

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

РОСЛЯКОВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

**УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.05 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Лукашин А.В.

в.н.с., к.х.н. Напольский К.С.

Москва

2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	5
2. Литературный обзор	10
2.1. Оксидные пленки на поверхности алюминия.....	10
2.1.1. Барьерный тип анодного оксида алюминия.....	12
2.1.2. Пористый тип анодного оксида алюминия	14
2.2. Структура и состав пористых пленок анодного оксида алюминия.....	15
2.2.1. Диаметр пор.....	17
2.2.2. Расстояние между порами.....	18
2.2.3. Толщина барьерного слоя	19
2.2.4. Толщина пористой пленки.....	20
2.2.5. Химический состав и строение стенок пор	21
2.2.6. Фазовый состав анодного оксида алюминия	25
2.3. Зарождение и рост оксидных пленок пористого типа	26
2.3.1. Начальные стадии формирования пористой структуры	26
2.3.2. Выравнивание расстояния между порами.....	28
2.3.3. Модель вязкого течения	29
2.4. Упорядочение пор в двумерную гексагональную решетку	32
2.4.1. Анодирование в «мягких» условиях	33
2.4.2. Анодирование в «жестких» условиях.....	36
2.4.3. Доменная структура пористых оксидных пленок	40
2.5. Количественные методы анализа степени порядка.....	44
2.5.1. Виды порядка в структуре анодного оксида алюминия	45
2.5.2. Быстрое преобразование Фурье	48
2.5.3. Анализ положения каналов на микрофотографиях.....	50
2.5.4. Малоугловая рентгеновская дифракция.....	52
2.6. Влияние параметров подложки на структуру пористых пленок анодного оксида алюминия.....	55

2.6.1.	Чистота алюминия и морфология его поверхности	55
2.6.2.	Микроструктура алюминия	57
2.6.3.	Кристаллографическая ориентация алюминия.....	60
2.7.	Постановка задачи исследования.....	65
3.	Экспериментальная часть.....	67
3.1.	Исходные реактивы и материалы	67
3.2.	Формирование пористых пленок анодного оксида алюминия	68
3.2.1.	Подготовка алюминия	68
3.2.2.	Анодирование в «мягких» условиях	69
3.2.3.	Анодирование в «жестких» условиях	70
3.2.4.	Удаление алюминиевой подложки и барьерного слоя.....	71
3.3.	Методы исследования	73
3.3.1.	Дифракция обратно рассеянных электронов	73
3.3.2.	Растровая электронная микроскопия.....	73
3.3.3.	Атомно-силовая микроскопия.....	74
3.3.4.	Оптическая профилометрия.....	74
3.3.5.	Хроноамперо/кулонометрия	74
3.3.6.	Линейная вольтамперометрия	74
3.3.7.	Капиллярная конденсация азота при 77 К.....	74
3.3.8.	Малоугловая рентгеновская дифракция	75
4.	Обсуждение результатов	77
4.1.	Электрохимические аспекты формирования анодного оксида алюминия	77
4.1.1.	Линейная вольтамперометрия	77
4.1.2.	Влияние напряжения на структуру анодного оксида алюминия	81
4.1.3.	Анодное окисление алюминия в «мягких» условиях.....	84
4.1.4.	Анодное окисление алюминия в «жестких» условиях.....	86
4.2.	Количественная аттестация пористой структуры анодного оксида алюминия дифракционными методами	91

4.3. Формирование пористых оксидных пленок на поликристаллических фольгах алюминия.....	99
4.3.1. Микроструктура алюминиевой подложки	99
4.3.2. Влияние микроструктуры алюминия на ориентационные корреляции в системе пор.....	102
4.3.3. Влияние микроструктуры алюминия на направление роста каналов ...	108
4.4. Формирование пористых оксидных пленок на сингулярных гранях монокристаллов алюминия.....	113
4.4.1. Особенности анодного окисления сингулярных граней.....	113
4.4.2. Ориентационные корреляции и мозаичность	115
4.4.3. Позиционные и продольные корреляции	119
4.4.4. Природа возникновения далекодействующих ориентационных корреляций	123
4.5. Формирование пористых оксидных пленок на вицинальных гранях монокристаллов алюминия.....	127
4.5.1. Влияние кристаллографической ориентации алюминия на направление роста каналов.....	128
4.5.2. Ориентационные корреляции и мозаичность	134
5. Выводы.....	138
6. Список литературы	140
7. Благодарности	151

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), получаемые электрохимическим окислением (анодированием) металла в кислых растворах электролитов, являются ярким примером пространственно-упорядоченных структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. В настоящее время данный материал является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные получению мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для формирования одномерных наноструктур различного состава и геометрии, подложек для газовых сенсоров и т.д.

Идеальную структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить, как систему упорядоченных каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку. Следует подчеркнуть, что движущая сила и механизм наблюдаемого при определенных условиях анодирования упорядочения пор до сих пор 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 связи с этим поиск закономерностей формирования анодного оксида алюминия с упорядоченным расположением каналов, знание которых упростит подбор оптимальных условий анодирования для получения пористых структур с малым содержанием дефектов, является актуальной задачей, решение которой необходимо для успешного использования подходов самоорганизации при создании высокотехнологичных устройств нового поколения.

В последние годы появились работы, показывающие важную роль кристаллографической ориентации алюминия, используемого в качестве исходного материала для формирования пористых оксидных пленок, в упорядочении каналов в гексагональную сетку. В настоящее время ведется активный научный поиск в данном направлении, что объясняется его научной новизной и практической значимостью. В частности, исследование морфологии пористых пленок, полученных на металлических подложках с различной кристаллографической ориентацией, проливает свет на некоторые фундаментальные аспекты упорядочения структуры АОА. Кроме того, открываются новые возможности создания малодефектных пористых структур на большой площади путем использования широко распространенных методов текстурирования фольг в

нужном кристаллографическом направлении, например, прокатки и последующего отжига. Необходимо отметить, что в настоящее время среди научного сообщества нет единого мнения о влиянии микроструктуры металла на упорядоченность каналов АОО, а многие экспериментальные результаты достаточно противоречивы.

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 электрохимических аспектов 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 пленок анодного оксида алюминия.

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

Методическая новизна работы связана с использованием в качестве исходного материала монокристаллов алюминия с различной кристаллографической ориентацией, а также с применением техники картирования образцов с помощью растровой электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции для количественной аттестации структуры АОО.

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. Показано, что для формирования высокоупорядоченной пористой структуры предпочтительно проводить анодирование в кинетическом режиме или режиме предельного диффузионного тока.
2. Скорость развертки напряжения на начальной стадии формирования анодного оксида алюминия в «жестких» условиях оказывает существенное влияние на структуру получаемых образцов. Экспериментально показано значительное увеличение однородности пористой структуры в случае быстрого подъема напряжения до рабочего значения.
3. Впервые продемонстрировано, что микроструктура металлической подложки влияет на распространение ориентационных и продольных корреляций в структуре пористых пленок анодного оксида алюминия. Выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца и среднее продольное направление роста каналов сохраняются в пределах одного зерна алюминия и скачкообразно меняются при переходе через межзеренную границу.
4. Предложен механизм возникновения дальнедействующих ориентационных корреляций в структуре пористых оксидных пленок, учитывающий анизотропию скоростей электрохимического окисления алюминия в разных кристаллографических направлениях.
5. Впервые экспериментально показано отклонение направления роста каналов от нормали к плоскости образца при анодном окислении алюминия. Данный эффект наиболее ярко выражен в случае наличия в структуре металла кристаллографических плоскостей с высокой плотностью упаковки атомов алюминия, которые пересекают поверхность пленки под углом близким к нормальному.

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 анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой на большой площади, периодичность которой определяется условиями электрохимической обработки, могут быть использованы в качестве субмикронных аналогов литографических решеток для калибровки сканирующих зондовых и растровых электронных микроскопов, а также установок малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов.
4. Найденные корреляции между кристаллографической ориентацией металлической подложки и ориентацией рядов пор в плоскости образца показывают необходимость учета ориентации штампа относительно поверхности металла при формировании высокоупорядоченных структур методом нанопринт литографии.

Апробация работы

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 10th Summer School on Condensed Matter Research (Цуг, Швейцария, 2011), 63rd 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).

Публикации

Материалы диссертационной работы 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.

Вклад автора в разработку проблемы

В основу диссертации легли 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 кафедре неорганической химии химического факультета.

Часть экспериментальных результатов была 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. Грузинов. 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.

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

Диссертационная работа 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.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Оксидные пленки на поверхности алюминия

Алюминий является одним из основных элементов земной коры, его содержание составляет около 8 % по массе [1]. По внешнему виду это серебристо-белый металл, относится к *p*-элементам (атомный номер 13, атомная масса 26,98), достаточно легкий с плотностью около 2,7 г/см³. Температура плавления алюминия составляет ~ 660 °С и может несколько отличаться в зависимости от его чистоты. Удельная теплота плавления ~ 390 кДж/кг, температура кипения около 2500 °С. Алюминий обладает высокой теплопроводностью (203,5 Вт/(м·К)) и электропроводностью (37·10⁶ См/м). Слабый парамагнетик.

Алюминий – активный металл, который легко окисляется атмосферным кислородом при нормальных условиях с образованием тонкой аморфной пленки оксида алюминия на поверхности. Толщина данной оксидной пленки зависит от температуры окружающей среды, но, как правило, не превышает 10 нм [2]. Следует отметить, что при температуре более 500 °С в ее структуре обнаружено присутствие как аморфных, так и кристаллических модификаций Al₂O₃ [3]. Слой оксида алюминия является достаточно плотным и предотвращает металл от дальнейшего окисления и/или растворения. Это делает алюминий и сплавы на его основе перспективными конструкционными материалами и объясняет их повсеместное использование в различных областях промышленности [4].

Однако в большинстве случаев естественного слоя оксида оказывается недостаточно для полноценной защиты алюминиевых изделий от внешних воздействий (коррозии, истирания, механических повреждений и т.д.), что, в первую очередь, обусловлено его малой толщиной. Увеличение толщины оксидного слоя возможно путем термической обработки алюминиевых изделий. Однако, данный способ накладывает существенные технологические ограничения и сопряжен с большими энергетическими затратами. Альтернативный подход к формированию сравнительно толстых защитных покрытий основан на электрохимическом (анодном) окислении поверхности металла. Он сочетает в себе простоту реализации, высокую воспроизводимость и низкую себестоимость. Кроме того, толщину оксидного слоя, а также его морфологию можно контролировать в процессе анодирования.

Анодное окисление изделий из алюминия и его сплавов проводят в двухэлектродных электрохимических ваннах. Алюминиевую деталь, подвергаемую

анодированию, и свинцовый (алюминиевый) катод помещают в выбранный электролит, в качестве которого в промышленном процессе обычно выступает раствор серной кислоты с плотностью 1,2-1,3 г/мл (30-40 % по массе) [5]. Для равномерного распределения электрического тока по поверхности анода форму и геометрические размеры вспомогательного электрода подбирают в соответствии с анодируемой деталью или, в упрощенном случае, используют катод, по площади значительно превосходящий размеры анода [6]. Процесс проводят при плотностях тока 10-50 мА/см² (расчет по площади алюминия), что соответствует напряжениям в интервале 50-100 В. Температура электролита ключевым образом влияет на структуру и естественный цвет оксидной пленки: при повышенных температурах она формируется бесцветная, тонкая и рыхлая; пониженные температуры позволяют получить толстые плотные оксидные пленки с естественной окраской (как правило, золотистых оттенков). После анодирования полученный слой обычно уплотняют с помощью гидратации с целью сведения к минимуму первоначальной пористости [5].

Наиболее ранние технологические решения по применению анодных оксидных пленок в качестве защитных покрытий на поверхности изделий из алюминия и его сплавов имеют почти вековую историю. В частности, первый патент, посвященный анодированию корпусов гидропланов для увеличения их коррозионной стойкости в морской воде датируется 1923 годом [7]. С тех пор разнообразие практических приложений анодных пленок на поверхности алюминия и его сплавов стабильно возрастает, а процессы, происходящие в ходе анодирования, активно исследуются для уточнения механизмов их протекания [4, 8]. Следует отметить, что контроль морфологии, структуры и состава оксидного слоя является критически важным для многих практических применений материалов на основе алюминия и его сплавов.

Процессы, протекающие на поверхности металла в ходе анодного окисления алюминия, во многом определяются используемым электролитом, а также параметрами электрохимической обработки: напряжением или плотностью тока, температурой, продолжительностью и т.д. (рис. 2.1). В частности, при использовании в качестве электролитов сильных кислот (например, 10-20 % серной или соляной) может происходить питтинговая коррозия, сопровождающаяся травлением алюминия по определенным кристаллографическим граням [9]. Как правило, данные процессы протекают при достаточно высоких температурах (80-90 °С), малых напряжениях и высоких плотностях тока. Аналогичные высокие температуры и низко специфичные электролиты (например, ортофосфорная или хлорная кислоты) в случае анодного окисления металла в

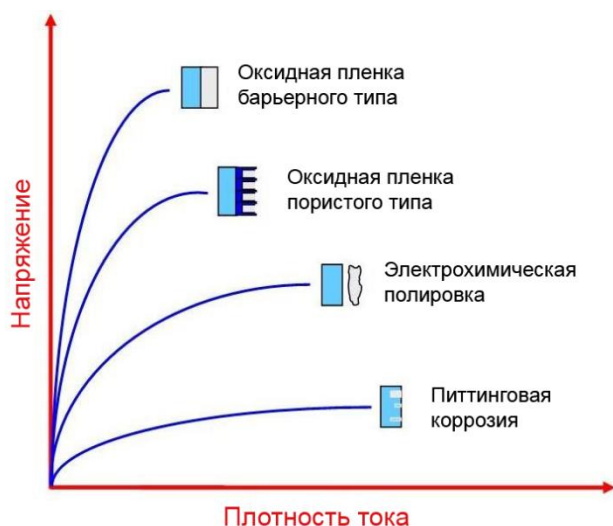


Рис. 2.1. Процессы, протекающие в ходе анодного окисления алюминия в зависимости от условий электрохимической обработки [2].

образовавшегося оксида, что приводит к формированию пористой пленки. В данном случае напряжение анодирования уменьшают по сравнению с пленками барьерного типа, а плотность тока электрохимического процесса оказывается несколько выше.

В последующих разделах подробно рассмотрены физико-химические основы получения и механизмы формирования оксидных пленок барьерного и пористого типов.

2.1.1. Барьерный тип анодного оксида алюминия

Морфология оксидной пленки на поверхности алюминия в первую очередь определяется химической природой используемого электролита. Плотный непористый слой барьерного типа формируется в нейтральных электролитах с $\text{pH} \approx 5-7$, в которых анодный оксид алюминия практически не растворим. Как правило, данные электролиты содержат в своем составе натриевые или аммонийные соли борной [11], ортофосфорной [12], адипиновой [13] и других кислот.

Процесс формирования пленок барьерного типа можно представить, как набор следующих элементарных реакций (рис. 2.2):

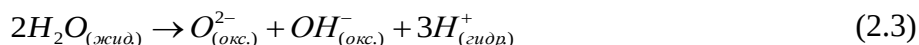
- (i) на границе алюминий/оксид



- (ii) в толще оксидного слоя



- (iii) на границе оксид/электролит



импульсном режиме приводят к выравниванию его поверхности (электрохимической полировке) [10].

Для получения сплошных оксидных пленок барьерного типа приемлемой толщины анодное окисление проводят в нейтральных электролитах ($\text{pH} \approx 5-7$) при высоких напряжениях. Данные процессы, как правило, протекают при низких плотностях тока. В случае анодного окисления алюминия в разбавленных растворах кислот ($\text{pH} \approx 1-3$) происходит частичное растворение

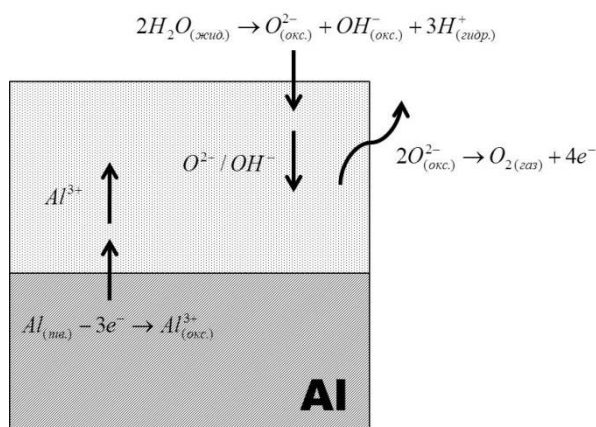


Рис. 2.2. Схема формирования анодного оксида алюминия барьерного типа.

Катионы алюминия (Al^{3+}) и кислородсодержащие анионы (O^{2-} и OH^-), образующиеся в результате окисления алюминия [реакция (2.1)] и разложения молекул воды под действием электрического поля [реакция (2.3)], соответственно, мигрируют друг на встречу другу через слой АОА вдоль силовых линий электрического поля напряженностью $E = U/d$ (здесь U – напряжение анодирования, а d – толщина оксидного слоя). При этом формирование анодного оксида алюминия происходит в соответствии с реакцией (2.2) [14, 15]. Здесь следует отметить, что выход по току в реакции анодного окисления алюминия, который определяется соотношением уравнений (2.1) и (2.4) оказывается близок к 100% (то есть выделение газообразного кислорода по реакции (2.4) практически не происходит) [13].

Кинетику формирования оксидного слоя барьерного типа можно отследить по зависимости плотности тока анодного окисления (j) от времени анодирования (t), регистрируемой в процессе анодирования алюминия при постоянном напряжении (кривая j_0 на рисунке 2.3). На графике наблюдается экспоненциальное уменьшение величины $j(t)$, что вызвано снижением электромиграции ионов Al^{3+} с одной стороны и O^{2-} и OH^- с другой по мере нарастания диэлектрического слоя оксида алюминия и, как следствие, уменьшением напряженности электрического поля $E = U/d$. Таким образом, скорость формирования оксидной пленки барьерного типа уменьшается по мере увеличения ее толщины и стремится к нулю при достижении некоторой критической толщины (d_c). Данная величина оказывается прямо пропорциональна приложенному напряжению с коэффициентом $\sim 1,5$ нм/В и прак-

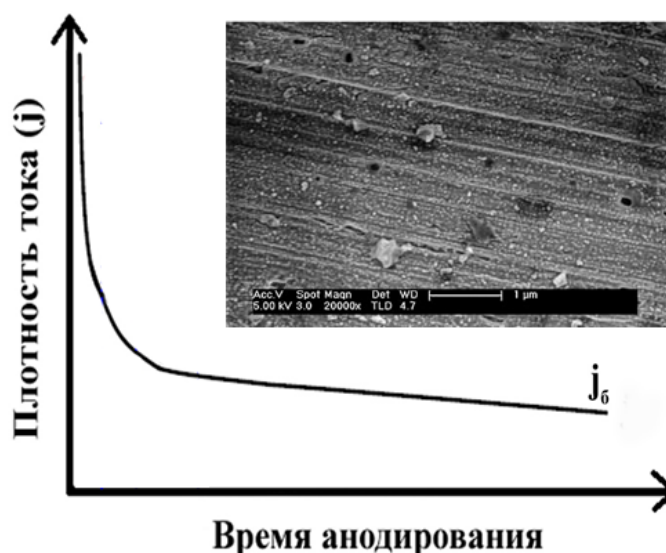


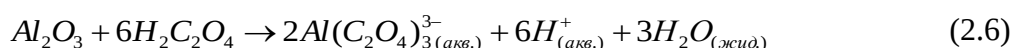
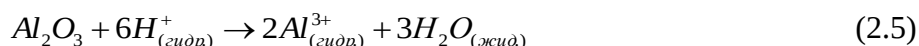
Рис. 2.3. Характерный вид зависимости $j(t)$, регистрируемой в процессе формирования оксидного слоя барьерного типа. На вставке – морфология поверхности оксидного слоя барьерного типа [12].

тически не зависит от природы используемого электролита и температуры [16, 17].

2.1.2. Пористый тип анодного оксида алюминия

Первые упоминания о формировании на поверхности алюминия оксидного слоя с регулярной пористой структурой относятся к 1950-м годам. Это связано с развитием методов электронной микроскопии, которые позволили визуализировать пористую структуру и проанализировать ее параметры. В одной из первых работ по данной тематике [18] авторы с помощью оптических измерений и электронной микроскопии показали наличие в оксидной пленке на поверхности алюминия цилиндрических параллельных друг другу каналов. В более поздних исследованиях были установлены особенности морфологии и прослежена эволюция параметров структуры пористых пленок в зависимости от условий анодирования, а также предложен механизм формирования пор [16, 19].

В отличие от оксидного слоя барьерного типа пористый оксид алюминия формируется путем анодного окисления металла в разбавленных растворах кислот ($\text{pH} \approx 1-3$). По литературным данным для анодирования используют водные или водно-спиртовые растворы щавелевой [20], серной [21], ортофосфорной [22], селеновой [23], малоновой [24], винной [24] и других кислот с концентрациями в диапазоне от 0,1 М до 3,0 М. В кислых электролитах наряду с образованием Al_2O_3 в соответствии с уравнениями (2.1) – (2.4) происходит его растворение за счет гидратации и/или комплексования ионов Al^{3+} молекулами воды и анионами кислоты, соответственно:

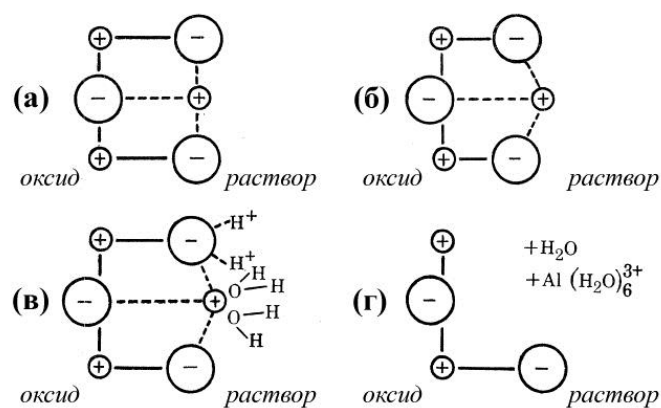


Очевидно, что данные процессы могут происходить только на границе оксид/электролит.

По мнению авторов работы [16], энергия активации реакций (2.5) и (2.6) может существенно уменьшаться при приложении электрического поля вследствие поляризации связей $\text{Al}-\text{O}$ (рис. 2.4). При наличии внешнего электрического поля длина связи $\text{Al}-\text{O}$ увеличивается, что приводит к ее ослаблению. В результате ионы Al^{3+} и O^{2-} легче переходят из оксидного слоя в раствор с образованием комплексов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и молекул воды, соответственно.

Доминирование реакций перехода алюминия в электролит в процессе анодирования (например, в случае локального разогрева поверхности электрода) ведет к уменьшению толщины оксидного слоя. И, наоборот, при чрезмерно тонком оксидном слое напряженность электрического поля оказывается велика, и, как следствие, возрастают

скорости электромиграции ионов и окисления металла. Таким образом, морфология и скорость роста пористой пленки АОА определяется равновесием между процессами образования [уравнения (2.1) – (2.3)] и растворения [уравнения (2.5) и (2.6)] оксида алюминия. При этом, оксидный слой, образующийся на границе металл/оксид (также называемый барьерным слоем), имеет постоянную толщину d_b , которая оказывается пропорциональна приложенному напряжению и меньше соответствующего значения d_c для пленок барьерного типа.



2.2. Структура и состав пористых пленок анодного оксида алюминия

Структура пористых пленок анодного оксида алюминия схематично представлена на рисунке 2.5. В нижнем ряду приведены изображения растровой электронной микроскопии для верхней (в) и нижней (г) поверхности пленки, а также скола образца (д). Пористый оксидный слой образован вертикальными цилиндрическими каналами, расположенными параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности алюминиевой подложки. Каждая пора со стороны границы металл/оксид закрыта тонким оксидным слоем барьерного типа полусферической формы. При этом поверхность алюминиевой подложки после полного удаления оксида является точной репликой барьерного слоя, и ее можно представить как набор полусферических углублений. В среднем все поры находятся в гексагональном окружении, однако в строго определенных условиях анодирования возможно формирование высокоупорядоченной пористой структуры (см. раздел 2.4).

