в структуре анодного оксида алюминия. Пирамидальные выступы на границе раздела металл/оксид, боковые грани которых образованы устойчивыми к растворению кристаллографическими плоскостями, являются переходными структурами, связывающими ориентацию алюминия со средней ориентацией рядов пор в плоскости оксидной пленки. При прочих равных условиях минимальная мозаичность структуры достигается на монокристаллах  $\text{Al}(111)$ , а максимальная – в случае  $\text{Al}(100)$ , что обусловлено наличием двух равнозначных направлений ориентации рядов пор в плоскости пленки, разориентированных на  $90^\circ$ .
5. Присутствие в структуре алюминия устойчивых к растворению кристаллографических плоскостей (например,  $\{100\}$  или  $\{111\}$ ), пересекающих поверхность подложки под углом близким к нормальному, приводит к отклонению направления роста каналов в анодном оксиде алюминия от перпендикулярного к плоскости образца на угол до  $1^\circ$ .

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Лебедев В.А., Иткис Д.М., Третьяков Ю.Д. Калибровочные решетки на основе само-организующихся структур пористого оксида алюминия. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11(79). С. 86-89.
2. Grigoriev S.V., Syromyatnikov A.V., Chumakov A.P., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Eckerlebe H. Nanostructures: scattering beyond the Born approximation. // Physical Review B. 2010. V. 81. P. 125405.
3. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study. // Journal of Applied Crystallography. 2010. V. 43. P. 531-538.
4. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A. Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. The kinetics and mechanism of long-range pores ordering in anodic films on aluminium. // Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. P. 23726-23731.
5. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Yu., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. P. 11922-11926.
6. Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В., Напольский Ф.С., Дунаев А.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 120-129.
7. Чумаков А.П., Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Eckerlebe H., Bouwman W.G., Белов Д.В., Огороков А.И., Григорьев С.В. Влияние микроструктуры подложки на продольную корреляционную длину пористой системы анодного оксида алюминия: исследование методами малоугловой дифракции. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 9-10. С. 34-40.
8. Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Yakovenko E.V., Zabelin A.V., Napolskii K.S. Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates. // Journal of Applied Crystallography. 2013. V. 46. P. 1705-1710.
9. Григорьев С.В., Чумаков А.П., Григорьева Н.А., Eckerlebe H., Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. Влияние двукратного ядерного рассеяния на ядерно-магнитную интерференцию в эксперименте по малоугловой дифракции поляризованных нейтронов. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 10. С. 53-63.

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своим требовательным руководителям и добрым наставникам **Кириллу Сергеевичу Напольскому** и **Алексею Викторовичу Лукашину** за интерес к научной работе и ценные советы при ее выполнении. Автор признателен **Андрею Елисееву** (ФНМ МГУ) и **Андрею Петухову** (Utrecht University) за гениальные идеи и плодотворное обсуждение полученных результатов. Огромную помощь в экспериментальной работе автору оказали студенты факультета наук о материалах **Дмитрий Кошкодаев**, **Наталья Куратова** и **Елена Гордеева**, которые выполнили синтез и исследование ряда образцов.

Автор благодарит **С.В. Григорьева**, **А.П. Чумакова** (ПИЯФ), **D. Hermida Merino** (ESRF), **А.В. Забелина**, **Е.В. Яковенко** и **А.Ю. Грузинова** (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь при проведении экспериментов по малоугловой рентгеновской дифракции; **А.В. Гаршева** (ФНМ МГУ), **А.Е. Баранчикова** и **В.К. Иванова** (ИОНХ РАН) за предоставленную возможность исследования образцов методами растровой электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов; **В.А. Лебедева** (ФНМ МГУ) за проведение измерений методом атомно-силовой микроскопии и оптической профилометрии; **А.С. Манкевича** (Химический факультет МГУ) за исследование ряда образцов методом дифракции обратно рассеянных электронов. За ценные замечания при подготовке текста диссертационной работы автор признателен **И.Е. Корсакову** и **О.А. Брылеву**.

Самые теплые слова благодарности автор выражает коллективу группы наноматериалов за создание идеальной рабочей атмосферы в лаборатории, внимание к работе и огромную помощь во всех начинаниях.

Особую благодарность автор выражает родным и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку, а также всем сочувствующим, которые внесли свой вклад в выполнение данной работы.