В общем случае структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно описать набором геометрических параметров, таких как расстояние между порами (D_{int}), диаметр пор (D_p), толщина барьерного слоя (d_b), толщина пористой пленки (H), толщина стенок пор (d_w), пористость (p) и плотность пор (n). Принимая во внимание

гексагональную упаковку каналов можно записать следующие геометрические соотношения между вышеуказанными параметрами:

$$D_{\text{int}} = D_p + 2d_w \quad (2.7)$$

$$n = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) \left(\frac{1}{D_{\text{int}}} \right)^2 \quad (2.8)$$

$$p = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right)^2 \times 100\% \quad (2.9)$$

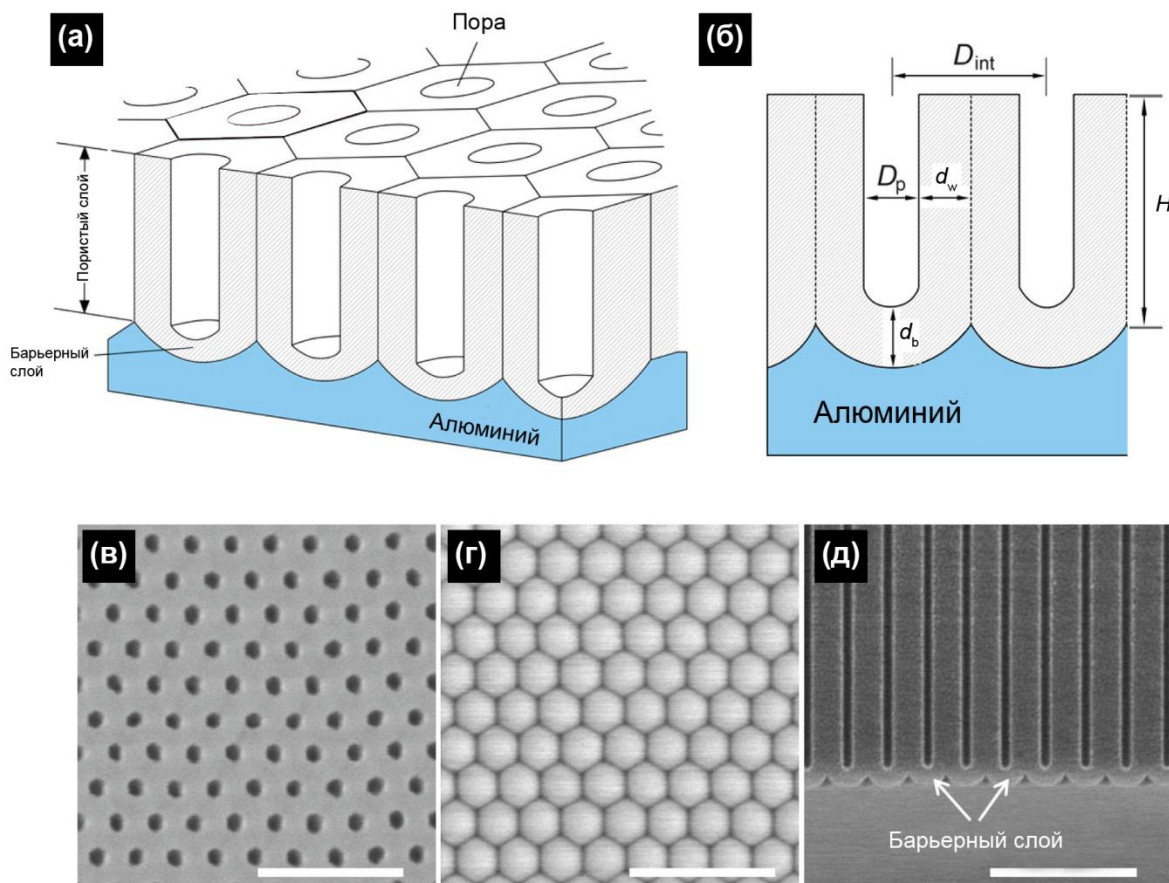


Рис. 2.5. Схематичное изображение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия (а, б) и типичные микрофотографии, полученные методом растровой электронной микроскопии, иллюстрирующие морфологию верхней (в) и нижней (г) поверхности пленки, а также скола образца (д) [25].

Параметры структуры анодного оксида алюминия зависят от условий анодирования: химической природы и концентрации электролита, напряжения анодирования (U), температуры процесса (T) и т.д. Однако, наибольшее влияние оказывает напряжение, при котором проводят эксперимент. Ниже подробно разобрано влияние основных параметров электрохимического синтеза на структуру пористых пленок.

2.2.1. Диаметр пор

В одной из первых работ по количественному исследованию морфологии пористых пленок анодного оксида алюминия британские ученые [16] с помощью электронной микроскопии показали увеличение геометрических размеров пористой структуры (расстояния между порами, диаметра пор и толщины барьерного слоя) при увеличении напряжения анодирования. В частности, было установлено, что коэффициент пропорциональности между диаметром пор и напряжением анодирования составляет величину 1,29 нм/В.

Систематизация более поздних исследований свидетельствует, что диаметр пор чувствителен к подавляющему большинству параметров эксперимента [26]. Так, увеличение величины D_p наблюдается при:

- увеличении напряжения анодирования;
- увеличении концентрации раствора электролита;
- уменьшении pH раствора электролита;
- увеличении продолжительности анодирования;
- увеличении температуры эксперимента.

Следует отметить, что диаметр пор в верхней части пленки оказывается немного больше по сравнению с диаметром в толще образца и его нижней части, что свидетельствует о воронкообразной форме каналов. Данный факт является следствием химического растворения материала стенок пор в кислом растворе электролита и наиболее выражен в случае продолжительного анодирования или проведения эксперимента при высоких температурах. Таким образом, анализ диаметра пор на верхней поверхности пленки (например, с использованием метода растровой электронной микроскопии) может не отражать истинного диаметра пор в толще образца.

Достаточно подробный обзор методов измерения диаметра пор в пленках анодного оксида алюминия проведен в работе [27]. В частности, автор отмечает, что кроме использования различных техник микроскопии применяются подходы, основанные на капиллярной конденсации газов в порах мембраны [28, 29], эллипсометрии [30, 31] и методе повторного анодирования [32, 33]. При этом для правильной оценки диаметра пор по данным капиллярной конденсации и эллипсометрии требуется корректный выбор модели для обработки экспериментальных данных.

Дополнительным методом управления диаметром пор может служить их химическое травление в растворах различных кислот после проведения анодирования. Как правило, для практической реализации данного метода используют растворы фосфорной

или щавелевой кислот, а температуру и продолжительность травления подбирают экспериментально [34-36]. При подобном химическом травлении происходит увеличение диаметра пор и пористости, однако плотность пор остается постоянной (рис. 2.6).

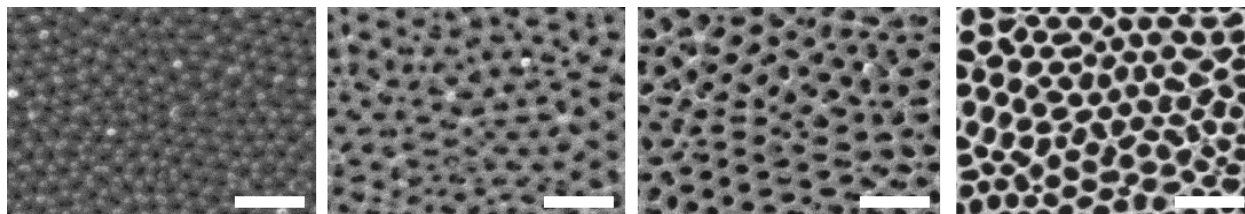


Рис. 2.6. Зависимость морфологии верхней поверхности анодного оксида алюминия от времени химического травления в 5 % растворе H_3PO_4 при комнатной температуре (слева направо): исходный образец $\rightarrow$ 20 минут $\rightarrow$ 30 минут $\rightarrow$ 40 минут. Масштабная метка – 300 нм [36].

2.2.2. Расстояние между порами

В зависимости от используемого напряжения анодирования расстояние между порами в пленках анодного оксида алюминия можно варьировать в широких пределах от нескольких десятков нанометров до более чем полумикрона. Данный факт определяет огромный диапазон возможных применений и функциональных характеристик данного материала. Рутинным способом определения D_{int} является использование различных техник микроскопии: электронной (растровой [37, 38] и просвечивающей [16, 17]), а также атомно-силовой [39]. В качестве альтернативы могут применяться различные дифракционные подходы, например, малоугловая дифракция рентгеновского излучения [28, 40] или нейтронов [41, 42]. При использовании малоугловой дифракции удастся определить параметр пористой структуры с достаточно большой статистикой, которая зависит от размеров пучка излучения, достигающего 1 см^2 в случае использования нейтронов. Следует отметить, что значения D_{int} , полученные с использованием дифракционных методов, хорошо коррелируют с данными растровой электронной микроскопии [40].

В настоящее время достоверно известно, что расстояние между порами в пленках анодного оксида алюминия прямо пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом $k \sim 2,35 \text{ нм/В}$. Данная величина получается из общего анализа значений D_{int} , измеренных для оксидных пленок, синтезированных в различных условиях эксперимента (рис. 2.7). В реальности коэффициент пропорциональности может варьироваться в интервале от $2,0 \text{ нм/В}$ [43] до $2,8 \text{ нм/В}$ [44] в зависимости от конкретных условий эксперимента (диапазон напряжений, концентрация и природа электролита, температура и т.д.). В частности, отметим, что экспериментальные значения D_{int} для образцов, полученных при высоких плотностях тока (см. полые точки на рис. 2.7), отклоняются от линейной зависимости в сторону меньших значений. Это свидетельствует,

что увеличение температуры на границе металл/оксид приводит к уменьшению расстояния между порами за счет уменьшения толщины барьерного слоя.

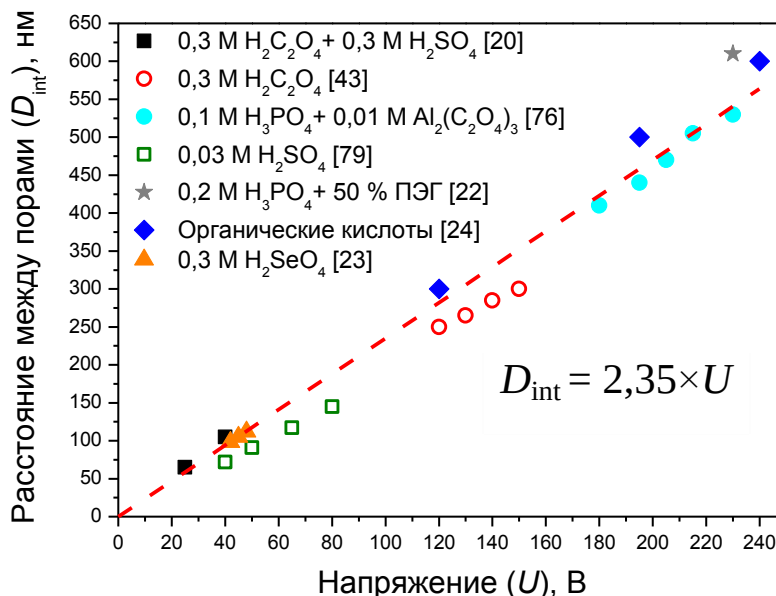


Рис. 2.7. Обобщенный график зависимости расстояния между порами от напряжения анодирования. Заполненные и полые точки отвечают пористым структурам, сформированным при малых и больших плотностях тока, соответственно. График получен в результате анализа литературных данных, проведенного в настоящей работе.

Литературные данные о зависимости расстояния между порами от температуры электролита достаточно противоречивы. Группа польских ученых утверждает об увеличении D_{int} на 10 % при разогреве электролита (20 % H_2SO_4) от $-1^\circ C$ до $10^\circ C$ [37], тогда как их коллеги аналогичную зависимость не наблюдали [38]. Здесь следует отметить, что экспериментальное определение величины D_{int} в случае анодирования в агрессивных электролитах с температурой, далекой от $0^\circ C$, достаточно затруднительно вследствие активного химического взаимодействия АОА с раствором кислоты. Изучению зависимости D_{int} от концентрации электролита посвящено достаточно мало работ, однако по имеющимся данным увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению анализируемого параметра [16, 38].

2.2.3. Толщина барьерного слоя

Барьерный слой — плотный оксидный слой, формирующийся на дне поры в процессе анодирования алюминия. Он имеет ту же природу, что и оксидные пленки барьерного типа (см. раздел 2.1.1), а его толщина прямо пропорциональна напряжению анодирования. Однако, если для пленок барьерного типа коэффициент пропорциональности (k'), связывающий толщину барьерного слоя с напряжением,

составляет величину $\sim 1,5$ нм/В и практически не зависит от природы используемого электролита и температуры [16, 17], то в случае пористых пленок $k' \sim 1$ нм/В [45] и может сильно изменяться в зависимости от выбранного диапазона напряжений, типа электролита, температуры проведения процесса и т.д. (рис. 2.8).

Необходимо отметить, что увеличение температуры и концентрации электролита приводит к уменьшению толщины барьерного слоя в образующейся оксидной пленке, что указывает на ускоренное растворения оксидного слоя на границе металл/оксид. В частности, при анодировании алюминия в «жестких» условиях (см. раздел 2.4.2) толщина барьерного слоя может значительно уменьшаться ($k' \sim 0,6$ нм/В) вследствие разогрева Al подложки из-за высоких плотностей тока окисления алюминия. Напротив, при малых плотностях тока (около 5-10 мА/см²) коэффициент k' может достигать значений $\sim 1,2$ нм/В [18]. Таким образом, толщина барьерного слоя – один из наиболее важных параметров для понимания процессов, лежащих в основе формирования пористых пленок анодного оксида алюминия.

2.2.4. Толщина пористой пленки

Толщина пленок анодного оксида алюминия пропорциональна суммарному заряду, прошедшему в процессе эксперимента. Таким образом, толщину пористых структур (или длину каналов) можно контролируемо варьировать от десятков нанометров до сотен микрон путем ограничения времени анодирования или *in-situ* мониторинга количества прошедшего электрического заряда (Q). Второй вариант является более предпочтительным, так как дает возможность прецизионного контроля толщины пористого слоя. Однако для его реализации необходимо предварительное построение градуировочной зависимости $H(Q)$.

Определение величины удельного электрического заряда (q), необходимого для формирования оксидного слоя толщиной 1 мкм на площади 1 см², было реализовано в рамках

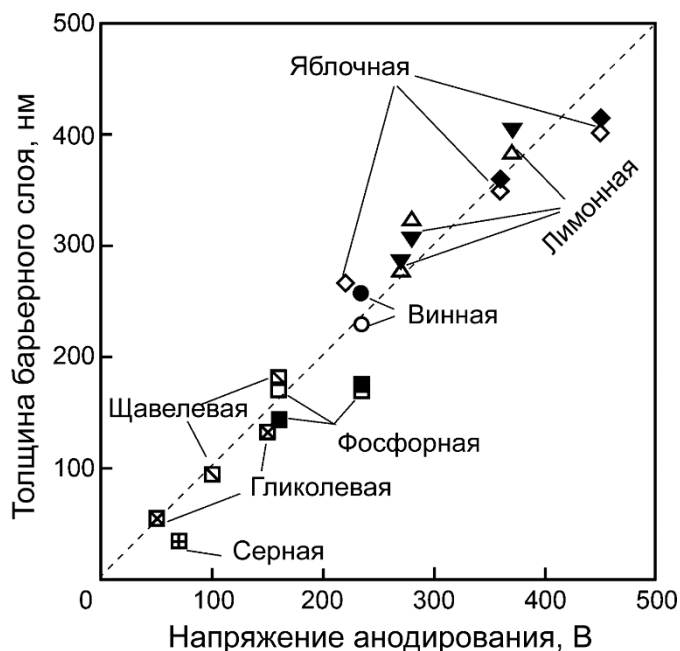


Рис. 2.8. Обобщенный график зависимости толщины барьерного слоя от напряжения анодирования. Черные точки – измеренные значения, белые точки – расчетные значения из соотношения $d_w = 2 \cdot d_b$ [45].

работы [27]. Путем анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты были синтезированы пленки анодного оксида алюминия различной толщины при напряжениях в диапазоне 40-140 В с шагом в 20 В. Анализ зависимостей $H(Q)$ свидетельствует, что во всех условиях эксперимента толщина оксидной пленки пропорциональна электрическому заряду, пропущенному в ходе анодирования. При этом удельная величина электрического заряда уменьшается с ростом напряжения анодного окисления от 2,41 Кл/(см²·мкм) ($U = 40$ В) до 1,68 Кл/(см²·мкм) ($U = 140$ В). Близкое значение $q = 1,92$ Кл/(см²·мкм) было получено авторами работы [46] для анодного окисления алюминия в 0,3 М Н₃РО₄ при напряжении 160 В. Некоторые различия величины удельного электрического заряда в зависимости от условий эксперимента может быть связано с изменением пористости мембраны или изменением плотности анодного оксида алюминия, сформированного при различных напряжениях [27].

2.2.5. Химический состав и строение стенок пор

Внедрение анионов электролита в структуру анодного оксида алюминия характерно как для пленок барьерного, так и пористого типов. Процесс внедрения происходит за счет движения анионов под действием электрического поля внутрь оксидного слоя в процессе анодирования. Наличие анионов кислоты в структуре влияет на химические [47], механические [48] и оптические [49, 50] свойства анодного оксида алюминия. Например, взаимодействие анионов щавелевой кислоты ($C_2O_4^{2-}$) с вакансиями кислорода (F^+ центры) приводит к фотолюминесценции материала в синей области [50].

Количество примесей электролита в анодном оксиде алюминия зависит от напряжения анодирования (U), температуры (T), а также типа и концентрации электролита [51]. В таблице 2.1 и на рисунке 2.9 представлена последовательность удаления примесей для пленок анодного оксида алюминия, полученных в различных электролитах, по данным термогравиметрического анализа со скоростью нагрева 10 °С/мин. Следует отметить, что в структуре анодного оксида алюминия вне зависимости от способа получения содержится три типа примесей: сорбированные молекулы воды, гидроксильные группы и анионы соответствующей кислоты. Их термическое разложение и удаление из структуры также протекает в три этапа. В случае использования Н₃РО₄ в качестве электролита при нагреве происходит образование термически устойчивого фосфата алюминия, который не удаляется из структуры вплоть до 1400 °С. Однако массовую долю фосфора, которая составляет ~ 4 %, удалось оценить по данным рентгеноспектрального микроанализа [51]. На основании полученного содержания примесей были предложены брутто-формулы анодного оксида алюминия:

- серная кислота
 $(\text{Al}_2\text{O}_{2,77})_{100}(\text{SO}_4)_{19}(\text{OH})_8 \times 39\text{H}_2\text{O}$
- щавелевая кислота
 $(\text{Al}_2\text{O}_{2,92})_{100}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_4 \times 26\text{H}_2\text{O}$
- ортофосфорная кислота
 $(\text{Al}_2\text{O}_{2,88})_{100}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{0,1} \times \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2.1. Последовательность удаления примесей из структуры анодного оксида алюминия, полученного в различных электролитах, согласно данным термогравиметрического анализа, выполненного со скоростью нагрева 10 °С/мин [51].

Условия анодирования	Δm (%) 25 ÷ 400 °С	Δm (%) 400 ÷ 700 °С	Δm (%) 700 ÷ 1400 °С	Δm (%) суммарная
0,3 М H_2SO_4 , 20 В	5,68 (H_2O)	1,19 (OH)	9,84 (SO_2)	16,71
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 В	4,17 (H_2O)	0,60 (OH)	4,92 (CO_2)	7,55
0,4 М H_3PO_4 , 100 В	1,15 (H_2O)	0,09 (OH)	—	1,24

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии анодный оксид алюминия состоит из двух слоев: внутреннего высокочистого Al_2O_3 и внешнего менее плотного оксида алюминия (рис. 2.10а). Внешний слой непосредственно контактирует с электролитом в процессе анодирования и оказывается загрязнен сорбированными молекулами воды и примесями электролита. Распределение примесей в латеральной плоскости пористых пленок АОА, полученных в 0,8 М H_3PO_4 при 185 В, было подробно исследовано методом локального рентгено-спектрального микроанализа в работе [52]. На приведенных картах для различных элементов отчетливо видно, что внутренний оксидный

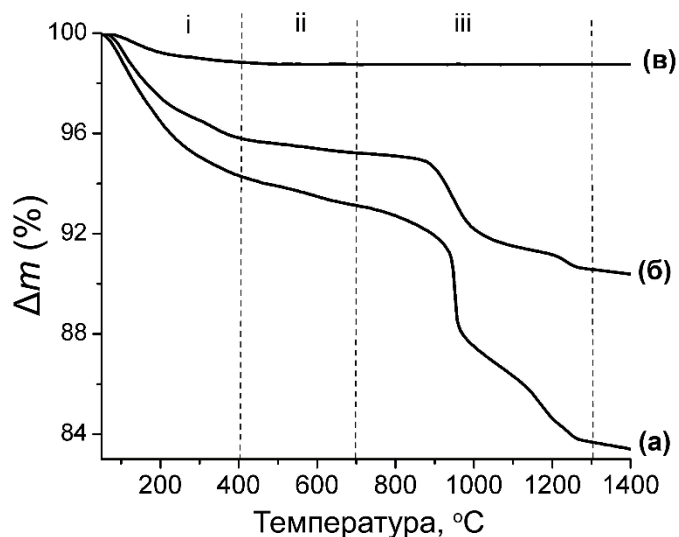


Рис. 2.9. Результаты термогравиметрического анализа пленок анодного оксида алюминия, полученных в серной (а), щавелевой (б) и ортофосфорной (в) кислотах. Обозначены три стадии удаления примесей: (i) дегидратация, (ii) дегидроксилирование, (iii) разложение анионов кислоты [51].

слой не содержит примесей, тогда как атомы фосфора сконцентрированы во внешнем оксидном слое (рис. 2.10б-г). В центре треугольника, образованного тремя соседними порами, авторы обнаружили стержень диаметром около 14 нм, который, в отличие от окружающего его химически чистого внутреннего оксидного слоя, содержит в незначительном количестве примесные атомы фосфора (рис. 2.10д).

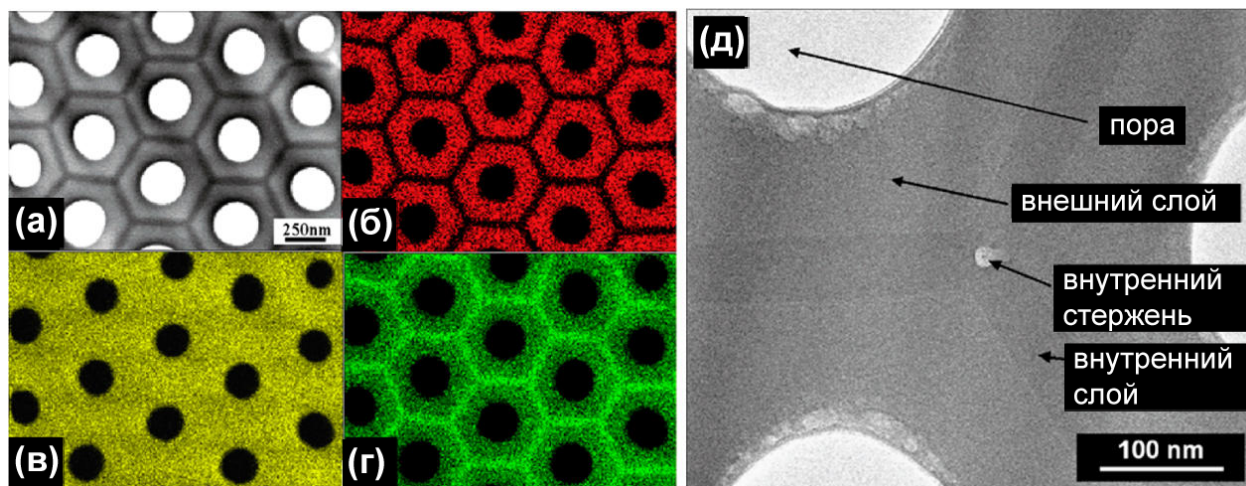


Рис. 2.10. (а) Изображение пленки анодного оксида алюминия ($0,8 \text{ M H}_3\text{PO}_4$, $U = 185 \text{ В}$), полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, и соответствующие ему карты распределения элементов: (б) фосфора, (в) кислорода и (г) алюминия. На увеличенном изображении (д) показаны различные участки стенок каналов [52].

Двойная химическая природа стенок каналов анодного оксида алюминия подтверждается в экспериментах по химическому травлению пористой пленки с целью увеличения диаметра пор [47]. На рисунке 2.11 приведена серия изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, которая отражает изменение морфологии анодного оксида алюминия в зависимости от времени травления в $5\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ при температуре 29°C . Соответствующая зависимость среднего диаметра пор показана на графике на рисунке 2.12.

На представленной зависимости отчетливо видны два линейных участка с различным углом наклона. Резкое увеличение диаметра пор от исходного значения 35 нм на первой стадии травления связано с быстрым растворением внешнего оксидного слоя (скорость увеличения диаметра пор более 1 нм/мин). Данный слой менее плотный и содержит большее количество дефектов и примесных ионов, сорбированных из электролита, что и определяет его низкую химическую устойчивость в растворе кислоты. Более пологий наклон на втором участке (начиная с 40 минут) соответствует медленному травлению химически чистого внутреннего слоя анодного оксида алюминия. Скорость увеличения диаметра пор в данном случае оказывается практически в 3 раза меньше и составляет $0,36 \text{ нм/мин}$.

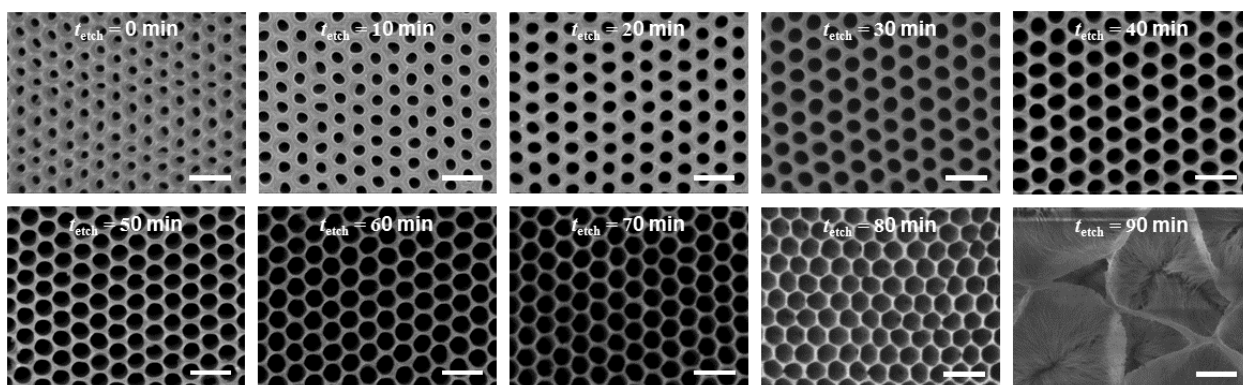


Рис. 2.11. Эволюция морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия в процессе химического травления в 5 % H_3PO_4 при температуре 29 °С. Пленка анодного оксида алюминия для данного эксперимента была получена анодированием металла в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В [47].

Через полтора часа после начала травления сплошность пористого оксидного слоя нарушается, и он представляет собой массив нитевидных частиц Al_2O_3 , слипшихся под действием капиллярных сил (см. последнее изображение на рисунке 2.11). Подобная технология была предложена в работе [36] для получения отдельных нанонитей оксида алюминия. Таким образом, скорость увеличения диаметра каналов зависит от химического состава их стенок и наглядно демонстрирует двойную химическую природу анодного оксида алюминия.

Также в работе [47] прослежено распределение примесей (анионов щавелевой кислоты) по толщине пористой пленки. Авторы установили, что содержание углерода в верхней части мембраны оказывается более чем в три раза больше по сравнению с областью, близкой к барьерному слою. Данный факт связан с постепенным уменьшением концентрации кислоты вблизи границы металл/оксид вследствие ограниченной диффузии оксалат-анионов через протяженные узкие каналы. Подобное неравномерное распределение приводит к увеличению времени химического удаления барьерного слоя в случае толстых пористых пленок в $\sim 1,5$ раза при увеличении толщины от 28 мкм до 85 мкм.

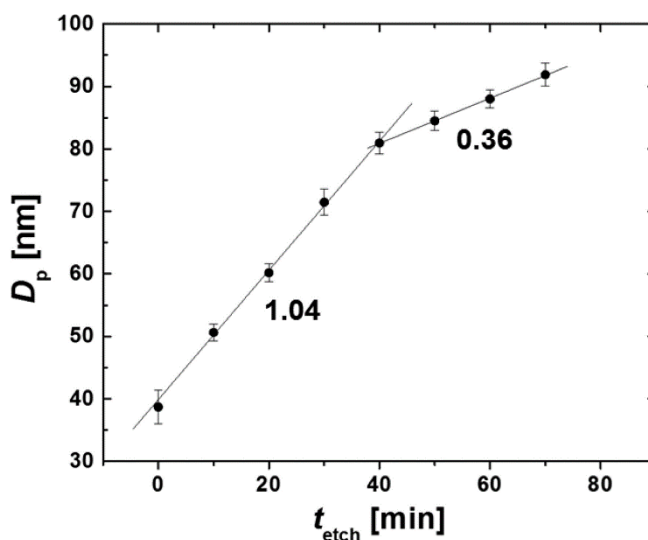


Рис. 2.12. Зависимость диаметра пор от времени химического травления в 5 % H_3PO_4 . График получен путем статистической обработки изображений на рисунке 2.11 [47].

2.2.6. Фазовый состав анодного оксида алюминия

Исходные пленки анодного оксида алюминия рентгеноаморфны и, как уже отмечалось выше, содержат в своем составе сорбированные молекулы воды, гидроксильные группы и анионы кислоты, использовавшейся в качестве электролита в процессе синтеза. По фазовому составу данный материал представляет собой смесь гидроксидов и оксигидроксидов алюминия (наиболее вероятно байерита $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ и бемита AlOOH), а также гидратированного оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ [53]. Локальное координационное окружение атомов металла в анодном оксиде алюминия в настоящее время доподлинно не известно. Однако достоверно установлено, что Al существует в четырех-, пяти- и шестикоординированном состоянии с кислородом, а соотношение этих координационных чисел может варьироваться в зависимости от условий анодирования. По имеющимся данным [54] это объясняется присутствием гидроксильных групп в составе анодного оксида алюминия, количество которых сильно зависит от множества экспериментальных параметров.

Исходные пленки анодного оксида алюминия активно взаимодействуют с кислотами и щелочами. Это значительно ограничивает возможные области практического применения данного материала. Однако обработка исходных пористых пленок при температурах выше 800 °C приводит не только к удалению примесей электролита, но и инициирует кристаллизацию исходных аморфных образцов в смесь низкотемпературных модификаций Al_2O_3 [55, 56]. Данные фазы, как правило, сильно дефектны, что затрудняет однозначную интерпретацию дифракционных картин [57]. Однако химическая устойчивость материала после термической обработки повышается более чем на порядок [58], что позволяет создавать на основе анодного оксида алюминия различные устройства, работающие в агрессивных средах и/или при высоких температурах.

Необходимо отметить, что морфология пористой структуры анодного оксида алюминия остается неизменной вплоть до 1000 °C – поры сохраняют форму, размер и упаковку в плоскости [56]. Также одним из результатов термической обработки является увеличение удельной площади поверхности материала более чем на порядок (вплоть до 100 м²/г [55]) за счет образования в стенках каналов мезопор. Это делает перспективным использование пористых пленок в качестве носителя для частиц катализатора в различных областях науки и техники.

2.3. Зарождение и рост оксидных пленок пористого типа

2.3.1. Начальные стадии формирования пористой структуры

Как было отмечено в предыдущих разделах, формирование пористых оксидных пленок на поверхности алюминия, как правило, проводят при постоянном напряжении в разбавленных растворах кислот. Типичная зависимость плотности тока (j) от времени анодирования (t), наблюдаемая в процессе эксперимента, представлена на рисунке 2.13а (кривая $j_{\text{п}}$). Рисунок 2.13б схематично иллюстрирует морфологию оксидного слоя на поверхности металла на различных стадиях эксперимента.

После анодной поляризации алюминиевой фольги, выступающей в качестве одного из электродов, на начальном этапе наблюдается образование на ее поверхности оксидного слоя барьерного типа (*стадия 1*). Об этом свидетельствует сходное поведение зависимостей $j(t)$ для оксидных слоев барьерного и пористого типов: максимальная величина плотности тока в первый момент времени и ее экспоненциальное уменьшение по мере увеличения толщины формирующейся диэлектрической пленки.

Следует отметить, что линии напряженности электрического поля в данном слое барьерного типа оказываются распределены неравномерно вследствие наличия неоднородностей и дефектов как на поверхности металла, так и в сформировавшейся оксидной пленке (*стадия 2*). К ним можно отнести, например, примесные атомы, вакансии, дислокации, границы зерен, неметаллические включения, а также неровности, образующиеся в результате предварительной подготовки подложки (шлифовки, механической и/или электрохимической полировки). Локализация силовых линий в местах с малой толщиной оксидного слоя приводит к усиленному растворению пленки АОА в данных точках и образованию углублений, которые и являются зародышами пор [16]. Зависимость $j(t)$ на данной стадии проходит через минимум.

Далее следует существенный рост плотности тока (*стадия 3*), связанный с увеличением электроактивной площади поверхности за счет образования в основании каждой поры полусферического углубления. Подобная форма углублений объясняется осевой симметрией протекающих процессов и обеспечивает равномерное распределение линий напряженности электрического поля. Это в свою очередь приводит к образованию однородного по толщине барьерного слоя на дне зарождающейся поры и ее равномерному росту.

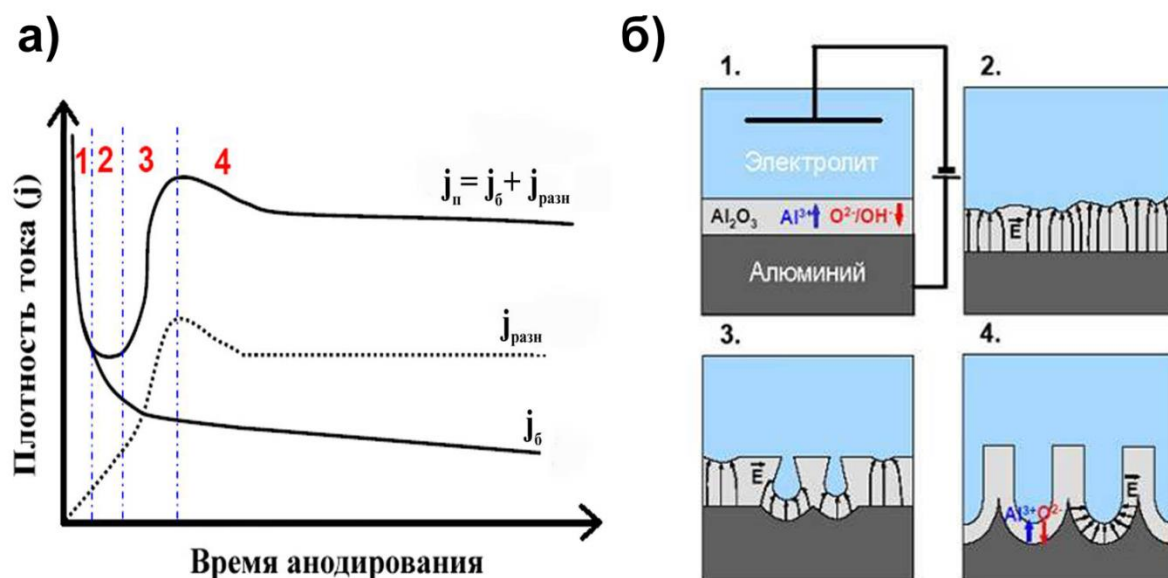


Рис. 2.13. (а) Общий вид зависимостей плотности тока (j) от времени анодирования (t), регистрируемых в процессе формирования оксидного слоя барьерного ($j_{\text{б}}$) и пористого ($j_{\text{п}}$) типов. (б) Схема процесса формирования пленок анодного оксида алюминия пористого типа [59].

В процессе анодирования устанавливается баланс процессов окисления алюминия и растворения оксида, что приводит к формированию и росту вертикальных цилиндрических каналов, а также выравниванию расстояния между ними (*стадия 4*). Плотность тока $j(t)$ на данной стадии выходит на стационарное значение, проходя при этом через максимум. Причина возникновения данного максимума связана с уменьшением исходной плотности активных центров роста за счет увеличения диаметра одних каналов и остановки роста других на *стадии 4* (рис. 2.14). Следует отметить, что количество тупиковых пор на начальной стадии формирования оксидной пленки достаточно велико. По данным работы [60], плотность каналов на верхней и нижней сторонах мембраны, полученной анодированием алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В в течение 48 часов, составляет $180 \pm 10 \text{ мкм}^{-1}$ и $105 \pm 5 \text{ мкм}^{-1}$, соответственно. Таким образом, более 40 % зародившихся каналов прекращают свой рост на первой стадии. Анализ начального участка зависимостей $j(t)$, регистрируемых при анодировании, свидетельствует, что процесс перехода в стационарный режим роста достаточно скоротечен, и его продолжительность составляет от 2 до 10 минут в зависимости от температуры электролита [61]. По данным, представленным авторами указанной работы, это соответствует глубине тупиковых каналов $\sim 500 \text{ нм}$ (см. рис. 2.14, справа).

В ряде случаев в процессе длительного анодирования, приводящего к формированию толстых оксидных пленок с протяженными узкими каналами, возможно

некоторое уменьшение плотности тока вследствие ограничения диффузии электроактивных компонентов из объема электролита к основанию каналов.

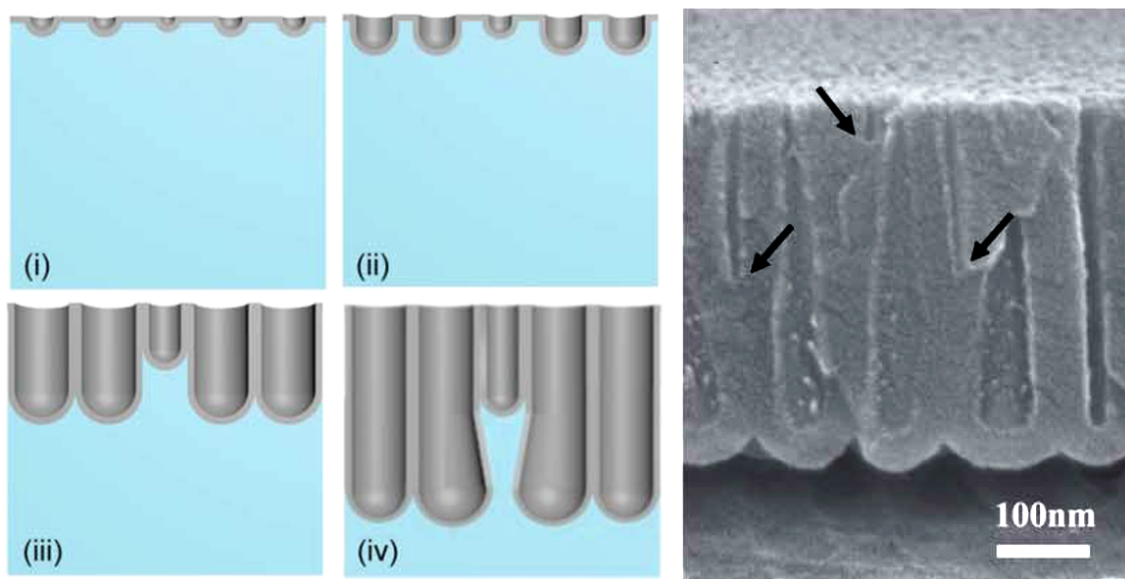


Рис. 2.14. Слева – схематичное изображение различных этапов начальной стадии формирования пористого оксидного слоя: (i) стохастическое зарождение пор; (ii) латеральный и продольный рост пор; (iii) продольный рост пор; (iv) перестроение пористой структуры за счет остановки роста одних пор и увеличения диаметра соседних. Справа – изображение растровой электронной микроскопии скола тонкой пористой пленки, на котором стрелками показаны тупиковые каналы [61].

2.3.2. Выравнивание расстояния между порами

Саморегулирование расстояния между соседними порами происходит на начальной стадии синтеза, что приводит к формированию пористого слоя с равномерным распределением в плоскости подложки однородных по диаметру каналов. Механизм происходящих при этом процессов подробно проиллюстрирован на рисунке 2.15 [62]. При реализации ситуации, в которой между соседними каналами присутствует прослойка алюминия (рис. 2.15а), рост оксида будет происходить не только вглубь, но и в латеральном направлении, так как толщина барьерного слоя одинакова по всей поверхности алюминия. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в процессе роста оксидной пленки диаметр каналов будет увеличиваться до тех пор, пока они не соединятся, образовав общую стенку толщиной $2d_b$ (рис. 2.15б). В дальнейшем поры должны сближаться друг с другом, так как скорость окисления в *точке В* гораздо выше из-за миграции кислородсодержащих анионов одновременно с обеих сторон. В результате точка соприкосновения – *точка В* – будет двигаться к *точке D*, а структура трансформируется в изображенную на рисунке 2.15д. При этом толщина стенок $2d_w$ оказывается меньше, чем исходная величина $2d_b$. С другой стороны, если две поры расположены слишком близко друг к другу и $d < 2d_w$ (рис. 2.15в), расстояние между их

центрами начинает увеличиваться (рис. 2.15г). Расстояние от любой точки дуги АВ до В' оказывается больше, чем d_b , что приводит к уменьшению напряженности электрического поля и снижению скорости растворения оксида на данном участке.

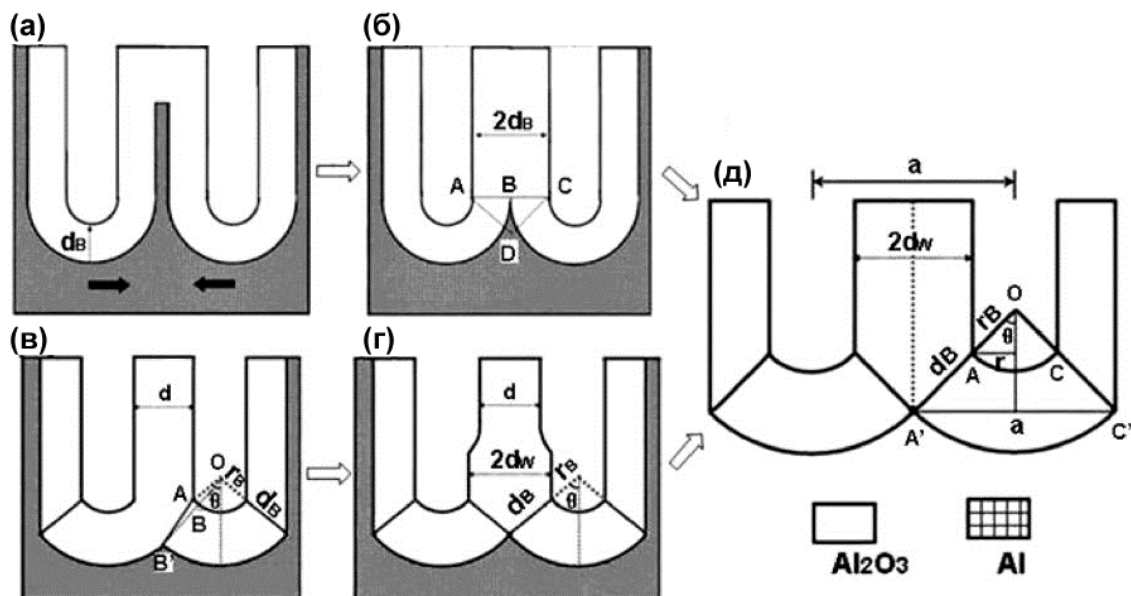


Рис. 2.15. Механизм саморегулирования расстояния между соседними порами при формировании пористой пленки анодного оксида алюминия [62].

Также на данной стадии может реализовываться ситуация, представленная на рисунке 2.14. Если одна из пор в силу позднего зарождения или меньшей скорости роста оказывается короче соседних, она может прекратить свой рост с образованием тупикового канала. Одновременно с этим будет наблюдаться увеличение диаметра ближайшей поры до полного исчезновения прослойки металла между соседними каналами.

2.3.3. Модель вязкого течения

Альтернативная модель формирования пористой структуры в пленках АОА была предложена на основании исследований процесса анодного окисления с применением меченных атомов. В частности, авторы работ [63, 64] анодировали алюминий с тонкой контрастной прослойкой (3-5 нм), содержащей 30 % W (рис. 2.16). Траекторию движения атомов вольфрама, окисляющихся при анодировании до WO_3 , анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии. Авторы отмечают, что на начальной стадии синтеза меченный слой в основании поры лежит несколько ниже, чем соответствующий слой рядом со стенками пор (рис. 2.16б). Перемещение меченных атомов вольфрама в верхнюю часть оксидной пленки в районе стенок пор становится более очевидным при дальнейшем анодировании. При этом слой WO_3 под основанием поры по-прежнему лежит значительно ниже и становится менее отчетливым вследствие уменьшения концентрации вольфрама в данной части оксидной пленки (рис. 2.16в, г).

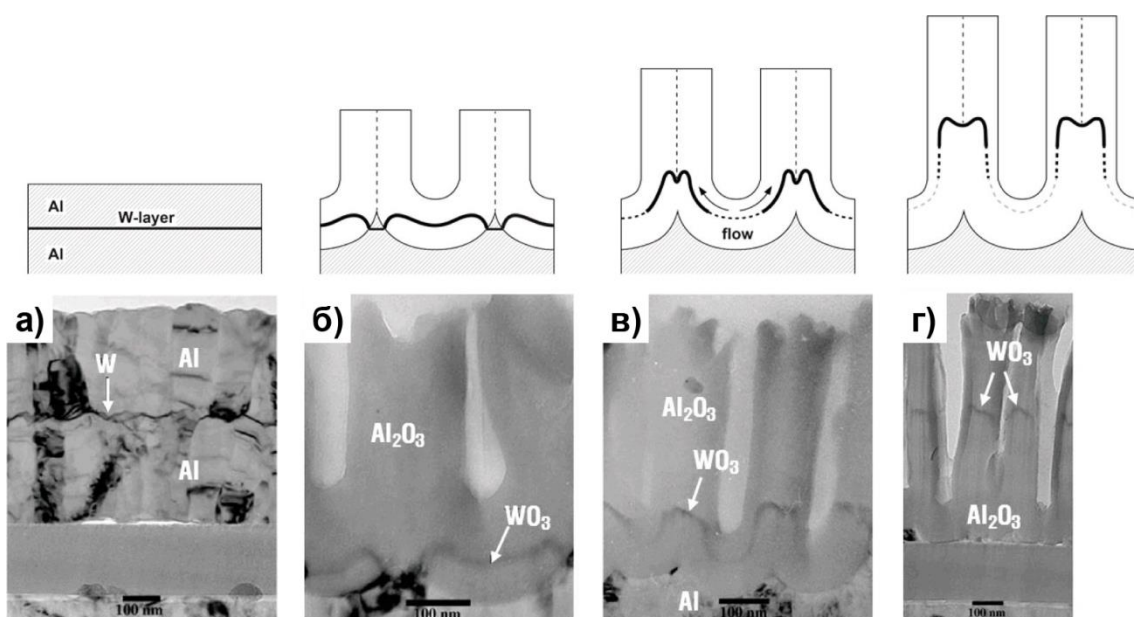


Рис. 2.16. (а) Изображения просвечивающей электронной микроскопии исходного алюминия с меченым слоем, содержащим атомы вольфрама, и пористая пленка анодного оксида алюминия, сформированная в течение 180 секунд (б), 240 секунд (в) и 350 секунд (г). Эксперимент проводили в 0,4 М H_3PO_4 при плотности тока 5 мА/см^2 . В верхнем ряду представлены схематичные изображения, иллюстрирующие распределение атомов вольфрама в анодном оксиде алюминия [64].

Подобные пути перемещения меченных атомов не удастся объяснить в рамках ранее существовавших моделей, рассматривающих в основном растворение АОО на дне пор под действием электрического поля. Согласно им вольфрам должен внедряться в оксидный слой сначала под основаниями пор и только потом в районе их стенок в соответствии с геометрией границы металл/оксид. Следовательно, меченый слой под основанием поры всегда должен располагаться выше из-за электромиграции катионов вольфрама в направлении электролита. Кроме того, контраст линии WO_3 в толще барьерного слоя должен в течение достаточно долгого времени оставаться без изменений, так как подвижность катионов вольфрама в анодном оксиде алюминия значительно меньше (примерно в 3 раза) по сравнению с Al^{3+} .

На основании результатов экспериментов авторы предложили модель вязкого течения, описывающую формирование пористой структуры в согласии с вновь полученными экспериментальными данными [63, 64]. Согласно ей постоянная толщина барьерного слоя в процессе анодного окисления поддерживается за счет вязкого течения анодного оксида алюминия от основания поры к ее стенкам. Подобное перемещение материала авторы связывают с возникновением больших напряжений сжатия ($\sim 100 \text{ МПа}$) под действием электрострикции при приложении сильного электрического поля с напряженностью $E \sim 10^6 \text{ В/см}$, а также с объемным расширением материала при окислении алюминия.

В большинстве случаев анионы кислоты из электролита внедряются в барьерный слой за счет внутренней миграции. При этом в силу большого размера их подвижность в структуре оксида гораздо меньше по сравнению с подвижностью ионов O^{2-}/OH^- . Таким образом, барьерный слой имеет двойную природу и состоит из внешнего слоя, загрязненного ионами кислоты, и относительно химически чистого внутреннего слоя, расположенного на границе металл/оксид (см. раздел 2.2.5). Сорбированные оксидом алюминия примеси электролита мигрируют в толще оксида в направлении стенок пор аналогичным образом – за счет вязких течений. При этом растворения оксида на дне поры под действием электрического поля практически не происходит. В противном случае, барьерный слой не содержал бы примесных ионов за счет их медленной миграции в толще оксида. Переход катионов Al^{3+} , достигших границы оксид/электролит, в водный раствор в ходе анодирования описывается в рамках данной модели как прямая эжекция под действием электрического поля, минуя стадию образования оксида алюминия.

Следует отметить, что подобный механизм перехода катионов алюминия в раствор электролита ранее обсуждался в литературе [65, 66]. В частности, он позволяет объяснить тот факт, что содержание Al^{3+} в растворе электролита после анодирования значительно превышает количество, которое могло образоваться при растворении объема анодного оксида алюминия, соответствующего объему сформировавшихся пор. В данном случае удобно воспользоваться величиной эффективности формирования оксидного слоя (ε), которую можно определить как долю окисленных атомов алюминия, формирующих оксидную пленку. При анодировании алюминия в нейтральных, не растворяющих оксид электролитах (в случае пленок барьерного типа) величина ε будет стремиться к единице. В случае же пленок пористого типа по данным различных работ $\varepsilon \approx 0,58-0,62$ [67-70]. Принимая во внимание типичные значения пористости для пленок анодного оксида алюминия $\sim 10\%$ [71], можно заключить, что более 30 % катионов переходит в водный раствор минуя стадию образования оксида алюминия.

Позднее существование вязких течений в АОА было подтверждено в теоретической работе [72], авторы которой использовали математический аппарат Ньютоновских вязко-упругих потоков. Согласно данной работе, поток материала оксида возникает у основания поры и далее в силу ограниченного объема направляется в сторону ее стенок (рис. 2.17). Результаты проведенного теоретического моделирования вязких течений в структуре оксида полностью согласуются с экспериментальными траекториями движения атомов W в толще пористой пленки (рис. 2.18).

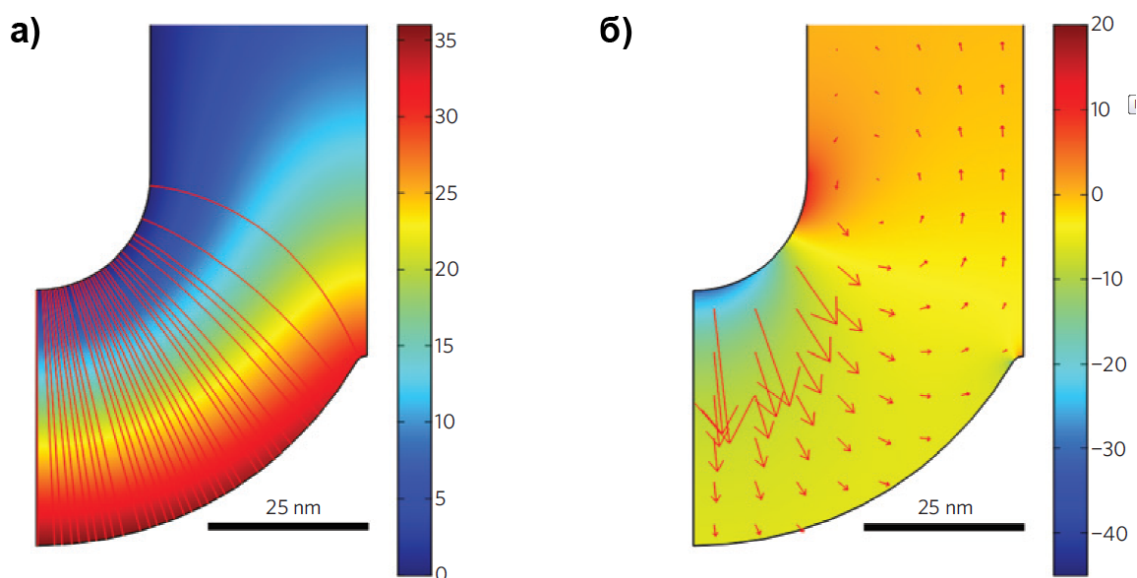


Рис. 2.17. (а) Линии напряженности электрического поля и распределение потенциала в случае роста пористой пленки в щавелевой кислоте при 36 В. Цветовая шкала – потенциал в вольтах. (б) Вектора скорости потока и усредненные механические напряжения в структуре пористой пленки. Цветовая шкала показывает безразмерную величину, характеризующую механические напряжения [72].

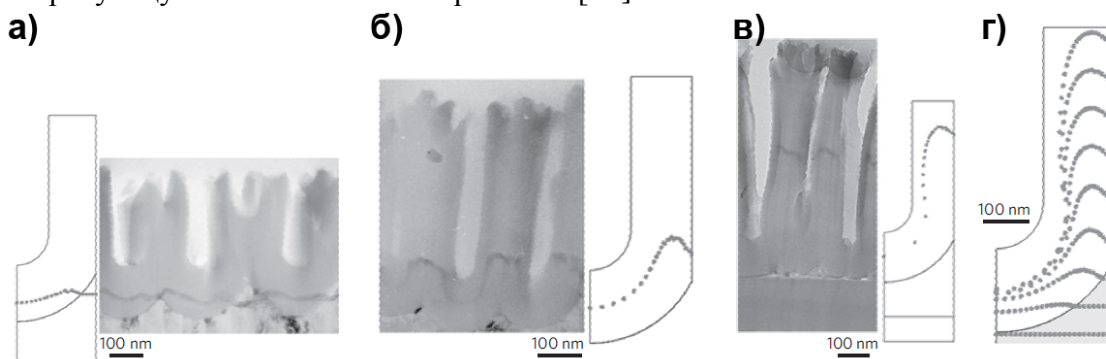


Рис. 2.18. Сопоставление экспериментального положения меченного слоя WO_3 по данным просвечивающей электронной микроскопии [64] и теоретического моделирования. Рассмотрен случай анодирования алюминия в ортофосфорной кислоте при 195 В в течение 180 секунд (а), 240 секунд (б) и 350 секунд (в). На изображении (г) приведены теоретические профили WO_3 , полученные в результате моделирования для данных условий эксперимента с интервалом 31,2 секунды [72].

2.4. Упорядочение пор в двумерную гексагональную решетку

Как было показано в разделе 2.3, анодирование алюминия в кислых электролитах приводит к формированию параллельных, однородных по размеру каналов, равноудаленных друг от друга. В определенных условиях эксперимента возможно формирование двумерной гексагональной упаковки каналов в плоскости пленки на достаточно большой площади. Однако подобное самоупорядочение пористой структуры наблюдается в узком интервале условий эксперимента. Как правило это взаимосвязанные пары: напряжение анодирования – состав электролита. Малейшее отклонение от эмпирически подобранных условий приводит к формированию оксидных пленок с

разупорядоченной пористой структурой. Проведенный обзор литературы не выявил работ, которые бы давали однозначное объяснение наблюдаемых закономерностей.

В настоящее время существуют две принципиально различных методики формирования пленок анодного оксида алюминия с упорядоченной системой пор:

- анодное окисление алюминия при малых (менее 5-10 мА/см²) плотностях тока – анодирование в «мягких» условиях (Mild Anodization);
- анодное окисление алюминия при высоких (более 50 мА/см²) плотностях тока – анодирование в «жестких» условиях (Hard Anodization).

В последующих разделах приведено сравнение и детальное описание каждой из указанных методик.

2.4.1. Анодирование в «мягких» условиях

В 1995 году японские ученые впервые показали возможность формирования на нижней поверхности пленки анодного оксида алюминия, полученной анодированием металла в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В, малодефектного гексагонально упорядоченного массива каналов [73]. Авторы отмечают, что наблюдаемая морфология является следствием самопроизвольного перестроения структуры в процессе анодного окисления от исходного состояния, определяемого стохастическим зарождением пор на поверхности металла. Таким образом, для достижения высокой степени порядка структуры необходимо значительное увеличение продолжительности синтеза по сравнению с обычно используемыми временами получения пористых мембран. На основании полученных результатов в 1996 году была предложена методика двухстадийного анодирования [74], которая позволяет получать пористые пленки с гексагональным упорядочением каналов по всей их толщине (рис. 2.19).

Как правило, длительность первой стадии анодирования составляет не менее 24 часов. Формируемая в результате данного окисления пористая пленка сильно разупорядочена в верхней части (рис. 2.19б), поэтому ее селективно стравливают с поверхности металла в смеси 0,6 М H₃PO₄ + 0,2 М CrO₃ при температуре около 70 °С. В результате на алюминиевой подложке формируется массив полусферических углублений (рис. 2.19в). Во время повторного анодирования алюминия в тех же условиях поры преимущественно зарождаются в центре вышеупомянутых углублений, образующих двумерную гексагональную сетку. Это является следствием меньшей толщины естественного оксидного слоя в центре углублений по сравнению с окружающими их выступами. В дальнейшем, упорядоченность структуры увеличивается (ограниченно

справедливо для пленок с толщиной более 200 нм), что в конечном итоге приводит к формированию АОА с регулярным расположением каналов по всей толщине.

После пионерских работ по двухстадийному анодированию в растворе щавелевой кислоты были найдены альтернативные условия, приводящие к формированию гексагонального массива каналов в пленках анодного оксида алюминия (см. табл. 2.2). Следует отметить, что упорядочение пористой структуры реализуется в узком диапазоне условий синтеза для всех перечисленных случаев.

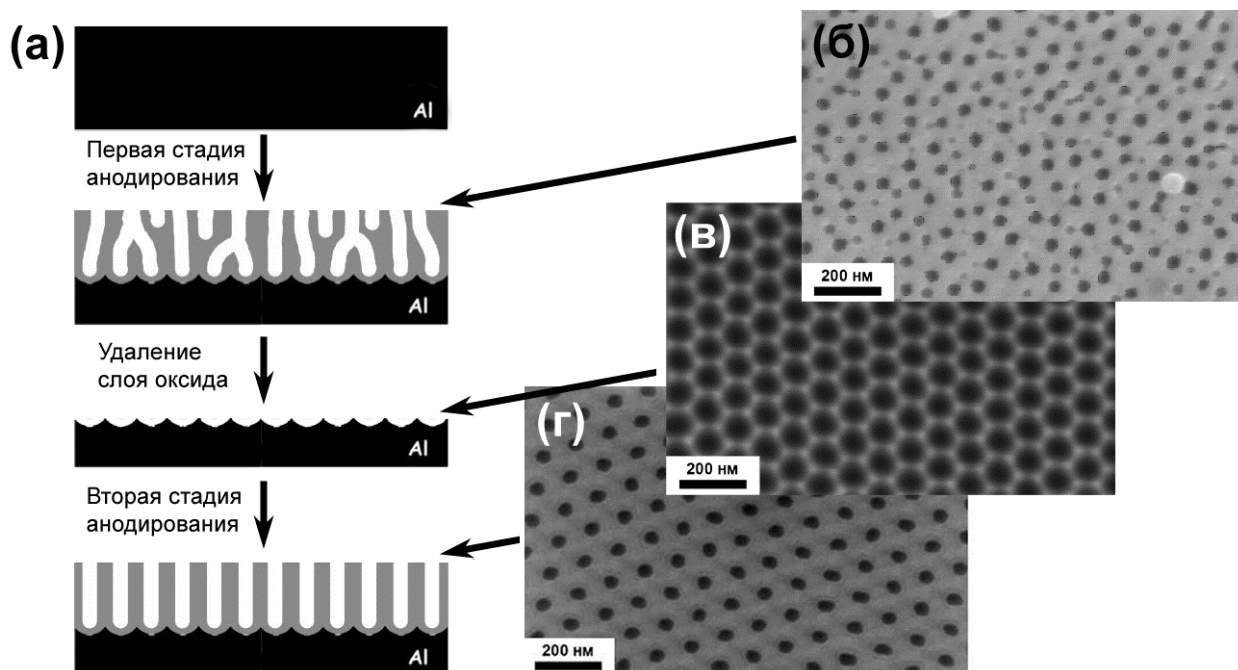


Рис. 2.19. (а) Схема, иллюстрирующая основные этапы двухстадийного анодирования в «мягких» условиях. Приведены изображения растровой электронной микроскопии для верхней поверхности анодного оксида алюминия после первой стадии анодирования (б), поверхности алюминия после удаления жертвенного оксидного слоя (в) и верхней поверхности анодного оксида алюминия после второй стадии анодирования (г).

Позднее список условий формирования гексагонального массива каналов в пленках АОА был дополнен электролитами сложного состава и соответствующими им напряжениями (см. табл. 2.2). В частности, в 2004 году было показано [75] формирование упорядоченного массива каналов в смеси равных объемов 0,3 М H_2SO_4 и 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 37 В ($D_{\text{int}} = 73$ нм). Позднее в растворах фосфорной кислоты с добавкой оксалата алюминия (для предотвращения пробоя диэлектрической оксидной пленки) при напряжениях от 180 В до 230 В были получены упорядоченные пористые структуры в диапазоне D_{int} от 410 нм до 530 нм [77]. Исследование процесса анодирования в концентрированных растворах органических кислот было проведено в работах [24, 76]. Максимальная степень упорядочения структуры достигается при использовании 5 М малоновой кислоты при 120 В ($D_{\text{int}} = 300$ нм), 3 М винной кислоты при 195 В

($D_{\text{int}} = 500$ нм) и 2 М лимонной кислоты при 220 В ($D_{\text{int}} = 600$ нм). Таким образом, в настоящее время с использованием методики анодирования в «мягких» условиях возможно получение пористых пленок анодного оксида алюминия с широким диапазоном параметров структуры для различных областей практического применения.

Таблица 2.2. Условия формирования гексагонального массива каналов в пленках анодного оксида алюминия и параметры полученных структур.

Электролит	Напряжение, В	D_{int} , нм	D_p , нм	p , %	Источник
0,3 М H_2SO_4	25	66	24	12	[{Li, 1998 7121 /id}, 71]
0,15 М H_2SO_4 + 0,15 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	37	73	-	-	[75]
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	40	105	31	8	[{Li, 1998 7121 /id}, 71]
0,3 М H_2SeO_4	48	112	~ 10	~ 1	[23]
5 М малоновая к-та	120	300	-	-	[24, 76]
0,1 М H_3PO_4	195	501	158	9	[71]
3 М винная к-та	195	500	-	-	[24, 76]
H_3PO_4 + $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	180 ÷ 230	410 ÷ 530	100 ÷ 130	~ 5	[77]
2 М лимонная к-та	220	600	-	-	[24, 76]

В случае упорядоченных структур, полученных с использованием методики двухстадийного анодирования, также выполняются общие закономерности влияния напряжения анодирования на параметры пористой структуры (см. раздел 2.2). В частности, расстояние между порами оказывается линейно пропорционально напряжению с коэффициентом 2,5 нм/В, а аналогичная зависимость для толщины барьерного слоя имеет коэффициент пропорциональности 1,2 нм/В. Напротив, диаметр пор получаемых структур в основном определяется растворяющей способностью электролита. Так изначально считалось, что необходимым условием формирования упорядоченного массива пор является величина пористости около 10 % [71]. Однако данное правило выполняется только для некоторых условий эксперимента (см. табл. 2.2). Позднее в

обнаруженную закономерность перестали укладываться структуры, полученные окислением алюминия в 0,3 М селеновой кислоте, которая обладает слабой растворяющей способностью [23]. В данном случае диаметр пор близок к 10 нм, а величина пористости не превышает 1 % (рис. 2.20).

Контролируемо варьировать диаметр пор можно путем внесения в раствор электролита органических добавок, что было продемонстрировано в работе [22] путем добавления полиэтиленгликоля к 0,2 М H_3PO_4 вплоть до 50 % по массе. При этом вязкость раствора электролита увеличивается более чем на порядок, а диаметр пор уменьшается вдвое при сохранении толщины барьерного слоя и расстояния между порами. Авторы предлагают два объяснения подобного поведения: (i) увеличение напряженности электрического поля вследствие уменьшения диэлектрической константы электролита с органическими добавками, и (ii) уменьшение скорости растворения стенок пор в кислом электролите за счет защитного влияния органических молекул. При этом существенного влияния органической добавки на упорядоченность системы пор отмечено не было.

2.4.2. Анодирование в «жестких» условиях

Основным отличием «жестких» условий анодирования являются большие значения плотностей тока, которые, как правило, на 1-2 порядка выше, чем в «мягких» условиях. Это приводит к существенному увеличению тепловыделения на границе металл/оксид в соответствии с законом Джоуля-Ленца. Интенсивный разогрев образца, в свою очередь, увеличивает скорость растворения анодного оксида алюминия, что, в конечном итоге, приводит к пробое диэлектрической оксидной пленки, нарушению планарного фронта роста и преимущественному окислению алюминия по механизму питтинговой коррозии [78].

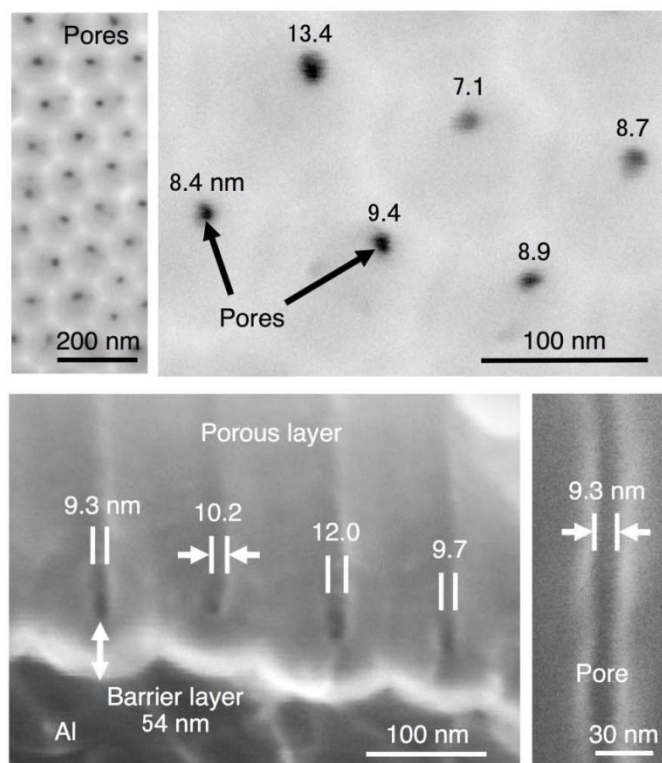


Рис. 2.20. Морфология оксида алюминия, полученного анодированием Al в 0,3 М H_2SeO_4 при напряжении 48 В. Показан диаметр пор и толщина барьерного слоя [23].

В литературе предложены различные способы борьбы с пробоем диэлектрической оксидной пленки при больших плотностях тока. В одной из наиболее ранних работ [79] по данной тематике авторы проводили предварительное старение исходного электролита (10 % H_2SO_4) с целью насыщения раствора ионами Al^{3+} путем анодирования алюминия в гальваностатическом режиме с ограничением электрического заряда на уровне 10-20 А·ч для каждого литра раствора. И хотя механизм влияния высоких концентраций катионов алюминия в электролите на стабильность анодного оксида раскрыт не до конца, авторами были получены упорядоченные пористые структуры с параметром D_{int} от 90 нм до 130 нм при напряжениях анодирования от 40 В до 70 В. Однако вследствие низкой механической стабильности формируемых оксидных пленок данная технология не нашла широкого практического применения.

Прорывная работа по анодному окислению алюминия в «жестких» условиях анодирования с использованием 0,3 М щавелевой кислоты в качестве электролита датирована 2006 годом [43]. Авторами предложено предварительное окисление алюминиевой подложки в «мягких» условия ($U = 40$ В) в течение 5-10 минут с целью формирования на поверхности пористого оксидного слоя с толщиной ~ 400 нм. Данный слой помогает стабилизировать планарный фронт роста в ходе последующей линейной развертки напряжения анодирования со скоростью 0,5-0,9 В/с до рабочего значения 120-150 В. Вышеописанная методика приводит к формированию механически прочных оксидных пленок с гексагональной упаковкой каналов и средним расстоянием между порами в диапазоне от 220 нм до 300 нм (рис. 2.21). Позднее данная методика была успешно применена для получения упорядоченных пористых структур в 0,03 М серной кислоте при напряжениях от 40 В до 80 В (D_{int} от 70 нм до 145 нм) [80].

Для уменьшения выделения тепла в процессе анодного окисления при высоких плотностях тока авторы работы [81] предложили добавить в электролит 20 об. % этанола. Это позволило понизить температуру электролита до -10 °С, что способствовало увеличению стабиль-

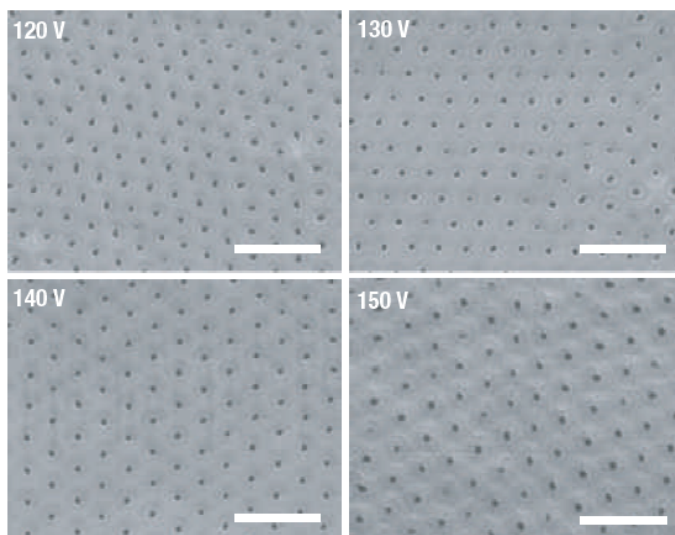


Рис. 2.21. Морфология нижней поверхности пленок анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при различных напряжениях. Метка – 800 нм [43].

ности процесса и снижению вероятности пробоя диэлектрического оксидного слоя. С использованием добавки этанола были получены серии пористых пленок с упорядоченной структурой в серной кислоте при напряжениях от 30 В до 80 В (D_{int} от 70 нм до 140 нм) и в щавелевой кислоте при напряжениях от 100 В до 180 В (D_{int} от 225 нм до 380 нм) [81].

Необходимо отметить, что добавка этанола в электролит приводит к некоторому уменьшению степени упорядоченности пористых пленок анодного оксида алюминия. Соответствующие экспериментальные результаты были получены в работе [82]. Кроме того, было отмечено некоторое увеличение периода структуры по сравнению с анодированием в водном растворе при аналогичном напряжении, что наиболее ярко проявляется при $U \sim 160$ В (рис. 2.22). Причина возникновения данных эффектов, по мнению авторов, связана с более низкими плотностями тока в случае анодирования в электролитах с добавкой этанола (20 об. %).

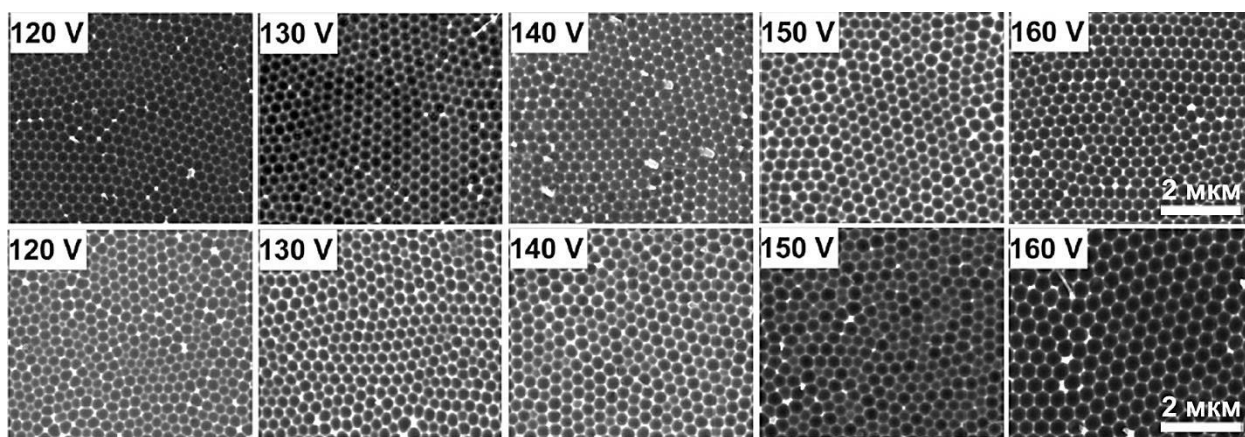


Рис. 2.22. Морфология поверхности алюминия после удаления пористого оксидного слоя по данным растровой электронной микроскопии. Анодное окисление проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при различных напряжениях в водном растворе (верхний ряд) и с добавкой 20 об. % этанола (нижний ряд) [82].

Исследование морфологии пленок оксида алюминия, полученных в «жестких» условиях анодирования, показывают, что толщина барьерного слоя и расстояние между пора́ми линейно увеличиваются при росте напряжения. Коэффициенты пропорциональности при этом оказываются несколько меньше, чем в случае анодирования в «мягких» условиях (см. раздел 2.4.1), и в среднем составляют 0,6-1,0 нм/В и 1,8-2,1 нм/В для d_b и D_{int} , соответственно. Это, по-видимому, связано с интенсивным тепловыделением на поверхности алюминиевой подложки в случае анодирования при высоких плотностях тока и, как следствие, смещением равновесия в паре окисление алюминия/растворение оксида в сторону последнего процесса.

Следует отметить, что развертка напряжения на начальной стадии синтеза существенно влияет на структуру анодного оксида алюминия, полученного анодированием в «жестких» условиях. В связи с линейной зависимостью $D_{\text{int}}(U)$

увеличение напряжения на начальной стадии приводит к неизбежному перестроению пористой структуры за счет увеличения среднего расстояния между каналами и их диаметра (рис. 2.23). Данный процесс также сопровождается формированием тупиковых каналов в структуре, что негативно сказывается на транспортных свойствах мембран анодного оксида алюминия [83].

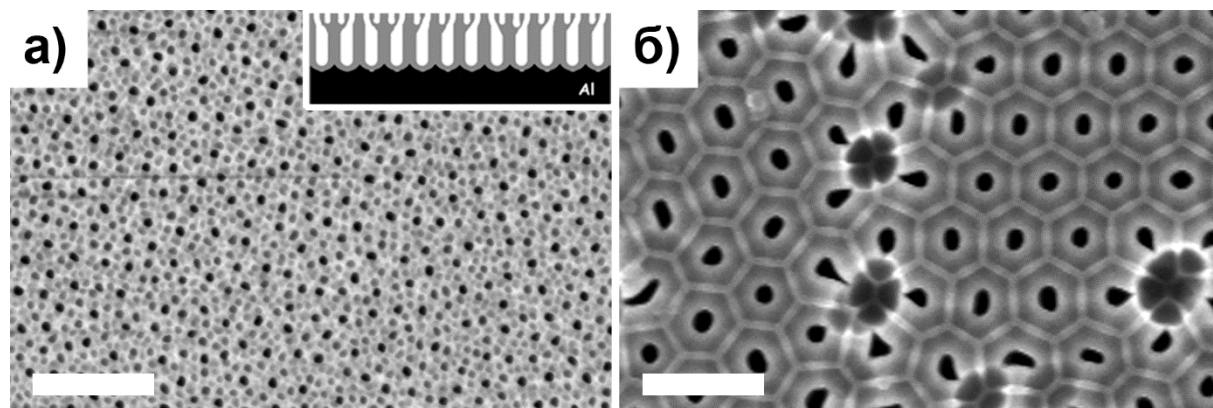


Рис. 2.23. Морфология верхней (а) и нижней (б) поверхности анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Анодирование проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 120 В с линейной разверткой напряжения 0,5 В/с на начальной стадии. Толщина образца ~ 50 мкм. Масштабная метка – 1 мкм. На вставке представлена схема скола оксидной пленки, иллюстрирующая неоднородность пористой структуры по толщине.

В настоящее время работы, посвященные исследованию особенностей процесса перехода от «мягких» условий анодирования к «жестким», представлены крайне скудно. В единственной статье по данной тематике [84] авторы для сравнения морфологии оксидных пленок, синтезированных в различных условиях (напряжение анодирования и скорость развертки), использовали технику электрохимического заполнения каналов металлом. При этом электрокристаллизация металла будет наблюдаться только в случае каналов, имеющих сквозную проницаемость от верхней до нижней стороны образца (рис. 2.24). В работе было установлено, что изменение скорости развертки напряжения от 0,5 В/с до 2,0 В/с практически не влияет на количество сквозных каналов в оксидной пленке (табл. 2.3), а механизм перестроения структуры при переходе к «жестким» условиям анодирования зависит от напряжения на финальной стадии.

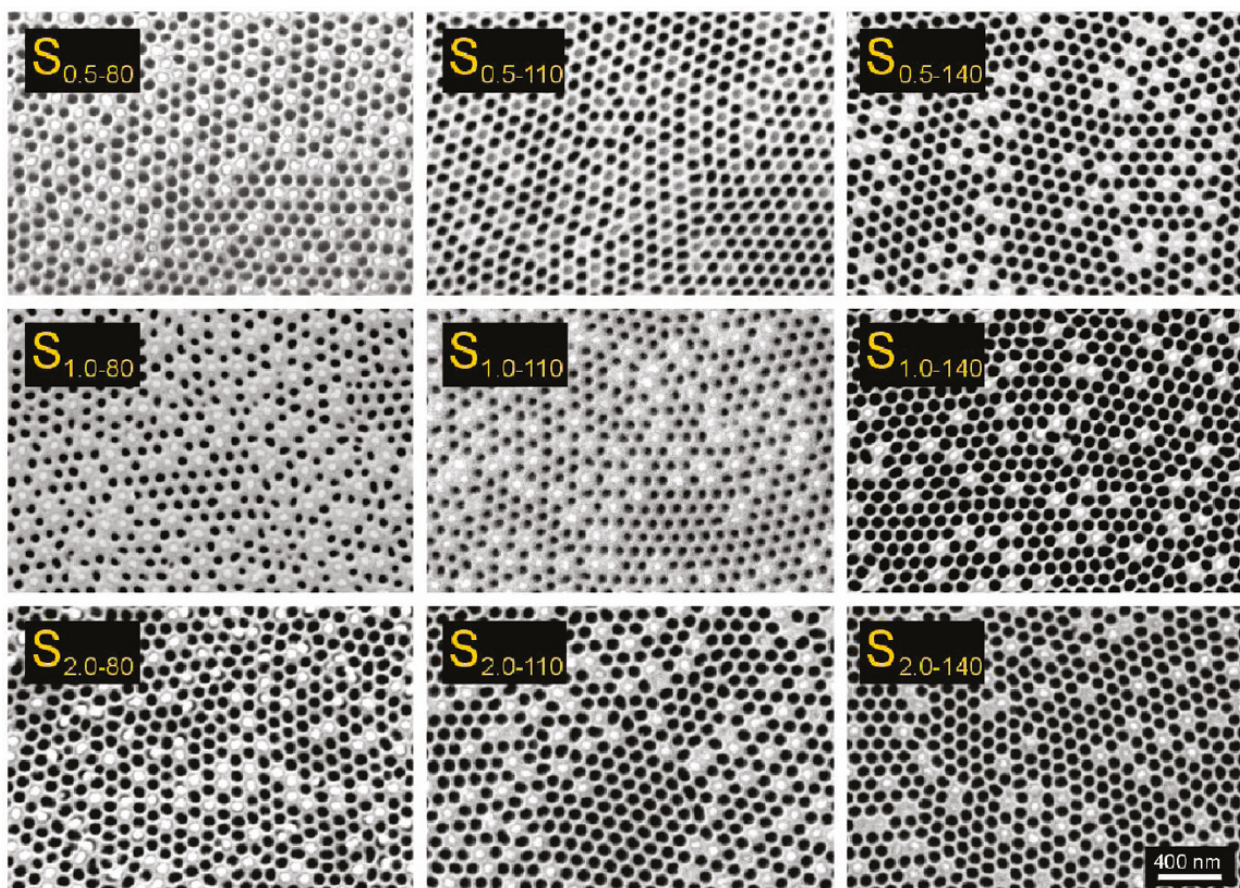


Рис. 2.24. Нижняя поверхность пленок анодного оксида алюминия, полученных при различных напряжениях анодирования (80 В, 110 В и 140 В). Скорость развертки напряжения на начальной стадии составляла 0,5 В/с, 1,0 В/с и 2,0 В/с. Светлые каналы заполнены никелем в процессе электрохимической кристаллизации металла [84].

Таблица 2.3. Доля заполненных каналов в пленках анодного оксида алюминия, полученных в различных условиях. Результаты статистической обработки изображений, представленных на рисунке 2.24 [84].

Скорость развертки напряжения, В/с	Доля заполненных каналов в структуре АОА, %		
	$U = 80 \text{ В}$	$U = 110 \text{ В}$	$U = 140 \text{ В}$
0,5	$26,5 \pm 2,0$	$21,3 \pm 2,9$	$13,8 \pm 2,0$
1,0	$25,4 \pm 3,8$	$19,4 \pm 2,9$	$13,8 \pm 1,0$
2,0	$24,2 \pm 1,0$	$19,4 \pm 2,0$	$10,7 \pm 1,0$

2.4.3. Доменная структура пористых оксидных пленок

На начальном этапе анодирования происходит перестроение системы каналов, приводящее к выравниванию расстояния между соседними порами. Механизмы реализующихся при этом процессов подробно обсуждались в разделе 2.3.2. В конечном

итоге в структуре анодного оксида алюминия формируются домены – области с упорядоченным расположением каналов (рис. 2.25). И хотя внутри доменов могут наблюдаться дефекты – вакансии и дислокации (рис. 2.26) – расположение пор в плоскости пленки достаточно близко к двумерной гексагональной упаковке. При этом соседние домены разориентированы друг относительно друга на некоторый угол.

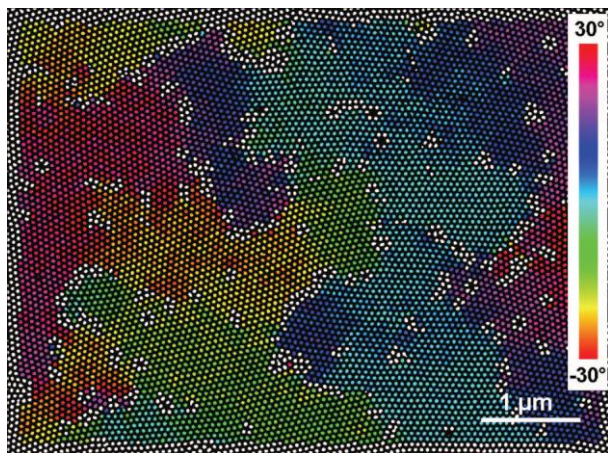


Рис. 2.25. Визуализация доменов в структуре анодного оксида алюминия методом цветовой кодировки. Белые точки обозначают дефекты [21].

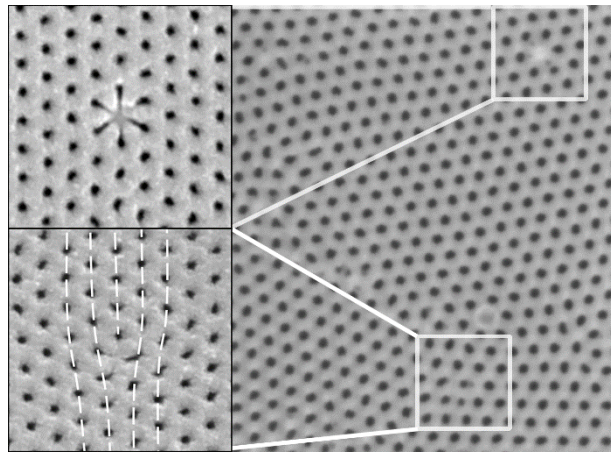


Рис. 2.26. Визуализация различных типов дефектов в структуре домена: вакансии (вверху) и дислокация (внизу) [28].

При использовании условий анодирования (в первую очередь определенного состава электролита и напряжения), приводящих к формированию упорядоченной пористой структуры, размер областей с гексагональным порядком увеличивается в процессе перестроения пористой структуры, однако, как правило, не превышает нескольких микрон. Увеличение размера доменов с увеличением продолжительности анодирования было экспериментально показано во многих работах [47, 71, 85, 86].

В некоторых работах [47, 71] авторы отмечают снижение степени порядка в пористых структурах при экстремально долгом анодировании, например, более 100 часов в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В (рис. 2.27). По их мнению это связано со снижением концентрации электроактивных частиц у основания пор вследствие ограниченной диффузии молекул электролита в длинных узких каналах АООА [47]. В результате фактические условия электрохимического окисления оказываются далеки от узкого интервала условий упорядочения (см. таблицу 2.2), что и приводит к нарушению гексагональной упаковки каналов.

Механизм увеличения размера доменов пористой структуры в ходе анодного окисления алюминия был предложен в работе [86] на основании анализа кинетики данного процесса. Авторами реализован уникальный подход, заключающийся в использовании метода малоугловой рентгеновской дифракции для регистрации

дифракционных картин непосредственно во время анодирования (*in-situ*) с периодом в 2 минуты. Характерный вид полученных изображений на различных этапах первой (слева) и второй (справа) стадии окисления алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В представлен на рисунке 2.28.

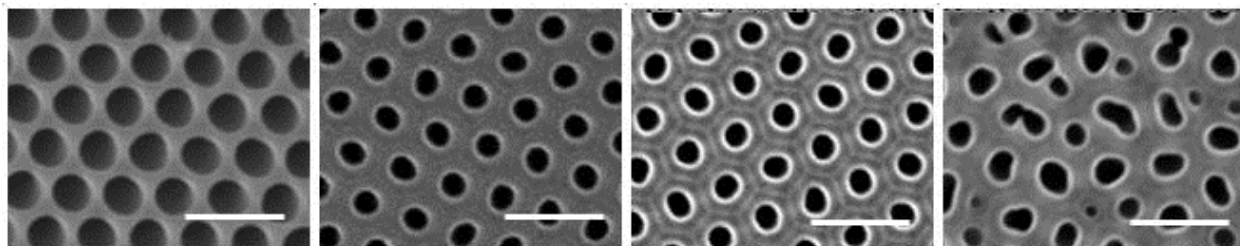


Рис. 2.27. Морфология нижней поверхности пленок анодного оксида алюминия, сформированных в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В с различной продолжительностью анодирования (слева направо): 24 часа, 48 часов, 72 часа и 120 часов. Микрофотографии получены после удаления барьерного слоя. Метка – 200 нм [47].

На начальной стадии первого анодирования (рис. 2.28а) слабо различимо одиночное кольцо с равномерным распределением интенсивности по азимуту. Подобный вид дифрактограмм свидетельствует о формировании пористой структуры с близкими расстояниями между соседними порами, однако дальний порядок при этом отсутствует. После трех часов анодирования (рис. 2.28б) на рентгенограммах отчетливо проявляются несколько колец интенсивности. Их радиусы соотносятся как $1 : \sqrt{3} : 2$, что говорит о формировании в структуре пористой пленки упорядоченных областей с гексагональной упаковкой каналов. Равномерное распределение интенсивности вдоль колец на данном этапе говорит о небольшом размере упорядоченных доменов, которые полностью разориентированы друг относительно друга в плоскости образца. После 5-6 часов анодирования в системе появляется ориентационный порядок, проявляющий себя на дифракционной картине в ярко выраженных модуляциях интенсивности по кольцу (рис. 2.28в). В данном случае шесть максимумов первого порядка соответствуют гексагональной симметрии структуры, которая распространяется на макроскопические расстояния, превышающие размер пучка рентгеновского излучения.

Напротив, в случае второго анодирования (правый столбец на рис. 2.28) с первых минут отчетливо наблюдается рентгенограмма с модулированной интенсивностью вдоль дифракционных колец (рис. 2.28г). Следовательно, при повторном анодировании зарождение пор происходит преимущественно в углублениях на поверхности алюминия, сформированных в течение первой стадии окисления и оставшихся после селективного удаления оксидной пленки (см. раздел 2.4.1 и рис. 2.19). Увеличение продолжительности анодирования приводит к росту интенсивности дифракционных максимумов и незначительному уменьшению их ширины, что связано с увеличением толщины оксидной

пленки и продолжающимся упорядочением пористой структуры. При длительных временах анодирования на дифрактограмме можно отчетливо наблюдать до четырех порядков отражений (рис. 2.28д, е).

Анализ кинетики упорядочения пористой структуры свидетельствует, что мозаичности системы пор уменьшается со временем пропорционально $t^{-0,2}$. Аналогичная зависимость была найдена для изменения периметра доменов от продолжительности анодирования. На основании вышесказанного в [86] было высказано предположение, что увеличение размера упорядоченных областей происходит за счет тупикования и двоения каналов на границе доменов (рис. 2.29а-в). Причина данных процессов заключается в различной скорости роста пористой структуры в направлении нормали к поверхности алюминия. При этом домен с более оптимальной ориентацией в плоскости пленки оказывается несколько

глубже соседнего, что способствует увеличению его размеров за счет двоения каналов на границе (рис. 2.29г). Неоднородность фронта роста по высоте, схематично показанная на рисунке 2.29г, составляет ~ 10 нм, что было экспериментально подтверждено в ходе исследования морфологии поверхности алюминия после удаления оксидной пленки с помощью метода атомно-силовой микроскопии [86].

Сходный механизм роста доменов пористой структуры был независимо предложен в работе [87] на основе анализа сколов пленок анодного оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии. Однако, по мнению авторов, движущей силой двоения пор являются флуктуации их диаметра на границе доменов. Это приводит к двоению поры большего диаметра и тупикованию поры с меньшим размером. Однако, в данном случае направление перестроения границ должно носить случайный характер, что

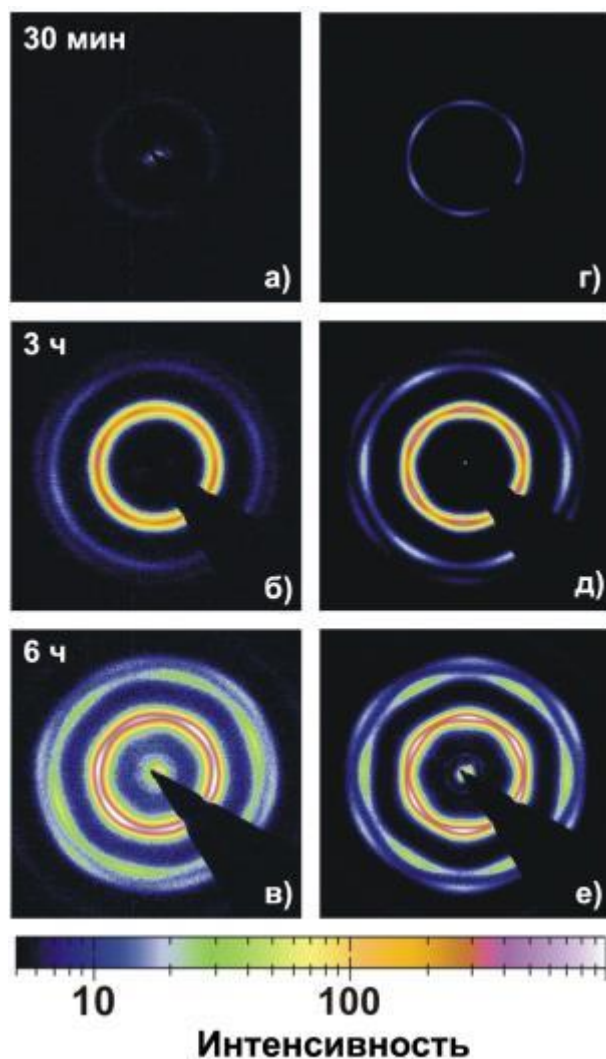


Рис. 2.28. Дифракционные картины, полученные в ходе первой (слева) и второй (справа) стадии анодирования Al в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В [86].

представляется не совсем реалистичным в виду равномерного увеличения линейного размера упорядоченных областей в процессе анодирования [47, 71, 85, 86].

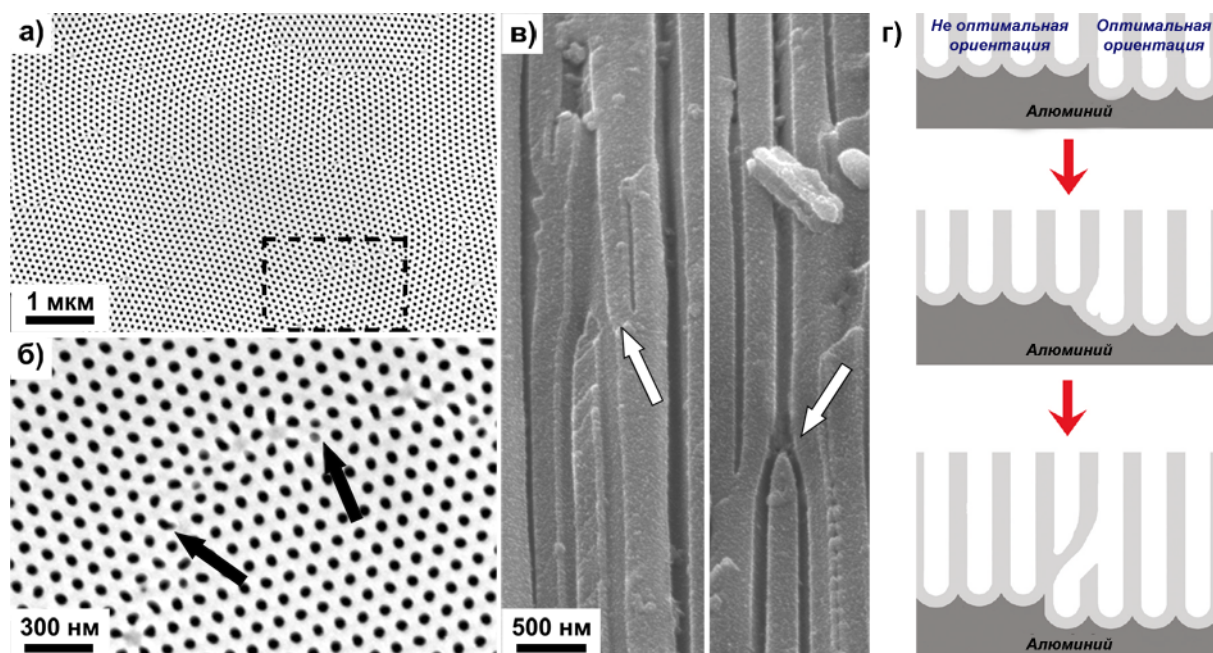


Рис. 2.29. Нижняя поверхность пористой пленки АОА, полученной в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В, после удаления барьерного слоя (а, б) и скол пористой пленки, полученной в том же электролите при 140 В (в). Стрелками показано двоение пор на границах доменов. Справа изображена схема двоения пор на границе доменов в соответствии с предложенным механизмом упорядочения (г) [86].

2.5. Количественные методы анализа степени порядка

Исследование процесса упорядочения структуры анодного оксида алюминия требует сравнительного анализа степени порядка пористых пленок, полученных в различных условиях эксперимента. Однако в настоящее время в большинстве работ упорядоченность пористых структур определяется визуально. Зачастую образцы, синтезированные в рамках одной серии экспериментов, сравниваются исключительно между собой и только на качественном уровне. В ряде случаев корректность подобного сравнительного анализа вызывает сомнения.

В последние годы в литературе стали появляться работы, посвященные методам количественного анализа степени порядка в пористых пленках анодного оксида алюминия. Как правило, данные подходы основаны на автоматизированной обработке изображений растровой электронной микроскопии с использованием различных алгоритмов и математических моделей. Результатом подобной обработки является зависимость некоторого численного параметра, характеризующего близость структуры анодного оксида алюминия к бездефектной двумерной гексагональной упаковке, от условий эксперимента.

В данном разделе рассмотрены основные виды порядка, анализируемые в трехмерной структуре пористых оксидных пленок на поверхности алюминия, а также дан краткий обзор количественных подходов, встречающихся в литературе для анализа упорядоченности системы пор.

2.5.1. Виды порядка в структуре анодного оксида алюминия

В общем случае упорядоченность пористой структуры анодного оксида алюминия можно разделить на три составляющих: позиционную, ориентационную и продольную. Данная терминология позаимствована из теории, описывающей порядок в жидких кристаллах различных типов [88].

Позиционный порядок

Мерой позиционного порядка в случае пленок анодного оксида алюминия является дисперсия расстояний между соседними порами. Данная величина может быть получена путем статистической обработки изображений электронной или зондовой микроскопии с поверхности пористой пленки. Аналогичную информацию можно извлечь с использованием дифракционных подходов путем анализа ширины максимумов на рентгенограммах в радиальном направлении в случае их регистрации с помощью двумерных позиционно-чувствительных детекторов.

Анодный оксид алюминия имеет доменную структуру (рис. 2.30). При этом позиционные корреляции могут теряться как внутри доменов (на точечных дефектах и дислокациях), так и на их границах. Размер доменов (L) является важной характеристикой структуры АОА. В связи со сложной формой упорядоченных областей в структуре анодного оксида алюминия величину L можно представить как средний размер

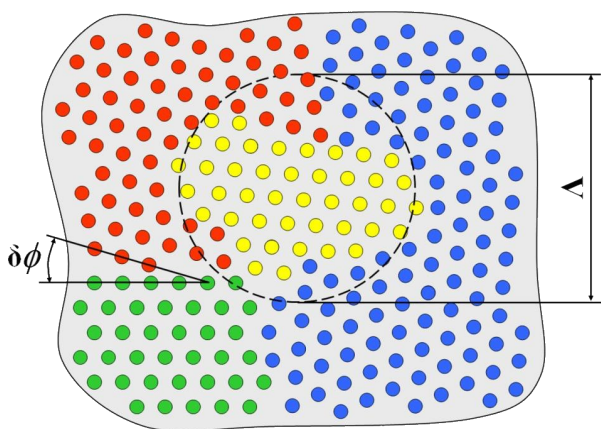


Рис. 2.30. Схематичное изображение структуры анодного оксида алюминия. Показаны размер доменов (L) и мозаичность ($\delta\phi$) [103].

упорядоченной области по различным направлениям. Размер доменов также удобно описывать путем подсчета количества структурных единиц (каналов), входящих в их состав. В этом случае сравнение между собой пористых структур с различным периодом решетки более корректно.

Ориентационный порядок

Ориентационный порядок в структуре анодного оксида алюминия проявляется в наличии выделенного

направления ориентации системы пор в плоскости пленки. Мерой ориентационного порядка является мозаичность пористой структуры.

Как правило, внутри домена ряды пор имеют сходное направление ориентации, тогда как соседние домены разориентированы друг относительно друга на некоторый угол ($\delta\varphi$) в плоскости образца (см. рис. 2.30). При этом уменьшение мозаичности структуры возможно не только за счет увеличения размера доменов (данная величина в первую очередь характеризует позиционный порядок), но и при формировании малоугловых границ между соседними упорядоченными областями. Следует отметить, что ориентационные корреляции могут теряться как на границах доменов, так и внутри упорядоченных областей за счет наличия в структуре АОА дислокаций (см. рис. 2.26).

Для определения направления ориентации системы пор в плоскости пленки рассчитывается среднее значение угла φ между векторами, соединяющими выбранную пору (№ 0) с соседними внутри окружности заданного радиуса (№№ 1-6), и горизонтальным направлением (рис. 2.31). Перед усреднением найденные углы φ_i между центральной (№ 0) и i -й порой приводятся в интервал $[0^\circ; 59^\circ]$ путем вычитания 60° ввиду гексагональной симметрии упаковки.

Анализ мозаичности структуры дифракционными методами также возможен, однако требует использования позиционно-чувствительного двухкоординатного детектора. В этом случае изотропное распределение интенсивности по кольцу (рис. 2.32, слева) говорит об отсутствии ориентационных корреляций в структуре. Напротив, наличие выделенного направления ориентации в плоскости пленки приводит к появлению шести дифракционных максимумов одного порядка (рис. 2.32, справа), соответствующих гексагональной упаковке каналов. Ширина данных максимумов в азимутальном направлении является мерой мозаичности анализируемой пористой структуры.

Продольный порядок

В процессе анодного окисления линии напряженности электрического поля ориентируются по нормали к поверхности металла. Это является фундаментальной

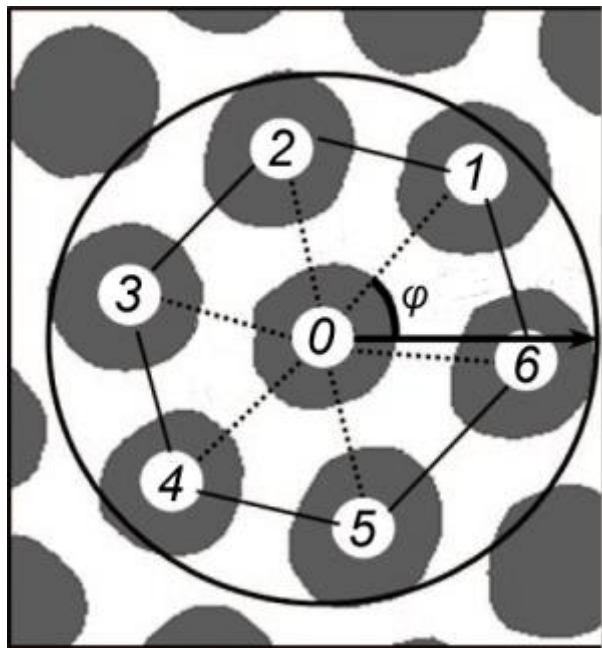


Рис. 2.31. Определение угла ориентации φ единичной поры для кластера из выбранной поры и ее ближайшего окружения [21].

причиной формирования массива цилиндрических каналов, расположенных преимущественно перпендикулярно плоскости Al подложки. В процессе упорядочения системы пор и роста размера доменов возможно перестроение структуры за счет ветвления каналов и/или изменения их положения в плоскости. Это может приводить к некоторому отклонению длинной оси каналов от нормали к поверхности пористой пленки.

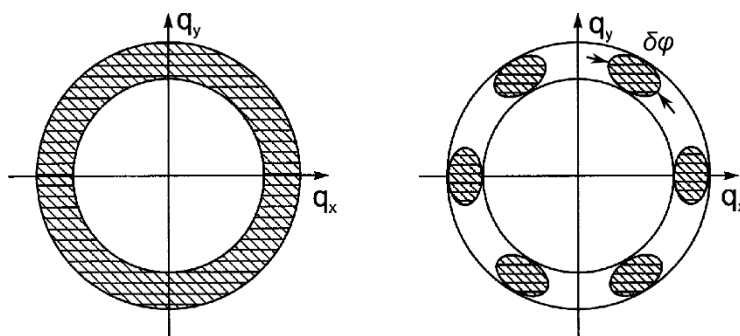


Рис. 2.32. Общий вид дифракционных картин с изотропным распределением интенсивности (слева) и с шестью дифракционными рефлексами одного порядка (справа) [88].

Величину разориентации каналов вдоль направления их роста можно охарактеризовать углом β . Геометрический смысл данной величины проиллюстрирован на рисунке 2.33. В первом случае под β понимается угол между направлением роста двух отдельно взятых пор, а во втором случае β – угол между прямыми сегментами одного или разных каналов. Усредняя величины углов разориентации по массиву каналов и толщине мембраны можно получить среднюю величину, характеризующую продольный порядок в пористой структуре анодного оксида алюминия. Альтернативным параметром при описании продольного порядка может служить длина прямолинейных участков пор или продольная корреляционная длина (L_z). Среднее значение L_z характеризует толщину пористой пленки, на протяжении которой отклонение между каналами анодного оксида алюминия и набором идеальных прямых цилиндров, расположенных перпендикулярно поверхности образца составляет величину меньшую, чем диаметр канала. Очевидно, что величина L_z является обратной по отношению к углу β : чем больше средняя разориентация каналов вдоль направления их роста, тем меньше средняя длина прямолинейных участков пор, и наоборот.

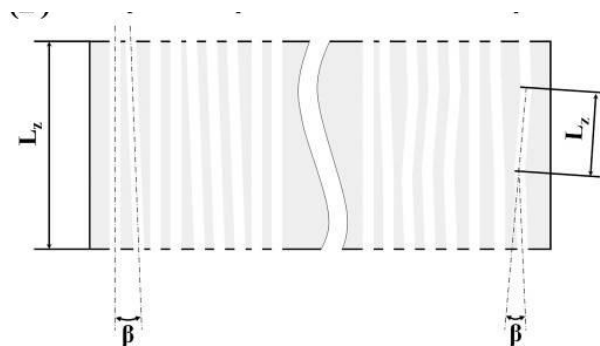


Рис. 2.33. Схематичное изображение структуры анодного оксида алюминия. Показаны угол разориентации пор в продольном направлении (β) и длина прямых участков (L_z) [103].

Оценка продольного порядка по данным растровой или просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2.34) возможна только на качественном уровне и в случае значительных различий между

исследуемыми объектами [89]. Одной из мер продольного порядка также может выступать количество ветвлений канала на единицу длины. Для пористых пленок анодного оксида алюминия, полученных в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В, оценки среднего количества ветвлений приводят к значению $\sim 1/40 \text{ мкм}^{-1}$ [60].

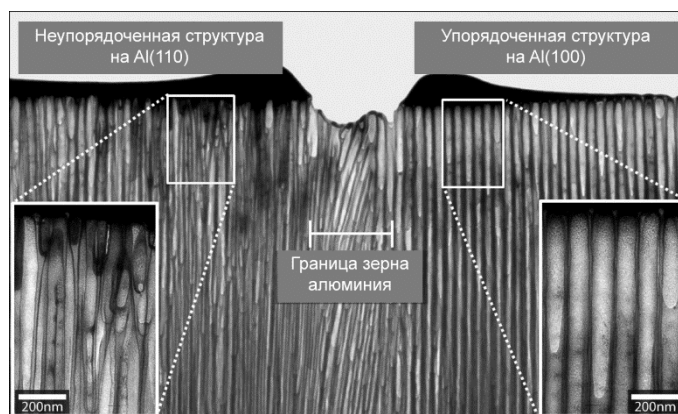


Рис. 2.34. Изображение скола пленки АОА на границе двух зерен подложки: Al(110) – слева и Al(100) – справа [89].

Уникальные возможности для количественной аттестации продольного порядка в структуре анодного оксида алюминия дают методы малоугловой дифракции рентгеновского излучения и нейтронов в геометрии на пропускание (см. раздел 2.5.4). Для этого в ходе эксперимента регистрируют серию дифракционных картин в процессе вращения образца на угол $\sim 5^\circ$ относительно нормального положения вокруг оси, перпендикулярной пучку. Анализируя зависимость интегральной интенсивности пиков, располагающихся в горизонтальном секторе позиционно-чувствительного детектора при повороте образца вокруг вертикальной оси, можно получить соответствующую кривую качания. Данная зависимость в случае анодного оксида алюминия имеет ярко выраженный максимум, отвечающий предпочтительному направлению роста пор по нормали к поверхности подложки. Ширина данного максимума показывает среднюю разориентацию каналов в продольном направлении.

2.5.2. Быстрое преобразование Фурье

Быстрое преобразование Фурье (Fast Fourier Transform – FFT) – это один из способов перевода изображений пористой структуры анодного оксида алюминия в линейную комбинацию периодических функций в обратном пространстве. Общий вид получаемых FFT изображений зависит от морфологии исходной структуры (рис. 2.35), при этом основные закономерности данной взаимосвязи аналогичны наблюдаемым в дифракционном эксперименте:

- одно широкое кольцо – близкие расстояния между порами, дальнедействующий позиционный и ориентационный порядок отсутствует;
- несколько узких колец – упорядоченные домены малого размера, которые разориентированы в плоскости образца;

- узкие кольца с шестью максимумами – упорядоченные домены достаточно большого размера, в структуре присутствует выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца.

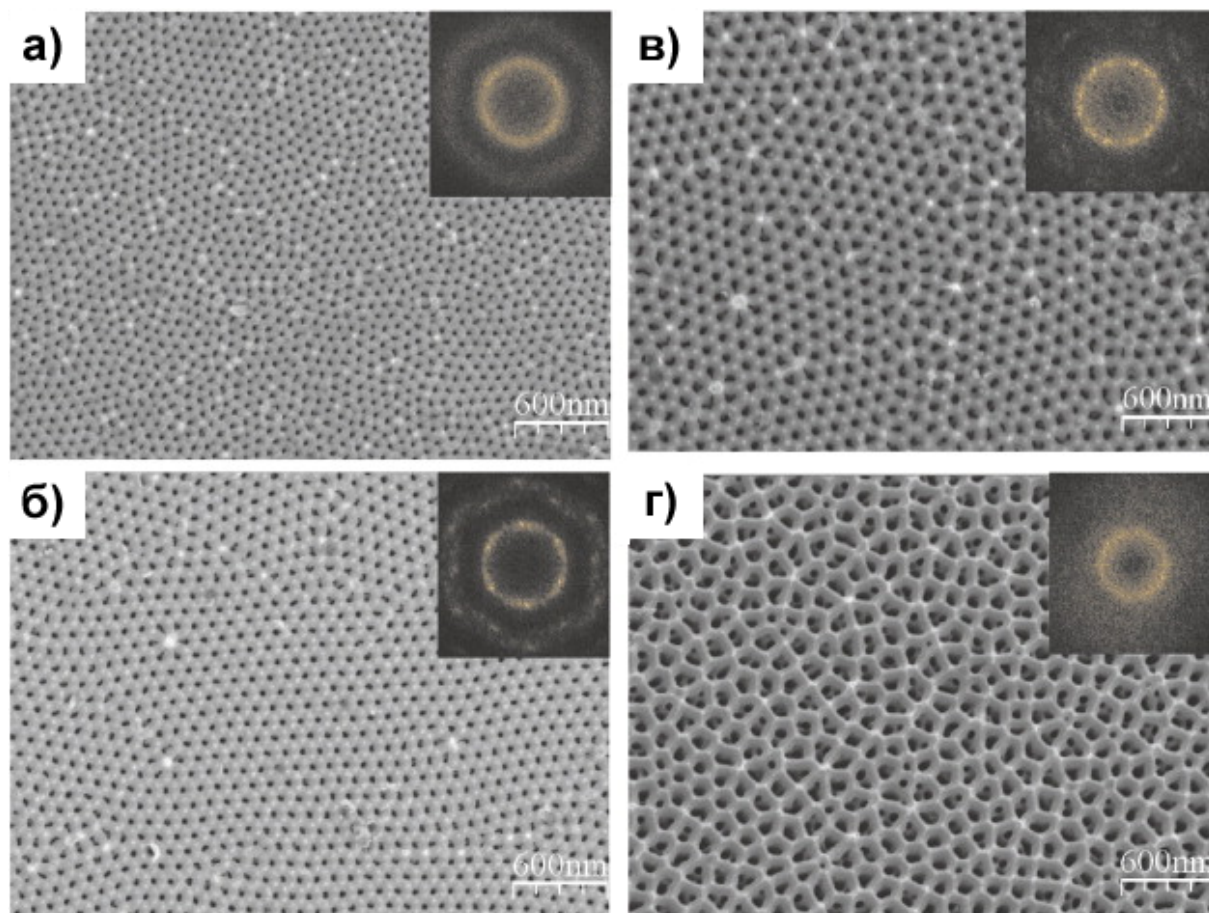


Рис. 2.35. Морфология пленок анодного оксида алюминия после двухстадийного анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при различных напряжениях: 30 В (а), 40 В (б), 50 В (в) и 60 В (г). На вставках приведены соответствующие FFT изображения [90].

Применение быстрого преобразования Фурье наиболее рационально в качестве экспрессного метода для качественного сравнения степени порядка в пористых структурах схожей морфологии, когда их визуальные отличия минимальны (рис. 2.36). Однако, количественная аттестация изображений на основе FFT подхода сопряжена с рядом трудностей. В работе польских ученых [90] было показано, что использование соотношения интенсивности первого пика на Фурье-изображении (H) к его ширине на полувысоте ($W_{1/2}$) в качестве меры позиционного порядка (R) не является корректным в большинстве случаев:

$$R = \frac{H}{W_{1/2}}. \quad (2.10)$$

Распределение интенсивностей на FFT-диаграмме сильно зависит от размера анализируемого изображения (S), количества объектов на нем (N) и пористости анодного

оксида алюминия (p). В работе [91] были получены поправочные коэффициенты в выражение (2.10), которое более строго можно записать как

$$R = \frac{(NS)^{\frac{3}{2}}}{p^2} \frac{H}{W_{1/2}}. \quad (2.11)$$

Необходимо отметить, что коэффициенты в выражении (2.11) получены на основании анализа эмпирических зависимостей H и $W_{1/2}$ от вышеуказанных параметров изображения и не имеют под собой строгого математического аппарата. Это ставит под сомнение корректность результатов, полученных с использованием выражения (2.11).

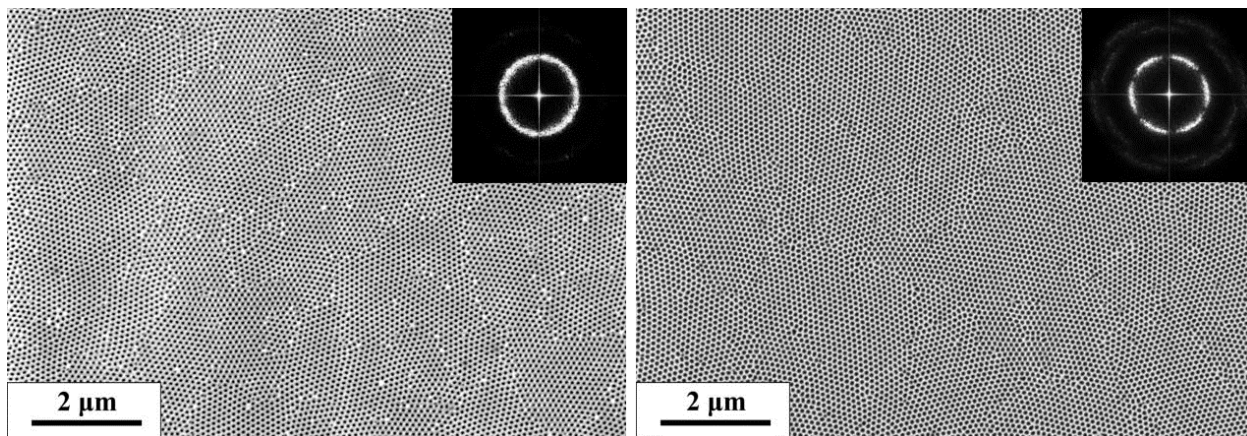


Рис. 2.36. Морфология верхней (слева) и нижней (справа) поверхности анодного оксида алюминия (0,3 М щавелевая кислота, $U = 40$ В) после второй стадии анодирования. Изображение с нижней поверхности получено после удаления барьерного слоя. На вставках приведены соответствующие FFT диаграммы [28].

2.5.3. Анализ положения каналов на микрофотографиях

В последние годы в качестве альтернативы преобразованию Фурье широкое распространение получили методы аттестации степени порядка в системе пор АОА, основанные на прямом анализе положения каналов на изображении с использованием различных моделей. На предварительном этапе работы с помощью различных программ (ImageJ [92] и др.) на исходном изображении пористой структуры определяют координаты центра масс каждой поры. Полученный таким образом массив пространственных координат служит входными данными для статистической обработки микрофотографий.

В одной из первых работ по данной тематике [93] авторами предложено использование метода триангуляции Делоне для представления массива каналов в виде набора треугольников с центрами в вершинах пор. Далее в автоматическом режиме происходил отбор равносторонних треугольников, которые соответствуют бездефектной гексагональной упаковке каналов. В качестве основного параметра порядка авторы предложили использовать соотношение площадей (α_T), которое может быть найдено следующим образом:

$$\alpha_T = \frac{S_{10_tri}}{S_a}. \quad (2.12)$$

Здесь S_{10_tri} – площадь, занимаемая равносторонними треугольниками (дисперсия длин сторон и углов в таких треугольниках составляет менее 10 %), S_a – общая площадь всех треугольников. Очевидно, что в случае малодефектных структур α_T стремится к единице, а в случае хаотичной упаковки каналов близко к нулю. Далее треугольники, имеющие хотя бы одну общую сторону, были сгруппированы в ансамбли, что позволило оценить размер доменов пористой структуры.

В работе [21] предложен алгоритм цветовой кодировки, который идеально подходит для визуализации границ доменов пористой структуры. Для каждой поры рассчитывается средняя ориентация ее ближайшего окружения относительно реперного направления (обычно горизонтального). Полученные значения переносятся на изображение в виде цветных точек в соответствии с заданной цветовой шкалой. Поры с окружением, отличным от гексагонального, окрашиваются в белый цвет. На итоговом изображении (см. рис. 2.25) хорошо разрешима доменная структура анодного оксида алюминия и различные типы дефектов. Необходимо отметить, что подобная визуализация границ доменов позволяет проводить качественную оценку их размера.

Альтернативным методом оценки качества получаемых оксидных пленок могут служить профили соответствующих функций радиального (Pair Distribution Function – PDF) и углового распределений (Angle Distribution Function – ADF). Данный подход был также предложен в работе [21] и позднее развит на количественном уровне в работах польских ученых [38, 94]. В частности, с его помощью было показано влияние напряжения анодирования и температуры электролита на морфологию анодного оксида алюминия (рис. 2.37). В данном случае по аналогии с дифракционными картинками меньшая ширина пиков соответствует лучшей упорядоченности пористой структуры, а острые и хорошо разрешенные пики дальних порядков на радиальном распределении указывают на наличие дальнего позиционного порядка в структуре. Также следует отметить, что построение функций радиального и углового распределения позволяет независимо друг от друга оценить позиционные и ориентационные корреляции в структуре анодного оксида алюминия.

В работе бразильских ученых [95] предложен расчет параметра локального порядка (Local Order Parameter – ψ), который в совокупности характеризует ориентационный и позиционный порядок пористых структур. Величина ψ может быть рассчитана для каждой i -й поры на основании координат центров масс ее соседей:

$$\psi_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \cos(6\theta_{ijk}). \quad (2.13)$$

Здесь θ_{ijk} – угол между 3 соседними порами, n_i – число соседей i -й поры. Отметим, что для малодефектной гексагональной упаковки каналов усредненное по ансамблю значение данного параметра ($\langle\psi\rangle$) близко к единице, а в случае стохастического расположения пор $\langle\psi\rangle \rightarrow 0$.

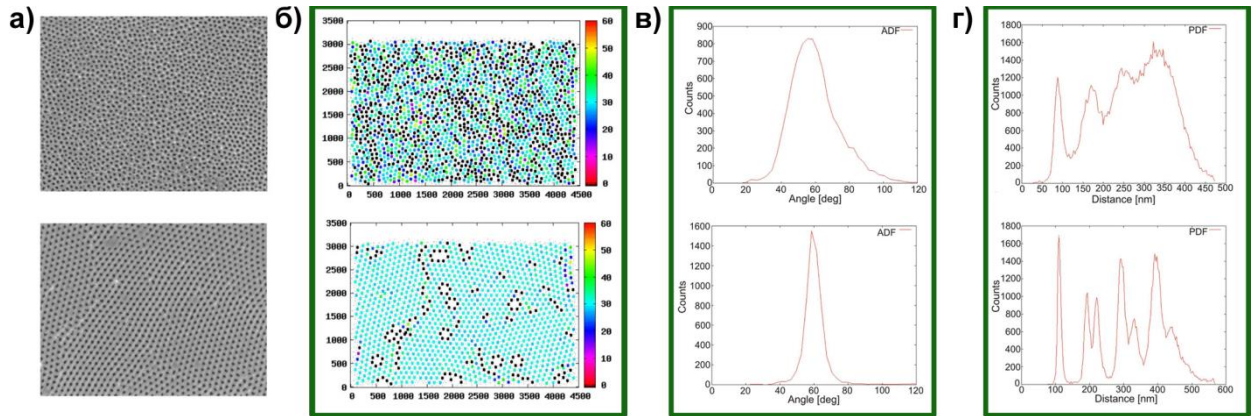


Рис. 2.37. (а) Морфология анодного оксида алюминия по данным растровой электронной микроскопии, (б) раскраска изображений по алгоритму цветовой кодировки и соответствующие функции углового (в) и радиального (г) распределения. Представлены данные для анодного оксида алюминия, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 30 В (верхний ряд) и 40 В (нижний ряд) [94].

2.5.4. Малоугловая рентгеновская дифракция

Как было показано в предыдущих разделах, наиболее широко для аттестации морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия используются методы растровой и просвечивающей электронной, а также атомно-силовой микроскопии. Кроме очевидных достоинств, к которым можно отнести доступность, высокое разрешение и экспрессность, данные методы обладают и достаточно серьезными недостатками:

- локальность и, следовательно, весьма ограниченная статистика получаемой информации;
- анализ только структуры поверхности оксидной пленки;
- невозможность количественной аттестации продольного порядка;
- необходимость разработки математических моделей для количественного описания пористой структуры;
- невозможность прецизионной аттестации дальнего порядка пористой структуры;
- невозможность исследования динамики процесса упорядочения (*in-situ*).

Всех вышеперечисленных недостатков лишены дифракционные методы, предоставляющие информацию о структуре, усредненную по большой площади образца.

В настоящее время наиболее перспективным представляется метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения на базе синхротронных источников, которые сочетают в себе высокую яркость, а также высокое пространственное разрешение и когерентность.

Особенности дифракции на упорядоченных системах с большим периодом

Наиболее распространенным методом анализа пространственно-упорядоченных объектов является рентгеновская дифракция. Условие возникновения дифракционных максимумов описывается законом Брегга-Вульфа:

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda. \quad (2.14)$$

Здесь n – порядок отражения, d_{hkl} – расстояние между дифракционными плоскостями с индексами Миллера (hkl), θ_{hkl} – дифракционный угол, λ – длина волны излучения [96]. Из приведенного соотношения следует, что применение рентгеновской дифракции для анализа структуры анодного оксида алюминия сопряжено с рядом особенностей. В частности, при характерной длине волны $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ и периоде структуры пористой пленки $\sim 100 \text{ нм}$ дифракционная картина наблюдается при углах $\theta \sim 5 \cdot 10^{-3}$ рад. Столь малые углы дифракции требуют применения специальных установок с когерентным коллимированным пучком и большим расстоянием от образца до детектора.

Дифракционные эксперименты в малых углах, как правило, проводят в геометрии на пропускание с использованием позиционно-чувствительного двухкоординатного детектора для регистрации дифракционных картин. Это дает возможность анализа позиционных, ориентационных и продольных корреляций в пористой структуре АОА в рамках одного эксперимента по всей толщине образца. При этом анализируемая площадь составляет величину $\sim 1 \text{ мм}^2$, что на порядки больше, чем при использовании микроскопических методов анализа. Необходимо подчеркнуть, что малоугловая дифракция является уникальным методом, позволяющим на количественном уровне исследовать продольный порядок в пористой структуре.

Изучение структуры анодного оксида алюминия методом малоугловой дифракции

Первые попытки изучения пористых оксидных пленок на поверхности алюминия с помощью малоугловой дифракции были предприняты в начале 2000-х годов [97, 98]. В работах исследованы образцы АОА, полученные в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. На дифракционной картине при нормальном падении пучка рентгеновского излучения на образец авторы наблюдали концентрические окружности, отвечающие максимумам нескольких дифракционных порядков (рис. 2.38а). Соотношение их радиусов указывает на формирование гексагональной упаковки каналов в плоскости пленки. По виду

представленной дифрактограммы можно предположить, что структура исследованной оксидной пленки состоит из большого числа доменов малого размера, хаотично ориентированных в латеральной плоскости. При повороте образца на 90° дифракционная решетка из двумерной превращается в одномерную, а исходные отражения в виде колец вырождаются в точки (рис. 2.38б).

Анализ положения первого дифракционного пика позволил оценить периодичность пористых структур, полученных при различных напряжениях. Авторы отмечают, что монотонный сдвиг максимума в сторону малых углов при увеличении напряжения анодирования свидетельствует об увеличении расстояния между порами. Рассчитанный коэффициент пропорциональности составил $2,1 \text{ В/нм}$ [97], что совпадает с литературными данными, полученными с помощью растровой электронной микроскопии (см. раздел 2.2.2). Кроме того, было отмечено, что заполнение пор металлом с помощью электрохимического осаждения приводит к уменьшению амплитуды дифракционных максимумов и увеличению интенсивности малоуглового вклада. Данное поведение свидетельствует, что заполнение матрицы происходит не равномерно в каждой поре, а случайным образом.

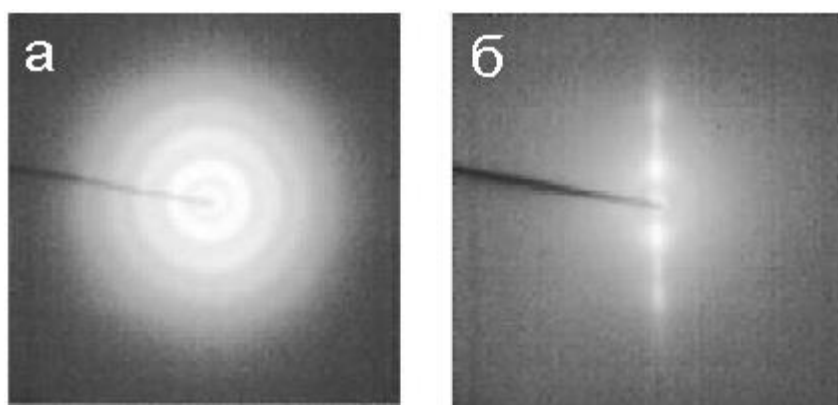


Рис. 2.38. Дифракционные картины для пористой пленки анодного оксида алюминия (0,3 М щавелевая кислота, $U = 40 \text{ В}$) при нормальном падении пучка рентгеновского излучения (а) и при повороте образца на 90° относительно исходного положения (б) [98].

В работе [40] авторы уделили большое внимание изучению кривых качания пористых пленок. Было показано, что при нормальном падении пучка рентгеновского излучения на образец на детекторе наблюдается сплошное кольцо с некоторыми модуляциями интенсивности. Однако даже при малом повороте образца относительно вертикальной оси на угол $\sim 10^\circ$ дифракционные картины вырождаются в набор точечных максимумов, которые перемещаются в плоскости детектора при дальнейшем вращении, сохраняя значение вектора рассеяния q . Авторы утверждают, что направление роста каналов вглубь пленки отклоняется от нормали к поверхности не более чем на 2° . При этом форм-фактор не вносит существенного вклада в наблюдаемые дифракционные

картины, что может быть связано с наличием значительной дисперсии распределения каналов по диаметру.

Следует отметить, что во всех вышеуказанных работах анализ полученных дифракционных картин ограничивается оценкой положения рефлексов и ширины кривых качания. Распределение интенсивности рассеяния в радиальном направлении обсуждается на качественном уровне в терминах «размытия» дифракционных картин. В тоже время ширина рефлексов на дифрактограммах содержит важную информацию об степени упорядоченности системы пор и потенциально может быть использована для количественной аттестации пористой структуры анодного оксида алюминия.

2.6. Влияние параметров подложки на структуру пористых пленок анодного оксида алюминия

Параметры металлического алюминия, используемого для получения пленок АОО на его поверхности, оказывают существенное влияние на морфологию, механические и оптические свойства последних. В частности, степень упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия коррелирует с чистотой, микроструктурой и кристаллографической ориентацией используемой подложки. Ниже подробно обсуждается влияние данных параметров на рост пористой оксидной пленки.

2.6.1. Чистота алюминия и морфология его поверхности

Самыми распространенными примесными атомами в составе алюминиевых сплавов являются кремний, железо, медь, магний, марганец и цинк [99]. Отличная химическая природа данных элементов обуславливает неравномерное окисление подложки в местах их скопления. Это приводит к хаотичному расположению каналов в плоскости пленки и увеличению количества точечных дефектов в пористой структуре. В то же время фундаментальные основы процесса анодирования остаются неизменными – расположение силовых линий перпендикулярно подложке приводит к росту вертикальных цилиндрических каналов со сходным диаметром и расстоянием между ними. Пористые мембраны, получаемые анодированием алюминия технической чистоты или сплавов на его основе, могут найти применение в некоторых промышленных процессах, когда жесткие требования к упорядочению каналов и их распределению по размерам отсутствуют, а себестоимость производства приоритетна.

Однако наличие примесных частиц большого размера в структуре алюминия технической чистоты может нарушать сплошность формируемой на его поверхности оксидной пленки (рис. 2.39). На приведенном изображении отчетливо видны дефекты

микронного размера, что на несколько порядков больше диаметра каналов [100]. Подобные неоднородности значительно ограничивают область практического применения анодного оксида алюминия, в частности, в газоразделении и жидкостной фильтрации, а также, являясь точками концентрации механических напряжений, могут привести к снижению прочностных характеристик оксидной пленки. Причина их возникновения, по-видимому, заключается в вымывании примесных атомов из структуры образца в процессе анодного окисления за счет их отличной химической природы по сравнению с АОА и более активного взаимодействия с используемым электролитом.

Влияние степени чистоты алюминиевой фольги на структуру пористых пленок анодного оксида алюминия было подробно изучено в многочисленных работах [42, 100-102]. На качественном уровне авторы приходят к схожему мнению, что анодирование алюминия технической чистоты (содержание основного компонента менее 99 %) приводит к формированию пористых структур с хаотичным расположением каналов в плоскости пленки (рис. 2.40а). Напротив, окисление высокочистого алюминия (содержание Al более 99,95 %) в тех же условиях позволяет получить оксидные пленки с гексагональной упаковкой каналов и существенно меньшим количеством дефектов (рис. 2.40б).

Необходимо отметить важность стадии подготовки поверхности алюминия на предварительном этапе синтеза. В случае анодного окисления металла с ярко выраженными продольными дефектами прокатки зарождение пор происходит преимущественно вдоль данных линий (рис. 2.41а), а форма каналов может отличаться от цилиндрической. При формировании анодного оксида алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В на поверхности металла с дефектами прокатки диаметр каналов варьируется от 25 нм до 60 нм, а расстояние между их центрами от 60 нм до 120 нм [100]. Следует отметить, что предварительная рекристаллизация алюминия и последующая полировка его поверхности положительно сказывается на морфологии формируемой оксидной пленки – дисперсия пор по размеру оказывается существенно ниже, а среднее расстояние между их центрами выравнивается (рис. 2.41б).

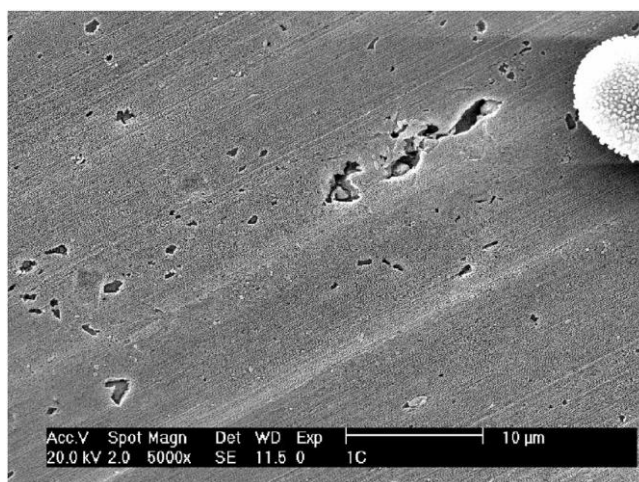


Рис. 2.39. Морфология оксидной пленки на поверхности алюминиевого сплава (Al 95%). Окисление в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В [100].

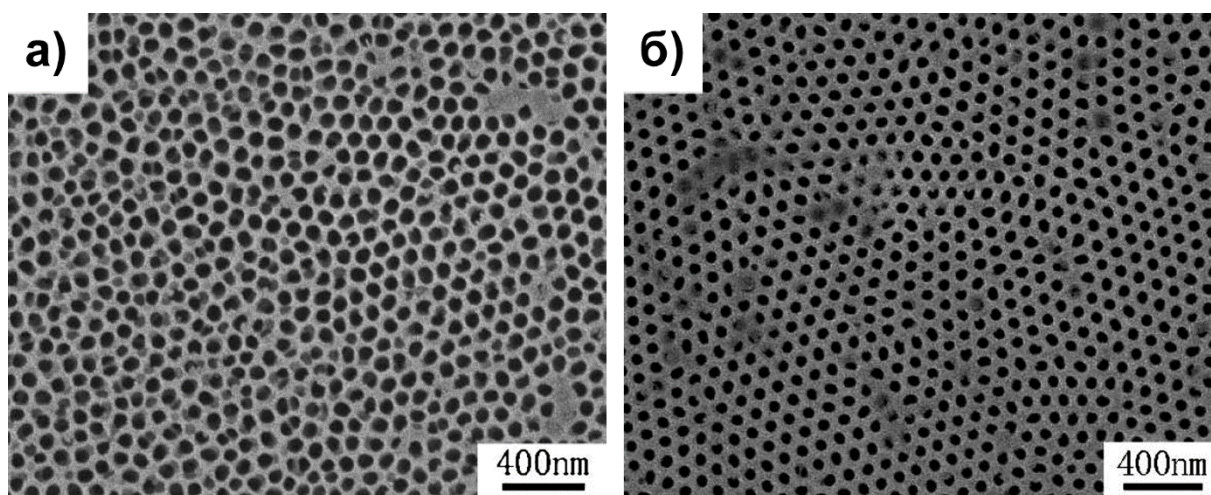


Рис. 2.40. Пористые пленки анодного оксида алюминия, полученные окислением металла различной чистоты в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В: Al 99,5 % (а) и Al 99,999 % (б) [101].

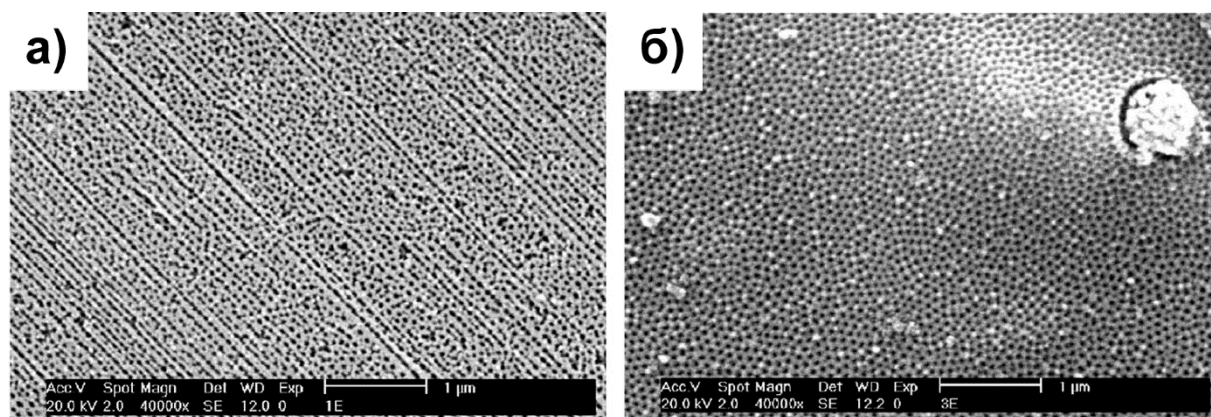


Рис. 2.41. Пористые оксидные пленки, полученные окислением алюминия (Al 99,5 %) в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. (а) Морфология оксидной пленки наследует продольные дефекты прокатки. (б) Пористая структура становится более однородной в случае анодирования металла после рекристаллизационного отжига в инертной атмосфере при температуре 600 °С в течение 1 часа и последующей полировки [100].

2.6.2. Микроструктура алюминия

Влияние микроструктуры и размера зерен металла на структуру и упорядоченность системы пор в анодном оксиде алюминия была изучена в работах [42, 103]. Авторы использовали взаимодополняющие методы растровой электронной микроскопии и малоугловой дифракции нейтронов (рис. 2.42). На дифракционной картине в случае оксидной пленки, полученной анодированием алюминия технической чистоты, наблюдается широкое кольцо с радиусом, соответствующим периоду пористой структуры (рис. 2.42а). При этом интенсивность рассеяния равномерно распределена вдоль кольца, и практически не видны отражения дальних порядков. Такая картина характерна для рассеяния на системе с ближним порядком и корреляционной длиной, составляющей несколько постоянных решеток.

В случае пористых пленок, полученных анодированием высокочистого алюминия (99,999 %) с малым размером зерен, на дифракционных картинах видны несколько узких колец интенсивности (рис. 2.42б). При этом малая ширина рефлексов в радиальном направлении говорит о малой дисперсии расстояний между соседними порами в исследуемом образце. Наличие дифракционных рефлексов дальних порядков можно связать с увеличением размера областей когерентного рассеяния, то есть с формированием доменов с гексагональной упаковкой каналов в плоскости образца. Однако отдельные домены разориентированы друг относительно друга, о чем свидетельствует вид дифракционной картины, характерный для дифрактограммы «порошка» [42, 103]. По мнению авторов это связано с микроструктурой исходного металла: большое количество мелких зерен (по сравнению с размером облучаемой области) приводит к нарушению ориентационного порядка на их границах.

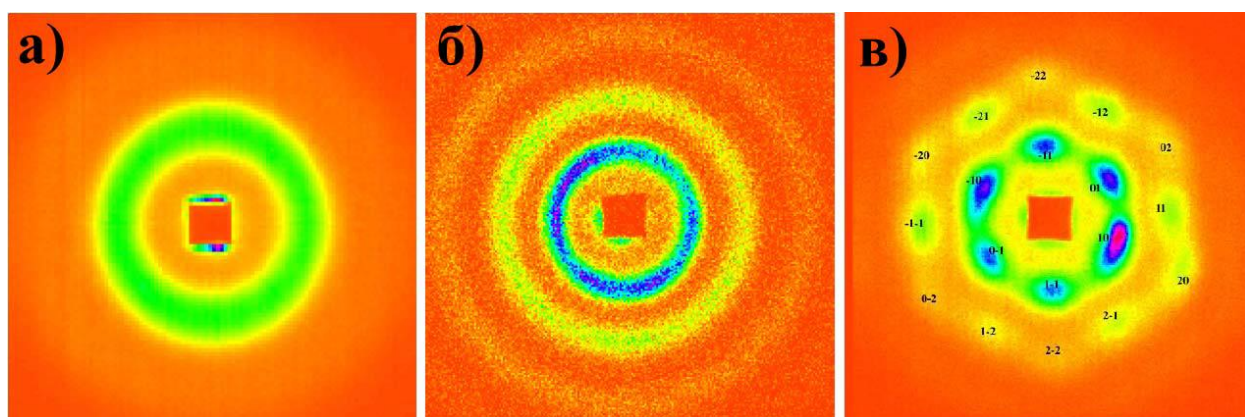


Рис. 2.42. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов для пленок анодного оксида алюминия, полученных с использованием алюминия технической чистоты (а), высокочистого алюминия с мелкозернистой структурой (б) и высокочистого алюминия с большим размером кристаллитов (в). Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В [42].

Только использование высокочистого алюминия с большим размером кристаллитов позволяет получить пористые пленки высокого качества и, как следствие, приводит к точечной дифракции с большим числом порядков отражения (рис. 2.42в). Несмотря на то, что сечение пучка в позиции образца составляет ~ 5 мм, наблюдаются дифракционные максимумы, а не кольца интенсивности. Это свидетельствует о существовании в изучаемом образце АОА выделенного направления, вдоль которого происходит преимущественная ориентация рядов пор.

Похожие исследования были проведены в работе [102], авторы которой изучали влияние рекристаллизационного отжига на упорядоченность системы пор в анодном оксиде алюминия. Было отмечено, что отжиг алюминия различной чистоты (от 99,5 % до 99,999 %) при температуре 500 °С в течение 3 суток приводит к значительному росту

размера кристаллитов подложки, а также к увеличению доли зерен, ориентированных сингулярной гранью (100) параллельно поверхности алюминиевой фольги (табл. 2.4). Авторы отмечают, что примесные атомы могут препятствовать текстурированию поверхности алюминия в направлении (100) в процессе рекристаллизационного отжига. При этом размер доменов пористой структуры АОА хорошо коррелирует с долей зерен металла, имеющих ориентацию (100).

Таблица 2.4. Корреляция между микроструктурой подложки и морфологией пористой пленки, сформированной на ее поверхности анодным окислением в 0,7 М серной кислоте при напряжении 25 В [102].

Материал	Предобработка	Размер зерен, мкм	Доля зерен (100), %	Размер доменов, мкм
Алюминий 99,5 %	Прокатка	7	5,6	менее 0,2
	Отжиг 500 °С, 3 суток	100	16,9	около 0,5
Алюминий 99,95 %	Прокатка	70	3,4	менее 0,2
	Отжиг 500 °С, 3 суток	500	46,1	более 1
Алюминий 99,999 %	Прокатка	70	44,1	более 1
	Отжиг 500 °С, 3 суток	400	53,8	более 1

В работе [104] впервые предложено совместное использование методов дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction – EBSD) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) для нахождения корреляций между кристаллографической ориентацией алюминия и степенью упорядоченности массива пор на его поверхности. Для этого с поверхности алюминия селективно удаляли оксидную пленку и далее в одном эксперименте в камере микроскопа изучали морфологию поверхности алюминия, которая является точной репликой нижней части пористой оксидной пленки, и получали дифракционные картины, несущие информацию о кристаллографической ориентации Al подложки. Авторами установлено, что границы зерен металла вносят вклад в морфологию поверхности только при малых толщинах оксидной пленки. Длительное анодирование (более 2 часов) приводит к исчезновению разупорядоченности пористой структуры на границе соседних зерен с различной кристаллографической ориентацией (рис. 2.43).

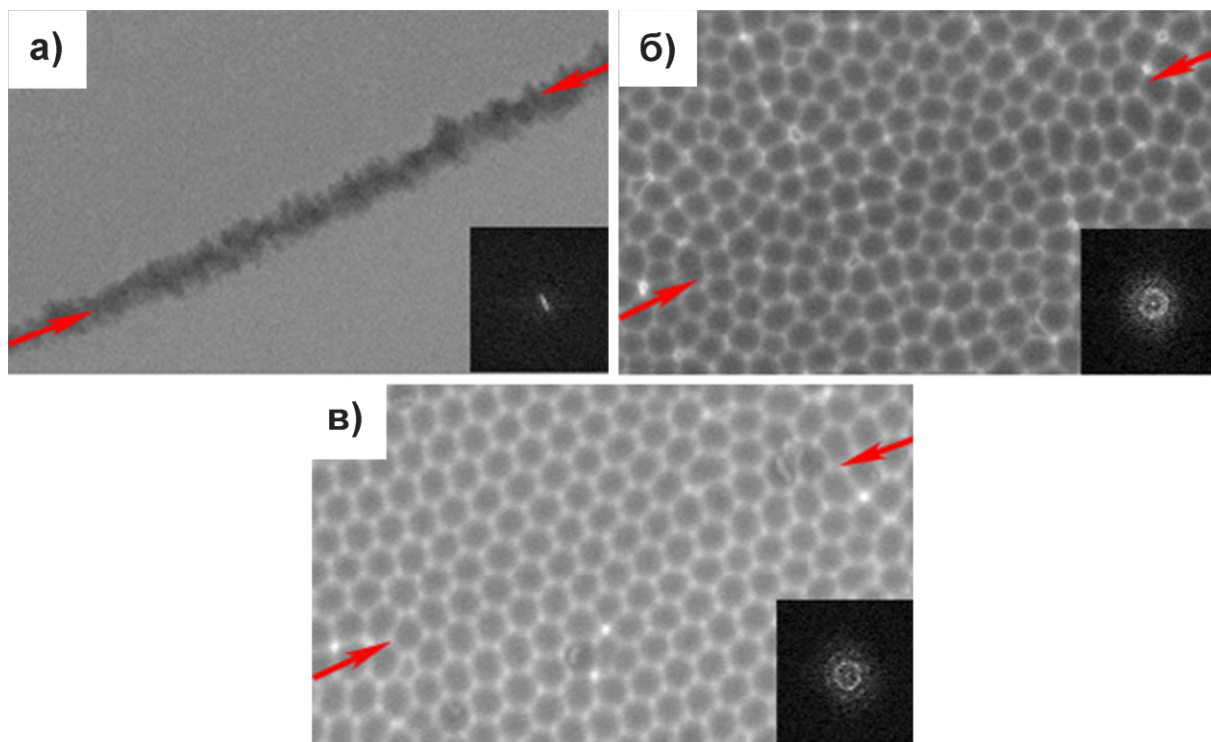


Рис. 2.43. Морфология алюминия на границе зерен после удаления оксидной пленки в зависимости от времени анодирования: (а) 0 минут, (б) 5 минут, (в) 125 минут. Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Стрелками указано положение границы между двумя зернами металла по данным дифракции обратно рассеянных электронов [104].

2.6.3. Кристаллографическая ориентация алюминия

Первые работы, посвященные анализу степени упорядоченности пористых оксидных пленок в зависимости от кристаллографической ориентации алюминия, появились в 2000 году [105]. Сопоставляя морфологию поверхности алюминия после селективного удаления пористой пленки в точке контакта трех зерен подложки, авторы не обнаружили существенных различий в упорядоченности системы пор на соседних кристаллитах металла.

Позднее, в 2011 году, группа немецких ученых в рамках развития своей идеи о взаимосвязи размера доменов в структуре анодного оксида алюминия с долей зерен металла, имеющих ориентацию (100) (см. раздел 2.6.2 и работу [102]), провела исследование морфологии оксидных пленок, выращенных на монокристаллах алюминия с сингулярными гранями (100), (110) и (111) [106]. На полученных изображениях (рис. 2.44) цветами отмечены различные типы дефектов: высокоугловые и малоугловые границы, а также дислокации и точечные дефекты. В таблице 2.5 приведены доли поверхности образца, занятые различными дефектами. Анализируя приведенные значения, можно сделать вывод, что доля упорядоченных областей максимальна для Al(100) и минимальна для Al(110), Al(111) занимает промежуточное положение. Монокристалл с сингулярной

гранью (110) содержит наибольшее количество высокоугловых границ, тогда как малоугловые границы характерны для Al(111).

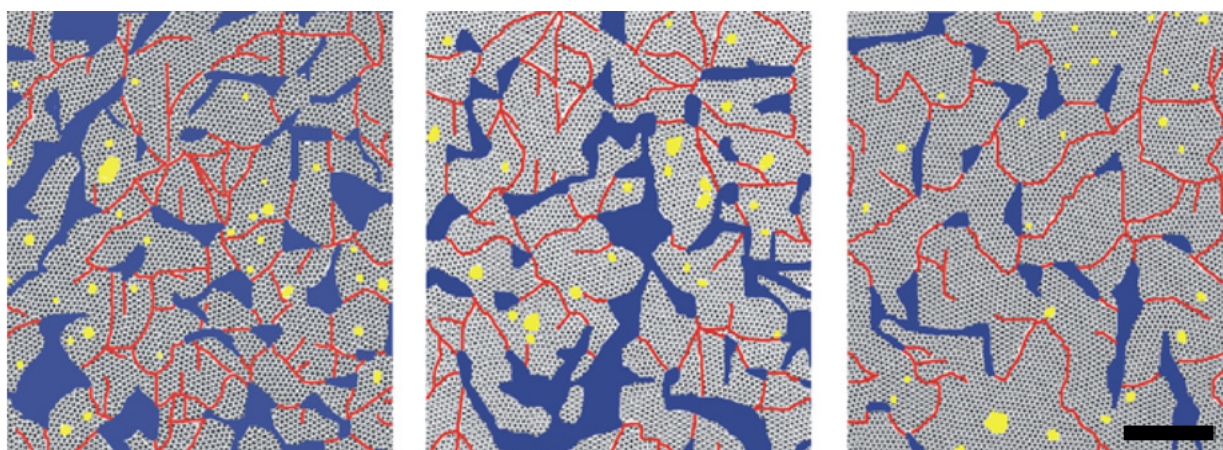


Рис. 2.44. Морфология пленок анодного оксида алюминия, сформированных на монокристаллах с сингулярными гранями (слева направо): (100), (110) и (111). Цветами показаны участки пористой структуры, содержащие различные типы дефектов упаковки каналов: *синий* – высокоугловые границы, *красный* – малоугловые границы, *желтый* – дислокации и точечные дефекты. Размер метки – 1 микрон. Анодирование проводили в 0,7 М серной кислоте при напряжении 25 В [106].

Для объяснения наблюдаемых закономерностей авторами предложена модель, в рамках которой полусферическая форма основания канала аппроксимирована набором высокосимметричных кристаллографических плоскостей в соответствии с наблюдаемой геометрией границы металл/оксид (в частности, угол α должен лежать в интервале от 40 до 60 градусов) и взаимным расположением вышеупомянутых плоскостей в элементарной ячейке алюминия (рис. 2.45). Выполнение данных условий в случае монокристалла Al(100) приводит к четырехгранной форме углубления, боковые стороны которого образованы плоскостями {111}, ориентированными под углом $54,7^\circ$ к поверхности. В случае Al(111) наиболее вероятна трехгранная форма углубления, образованного аналогичным образом ориентированными плоскостями {100}. В случае же Al(110) формирование устойчивой сетки углублений для минимизации поверхностной энергии не представляется возможным, что приводит к большому количеству дефектов в структуре АОА (см. рисунок 2.44 и таблицу 2.5).

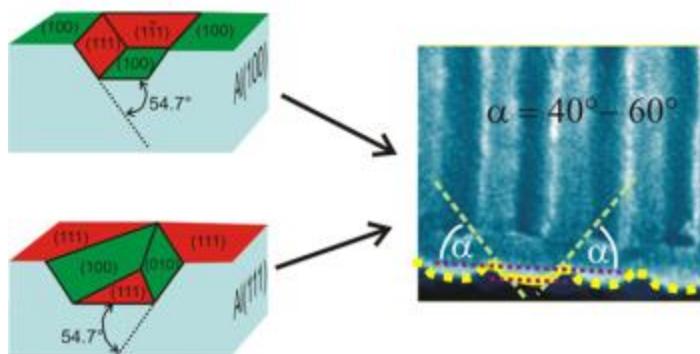


Рис. 2.45. Схематичное изображение энергетически выгодных конфигураций ямок травления на поверхности сингулярных граней алюминия. Рассмотрены случаи, когда ямки травления имеют геометрию границы металл/оксид (см. РЭМ изображение справа) [106].

Таблица 2.5. Результаты анализа поверхности пленок анодного оксида алюминия (рис. 2.44), полученных на поверхности монокристаллов с различной кристаллографической ориентацией: (100), (110) и (111). Ошибка определения ~ 2 %. Анодирование проводили в 0,7 М серной кислоте при напряжении 25 В [106].

Ориентация монокристалла	(100)	(110)	(111)
Доля упорядоченных областей, %	85,6	69,3	73,9
Доля неупорядоченных областей, %	14,4	30,7	26,1
Высокоугловые границы, %	7,8	23,9	17,8
Малоугловые границы, %	5,8	5,9	7,1
Дислокации и точечные дефекты, %	0,8	0,9	1,2
Плотность дислокаций, 1/см ²	$1,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$	$1,9 \times 10^8$

Далее авторы использовали аппарат теории цепей периодической связи (Periodic Bond Chain – PBC-theory), предложенной в 1955 году Хартманом и Пердоком [107]. Она позволяет предсказать реакционную способность граней различной ориентации в кристалле. В соответствии с ней шероховатость поверхности кристалла, а следовательно, и устойчивость к травлению при внешнем воздействии определяется количеством непараллельных цепей периодической связи, лежащих в данной кристаллографической плоскости. Для алюминия, кристаллизующегося в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке с параметром $a = 4,050 \text{ \AA}$, грани (100) содержат две цепи периодической связи, грани (110) – одну, а грани (111) являются наиболее устойчивыми, так как содержат три цепи периодической связи. Таким образом, скорости растворения (травления) различных сингулярных граней алюминия будут соотноситься как $\text{Al}(110) > \text{Al}(100) > \text{Al}(111)$. Аналогичную взаимосвязь можно предположить и для поверхностной энергии (γ_{Al}) монокристаллов алюминия: $\gamma_{\text{Al}}^{(111)} < \gamma_{\text{Al}}^{(100)} < \gamma_{\text{Al}}^{(110)}$.

Авторы работы [106] также исследовали шероховатость поверхности различных монокристаллов после механической полировки. По полученным данным плотность царапин (δ_{sc}) возрастает в следующей последовательности: $\delta_{\text{sc}}(111) < \delta_{\text{sc}}(100) < \delta_{\text{sc}}(110)$. Полностью аналогичные результаты были позднее получены в работе [108] при анализе шероховатости поверхности (R_z) монокристаллов Al после химического травления в 1 М NaOH в течение 40 минут: $R_z(111) = 0,22 \text{ мкм}$, $R_z(100) = 0,39 \text{ мкм}$, $R_z(110) = 0,49 \text{ мкм}$. Данные закономерности хорошо объяснимы с позиции вышеупомянутой теории цепей периодической связи.

Сопоставляя полученное соотношение для поверхностных энергий с формой ямок травления (рис. 2.45) авторы делают вывод, что γ_{Al} уменьшается при формировании углублений на грани (100) и увеличивается в случае грани (111). Таким образом, движущая сила процесса упорядочения, основанная на минимизации поверхностной энергии, будет действовать активнее в случае Al(100) по сравнению с Al(111). Это объясняет наблюдаемое соотношение поверхностной доли дефектов в пористой структуре анодного оксида алюминия.

Дальнейшее развитие данного направления связано с серией работ китайских исследователей, которые анализировали общий вид функций радиального распределения (см. раздел 2.5.3) для пористых оксидных пленок, сформированных на различных зернах поликристаллической алюминиевой фольги [89]. В работе проанализирована упорядоченность более 100 участков с различной кристаллографической ориентацией зерен алюминиевой подложки (рис. 2.46). Обобщение полученных результатов позволяет сделать вывод о максимальной степени порядка в случае пористых структур, сформированных на зернах с ориентацией (100). Напротив, в случае Al(110) система пор наименее упорядочена. Зерна с ориентацией близкой к (111) занимают промежуточное положение, однако в данном случае статистическая достоверность результатов не высока. Анализируя структуру пор вдоль направления их роста (см. рис. 2.34) авторы отмечают, что формирование анодного оксида алюминия на грани (110) сопровождается частыми перестроениями системы пор, вследствие чего на изображении в большом количестве присутствуют разветвленные и тупиковые каналы. Напротив, в случае Al(100) поры прямые, без самопересечений и растут строго перпендикулярно подложке.

В попытках объяснить наблюдаемые явления авторы измерили твердость анодного оксида алюминия, которая составила 1300 ± 100 МПа и 800 ± 100 МПа в случае анодирования Al(100) и Al(110), соответственно. Подобное существенное различие помогает интерпретировать найденные закономерности в рамках модели механических напряжений [109]. При этом для металлического алюминия анизотропия механических свойств не характерна, что позволяет предположить различие физико-химических свойств анодного оксида алюминия, сформированного на Al подложках с различной кристаллографической ориентацией, в качестве движущей силы наблюдаемых явлений.

Позднее упомянутые различия были найдены с помощью рентгеноспектрального микроанализа: содержание атомов кислорода в анодном оксиде алюминия для Al(100) оказывается на 3 % больше, чем в случае Al(110) [110]. В данной работе также проведено теоретическое моделирование процесса формирования анодного оксида алюминия. Проведенные вычисления показывают, что на стабильность роста пористой пленки

существенным образом влияет параметр β' , который есть соотношение скоростей реакций ионизации алюминия и его окисления кислородсодержащими анионами (уравнения (2.15) и (2.16), соответственно):



Таким образом, при больших значениях параметра β' , соответствующих по результатам моделирования формированию упорядоченной пористой структуры, преимущественно протекает прямая эжекция катионов Al^{3+} из структуры в раствор электролита без формирования фазы Al_2O_3 . Это приводит к увеличению доли атомов кислорода в анодном оксиде алюминия, что и было подтверждено экспериментально.

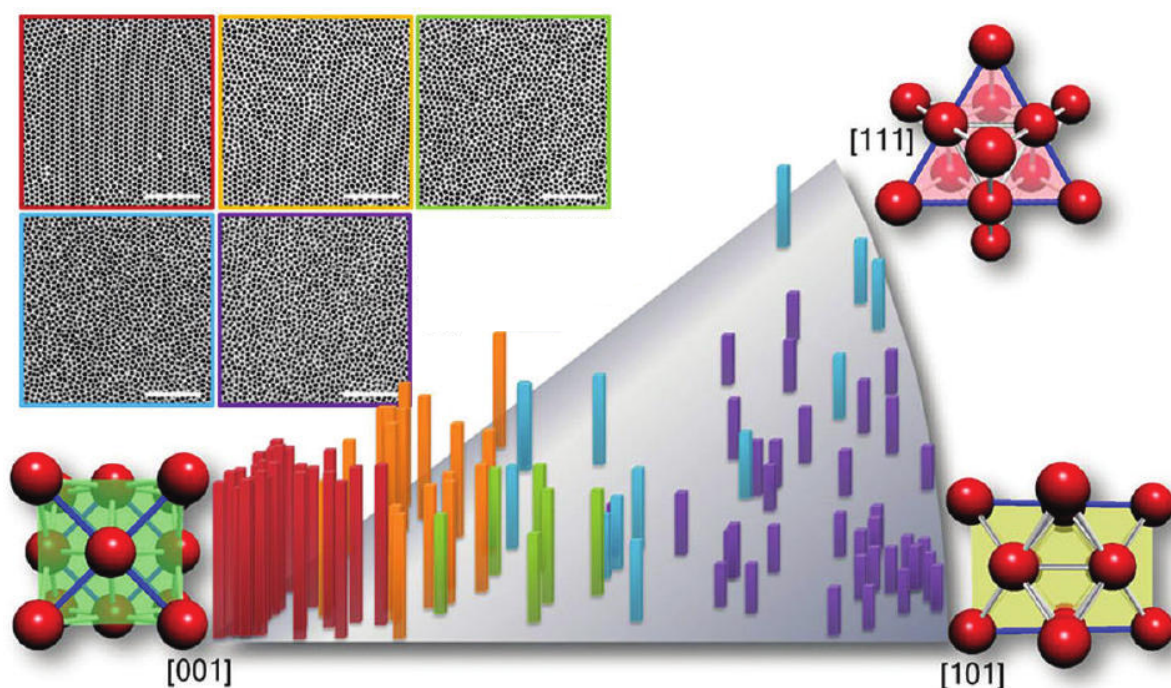


Рис. 2.46. Относительная интенсивность пика функции радиального распределения (в %) в зависимости от кристаллографической ориентации зерен алюминиевой подложки: *красный* – 81-100 %, *оранжевый* – 61-80 %, *зеленый* – 41-60 %, *голубой* – 21-40 %, *фиолетовый* – менее 20 %. На вставках в верхней части рисунка приведены характерные РЭМ изображения для каждого случая. Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре электролита 17 °С [89].

В работе [111] той же группой авторов проведен сравнительный анализ степени упорядоченности пористой структуры для $Al(100)$ и $Al(110)$ в различных условиях эксперимента. Полученные результаты согласуются с выводами более ранних работ [89, 110] – упорядоченность системы пор выше в случае ориентации алюминиевой подложки, близкой к (100). В ряде условий эксперимента, например, в 0,9 М щавелевой кислоте в интервале напряжений от 40 до 50 В и при температуре 20 °С, авторам удалось получить соизмеримо упорядоченные пористые структуры на сингулярной грани (110). Однако для

Al(100) интервал условий эксперимента, приводящий к формированию гексагональной упаковки каналов в плоскости пленки, оказывается несколько шире и включает напряжения анодирования от 30 В до 60 В.

В случае анодирования алюминия в 0,5 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре 5 °С соизмеримая упорядоченность для Al(100) и Al(110) наблюдается при малых временах эксперимента ~6 часов (рис. 2.47). Далее в случае грани (110) гексагональный порядок нарушается, тогда как для Al(100) параметр порядка увеличивается со временем. Однако после 26 часов анодирования гексагональная упаковка каналов нарушается вне зависимости от ориентации Al подложки. К сожалению, объяснения вновь полученных результатов в рамках ранее предложенной модели в работе не приведено.

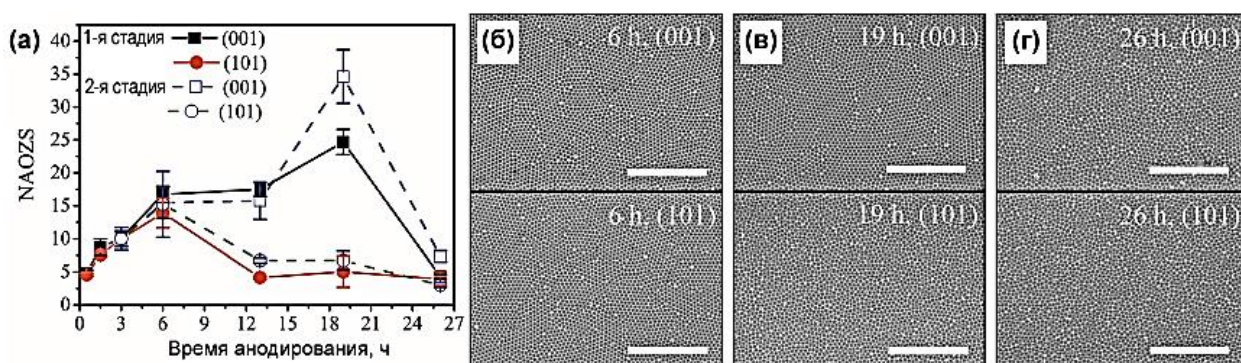


Рис. 2.47. Зависимость среднего размера упорядоченных областей (параметр NAOZS) от продолжительности анодирования (а) и РЭМ изображения нижней поверхности пористой структуры на различных стадиях эксперимента: 6 часов (б), 19 часов (в) и 26 часов (г). Анодирование проводили в 0,5 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре 5 °С. Размер метки – 2 микрона [111].

2.7. Постановка задачи исследования

Проведенный обзор литературы показывает, что все известные режимы анодирования, приводящие к формированию АОА с высокоупорядоченной структурой, найдены эмпирическим путем. Наиболее известные из них и часто применяющиеся заключаются в анодировании алюминия в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В, а также в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и в диапазоне 120-150 В. При этом на морфологию получаемых пористых структур и степень их дефектности одновременно оказывают влияние большое число экспериментальных факторов, что затрудняет корректный выбор модели процесса упорядочения. Недавно обнаружено, что немаловажную роль в процессе формирования оксидных пленок играет кристаллографическая ориентация алюминиевой подложки. При этом мнения авторов различных работ по данной тематике расходятся в вопросе о том, какая сингулярная грань

металла является предпочтительной для формирования АОА с наивысшей степенью упорядочения структуры.

Количественная аттестация степени порядка на этапе оптимизации условий синтеза анодного оксида алюминия является критически важной задачей для верной интерпретации наблюдаемых закономерностей. В последние годы начали появляться работы, в которых подобный анализ проводится путем статистической обработки изображений растровой электронной микроскопии с использованием различных математических алгоритмов. Ранее сравнение структуры оксидных пленок, полученных в различных условиях синтеза, проводили в основном на качественном уровне. Параллельно развивается подход, связанный с применением малоугловой рентгеновской дифракции для анализа структуры АОА. Дифракционные методики обладают рядом преимуществ по сравнению с рутинным микроскопическим анализом, однако пока не получили широкого распространения из-за сложного инструментального оформления.

Таким образом, при выполнении настоящей работы основное внимание было уделено решению следующих задач:

1. Исследование электрохимических аспектов 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 пленок анодного оксида алюминия.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные реактивы и материалы

В качестве исходного материала для формирования пористых оксидных пленок в работе использовали высокочистый металлический алюминий в различных формах:

- поликристаллические фольги толщиной 0,5 мм, производитель Goodfellow (содержание Al не менее 99,999 %);
- ориентированные монокристаллы Al(100), Al(110) и Al(111) в виде дисков диаметром ~ 15 мм и толщиной 2 мм, производитель Mescrel (содержание Al не менее 99,9999 %).

Для приготовления растворов электролитов и прочих водных растворов использовали следующие химические вещества:

- ортофосфорная кислота (H_3PO_4) – ос.ч., 87 % водный раствор, $\rho = 1,71$ г/мл (ТУ 2612-014-00203677-97);
- хромовый ангидрид (CrO_3) – ч.д.а. (ГОСТ 3776-78);
- щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) – х.ч. (ГОСТ 22180-76);
- серная кислота (H_2SO_4) – ос.ч., 95 % водный раствор, $\rho = 1,83$ г/мл (ГОСТ 14262-78);
- соляная кислота (HCl) – х.ч., 36 % водный раствор, $\rho = 1,71$ г/мл (ГОСТ 3118-77);
- азотная кислота (HNO_3) – х.ч., 65 % водный раствор, $\rho = 1,40$ г/мл (ГОСТ 4461-77);
- уксусная кислота (CH_3COOH) – х.ч., ледяная (ГОСТ 61-75);
- хлорид меди II ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) – ч. (ГОСТ 4167-74);
- метиловый спирт (CH_3OH) – ч. (Labscan);
- бром (Br_2) – ч. (Sigma Aldrich).

Все водные растворы готовили на основе деионизированной воды (удельное сопротивление не менее 18 МОм·см), полученной с помощью установки Millipore MilliQ.

В качестве вспомогательных веществ и материалов были использованы ацетон (ос.ч.) и термопластичная смола Crystalbond (Ted Pella, Inc.),

3.2. Формирование пористых пленок анодного оксида алюминия

Формирование пористых пленок оксида алюминия проводили путем анодирования металлического алюминия с использованием различных экспериментальных методик. В последующих разделах подробно описаны основные стадии процесса синтеза начиная от предварительной подготовки Al подложек (отжиг и полировка) и заканчивая отделением оксидных пленок от алюминия для их дальнейшего исследования.

3.2.1. Подготовка алюминия

На предварительном этапе перед проведением анодного окисления поликристаллические алюминиевые фольги подвергали рекристаллизационному отжигу. Это стадия необходима для увеличения размера зерна алюминиевой подложки и снятия микронапряжений в структуре металла, что, согласно проведенному обзору литературы (см. разделы 2.6.1 и 2.6.2), положительно сказывается на упорядоченности пористой структуры. Образцы отжигали на воздухе в муфельной печи Nabertherm L5/12 в две стадии: при температуре 150 °C в течение 12 часов и далее при температуре 500 °C в течение 24 часов. Скорость нагрева на обеих стадиях составляла 5 °C в минуту.

После рекристаллизационного отжига проводили механическую полировку алюминиевой фольги для уменьшения ее шероховатости и удаления с поверхности химических и механических загрязнений. Для этого образцы монтировали на специальные шайбы с помощью термопластичной смолы, которые далее закрепляли в шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-11. На первом этапе поверхность Al пластин выравнивали с помощью наждачной бумаги на основе карбида кремния с различной зернистостью (400, 800, 1500, 2500 и 4000 единиц). Затем пластины полировали до зеркального блеска с использованием алмазной суспензии Struers DiaDuo-2 с размером зерна абразива 3 микрона.

Финальную полировку образцов проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве анода выступала пластина, подвергаемая полировке, а катодом служила алюминиевая пластина значительно превосходящая анод по площади. Расстояние между электродами составляло ~ 1 см. Полировку проводили в растворе, содержащем 185 г/л хромового ангидрида и 1480 г/л ортофосфорной кислоты. Смесь нагревали до температуры 80 °C на магнитной мешалке и интенсивно перемешивали. Процесс проводили в гальваностатических условиях с использованием источника постоянного тока Agilent N8740A в импульсном режиме: время импульса составляло 3 секунды, время

релаксации – 40 секунд. Начальная плотность тока каждого импульса составляла $\sim 650 \text{ мА/см}^2$, при этом напряжение между электродами ограничивали величиной 20 В. Продолжительность полировки ограничивали 40 циклами. После завершения процесса алюминиевую пластину промывали водой и высушивали под струей инертного газа.

Необходимо отметить, что описанная процедура пробоподготовки относится только к поликристаллическим фольгам. В случае монокристаллов Mescrel отжиг и дополнительную подготовку поверхности не осуществляли, так как данные образцы были отполированы производителем.

3.2.2. Анодирование в «мягких» условиях

Анодное окисление алюминия в «мягких» условиях проводили по двухстадийной методике (рис. 3.1), суть которой подробно описана в разделе 2.4.1. В качестве электролита использовали 0,3 М серную кислоту при напряжении анодирования 25 В и 0,3 М щавелевую кислоту при напряжениях 20, 30, 40, 50 и 60 В.

Для проведения эксперимента образец закрепляли в качестве анода в двухэлектродной электрохимической ячейке.

Площадь образца, подвергаемая анодированию, была ограничена витоновым кольцом с внутренним диаметром 12 мм. Катодом, удаленным от анода на расстояние $\sim 10 \text{ см}$, выступала платиновая проволока, свернутая в виде кольца. Для проведения анодирования электрохимическую ячейку с предварительно охлажденным электролитом помещали в холодильный шкаф, температура в котором поддерживалась на уровне 1-4 °С. Электролит в ячейке интенсивно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в течение всего процесса синтеза.

Постоянное напряжение между электродами задавали с использованием источника постоянного тока Agilent N5751A. Продолжительность эксперимента определяли путем *in-situ* подсчета величины электрического заряда, прошедшего в процессе анодирования.

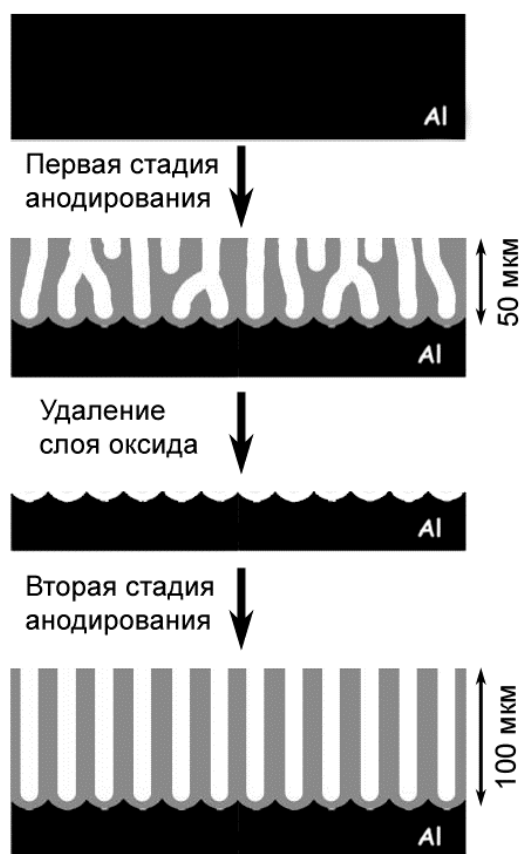


Рис. 3.1. Схема анодного окисления алюминия в «мягких» условиях по двухстадийной методике. Показана толщина оксидного слоя на каждой стадии.

Для этого с помощью цифрового мультиметра Agilent Truevolt 34461A регистрировали зависимости тока от времени. Толщина оксидного слоя, формируемого на первой стадии, составляла ~ 50 мкм (ограничение по заряду 105 Кл). Далее полученную пористую пленку селективно растворяли в смеси, содержащей 0,2 М CrO_3 и 0,6 М H_3PO_4 , при температуре 70 °С. Повторное анодирование проводили в тех же условиях, но с ограничением по заряду 210 Кл, что в условиях эксперимента соответствует толщине пористого оксидного слоя ~ 100 мкм. Полученные в результате синтеза образцы промывали деионизированной водой и высушивали под струей инертного газа.

3.2.3. Анодирование в «жестких» условиях

Анодное окисление алюминия в «жестких» условиях проводили в одну стадию (рис. 3.2) в электрохимической ячейке сходной геометрии. В качестве электролита использовали 0,3 М щавелевую кислоту. В данных условиях была получена серия образцов при напряжениях 80, 100, 120, 130 и 140 В.

Для лучшего теплоотвода от поверхности образца (анодирование в «жестких» условиях протекает при достаточно больших плотностях тока) электролит, охлаждаемый в термостате Huber-K12-CC1 до температуры 1 °С, прокачивали через электрохимическую ячейку с помощью перистальтического насоса Heidolph PD5006 со скоростью ~ 1 литр в минуту. Подобное устройство системы охлаждения кроме увеличенного теплоотвода дает преимущество воспроизводимости условий синтеза за счет более стабильного поддержания температуры электролита и поверхности образца.

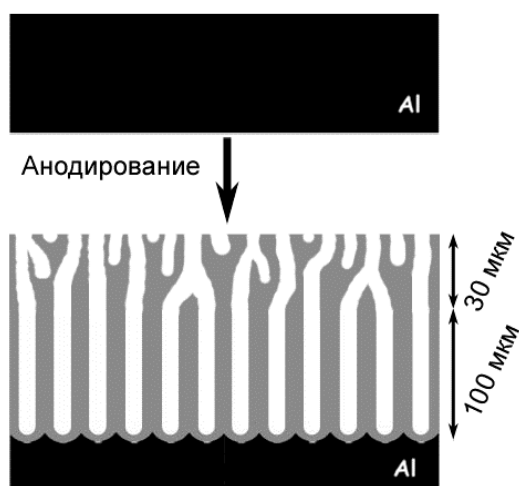


Рис. 3.2. Схема анодного окисления алюминия в «жестких» условиях. Показаны толщины оксидного слоя, сформированного в нестационарных (30 мкм) и стационарных (100 мкм) условиях.

По аналогии с «мягкими» условиями синтеза напряжение между электродами задавали с использованием источника постоянного тока Agilent N5751A. На первой стадии проводили предокисление поверхности алюминия при 40 В в течение 30 минут. Далее напряжение плавно увеличивали со скоростью 0,5 В/с до достижения необходимого рабочего значения. Установленное ограничение по заряду в 260 Кл несколько превышает аналогичную величину в «мягких» условиях анодирования. Данное значение соответствует толщине оксидного слоя, сформированного в стационарных условиях при постоянном

напряжении и малом изменении плотности тока (не более 10% в минуту), около 100 микрон. Увеличение заряда необходимо для более корректного сравнения упорядоченности пористых структур, полученных в «мягких» и «жестких» условиях эксперимента.

Необходимо отметить, что в случае анодного окисления монокристаллов алюминия в «мягких» условиях электролит также охлаждали в термостате и прокачивали через электрохимическую ячейку с помощью перистальтического насоса. Это необходимо для корректного сравнения электрохимических процессов, протекающих на различных сингулярных гранях монокристаллов.

3.2.4. Удаление алюминиевой подложки и барьерного слоя

Для уменьшения поглощения и рассеяния рентгеновского излучения на алюминиевой подложке при проведении дифракционных экспериментов часть металла с обратной стороны образца удаляли путем травления в смеси 0,5 М CuCl_2 + 1,4 М HCl при комнатной температуре. Используемая методика дает возможность растворения алюминия только с части образца за счет ограничения области травления. Для этого образец закрепляли обратной стороной в прижимной ячейке, которая по своей конструкции аналогична ячейке для электрохимических экспериментов. В дальнейшем подобная геометрия (оксидная пленка на алюминиевой рамке – см. рис. 3.3) обеспечивает механическую прочность образца, а также позволяет легко сопоставлять карты кристаллографической ориентации алюминия с результатами исследования упорядоченности пористой структуры различными методами.

Следует отметить агрессивную химическую природу вышеуказанной смеси за счет наличия в составе большого количества соляной кислоты. Это может приводить к подтравливанию оксидной пленки в случае длительного нахождения образца в растворе 0,5 М CuCl_2 + 1,4 М HCl даже при комнатной температуре. Поэтому при необходимости полного удаления алюминиевой подложки для получения оксидных пленок в свободном состоянии использовали альтернативную методику: алюминий селективно растворяли в 10 об. % растворе Br_2 в CH_3OH . Затем оксидную пленку промывали метанолом и высушивали на воздухе.

Для лучшего контраста при исследовании морфологии пористой структуры методом растровой электронной микроскопии проводили химическое травление барьерного слоя, формирующегося в процессе анодирования на границе металл/оксид. Травление проводили в растворе H_3PO_4 с концентрацией 5 масс. % при температуре 60 °С. Время, необходимое для полного удаления барьерного слоя, зависит от его толщины и,

как следствие, коррелирует с напряжением анодирования. Рациональные значения для каждой серии образцов, подобранные экспериментально, представлены в таблице 3.1.

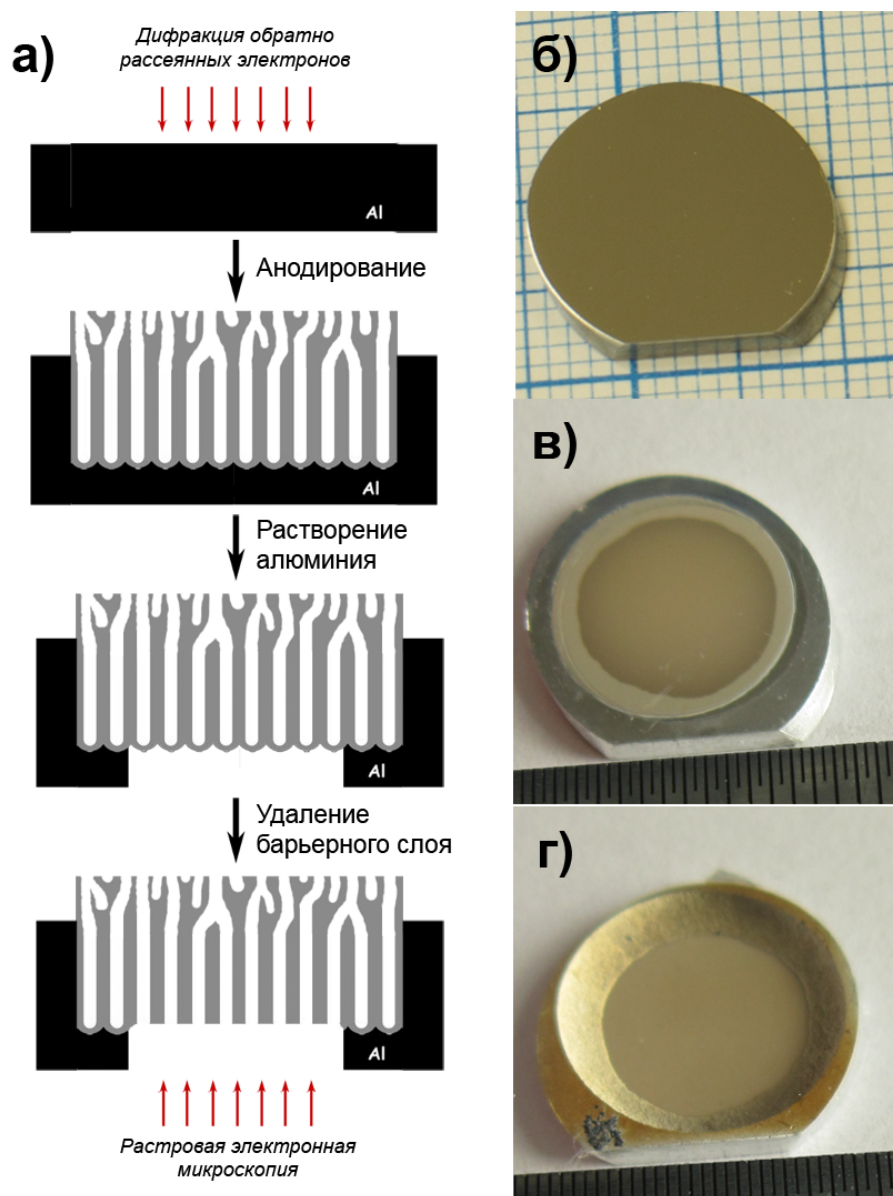


Рис. 3.3. (а) Схема пробоподготовки образцов для сопоставления карт кристаллографической ориентации алюминия и морфологии пористой оксидной пленки. Фотографии монокристалла Al производства Mescrel: исходный образец (б) и он же после анодирования и удаления части алюминиевой основы – вид сверху (в) и снизу (г).

Таблица 3.1. Продолжительность удаления барьерного слоя в растворе H_3PO_4 с концентрацией 5 масс. % при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от условий анодирования.

Условия анодирования	Время травления барьерного слоя
0,3 М H_2SO_4 , 25 В	2 минуты
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 В	5 минут
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 120-140 В	15 минут

3.3. Методы исследования

3.3.1. Дифракция обратно рассеянных электронов

Исследование кристаллографической ориентации алюминиевых подложек проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Картины дифракции обратно рассеянных электронов фиксировали с помощью системы HKL Channel 5 на базе камеры Nordlys IIS (Oxford Instruments). Данная модель снабжена цифровым ПЗС-детектором, размером 38×28 мм и разрешением 1344×1024 точек.

В ходе проведения эксперимента монокристалл алюминия с зеркально-гладкой поверхностью закрепляли на держатель, повернутый на 70° относительно исходного пучка электронов, энергия которого составляла 15 кэВ. Анализ и индексацию картин дифракции отраженных электронов проводили в автоматическом режиме.

Перед проведением измерений аморфизованный после механической полировки поверхностный слой алюминия удаляли травлением подложки в смеси состава 100 мл H_3PO_4 (конц.) + 10 мл CH_3COOH (конц.) + 6 мл HNO_3 (конц.) + 10 мл H_2O при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем алюминиевую подложку промывали деионизированной водой и высушивали под струей инертного газа.

3.3.2. Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с полевой эмиссией Leo Supra 50VP. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5–20 кВ; использованные увеличения от $\times 100$ до $\times 100000$. Часть исследований проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при аналогичных параметрах съемки. Перед исследованием оксидных пленок на их поверхность наносили тонкий (5 нм) слой хрома с помощью магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Англия).

Первичную обработку изображений электронной микроскопии осуществляли с помощью программного пакета ImageJ [92], который позволяет в автоматическом режиме определять положения центра масс каждой поры на изображении. Дальнейшую математическую обработку полученных массивов координат осуществляли с помощью различных алгоритмов и программных продуктов, разработанных в ходе выполнения настоящей работы.

3.3.3. Атомно-силовая микроскопия

Морфологию поверхности алюминиевой подложки после удаления оксидной пленки изучали на атомно-силовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Aura полуконтактным методом в режиме фазового и амплитудного контрастов. В качестве зонда использовали алмазные кантилеверы SCD 15/Albs с радиусом кривизны острия 7 нм.

3.3.4. Оптическая профилометрия

Трехмерные изображения рельефа поверхности анодного оксида алюминия получали бесконтактным методом с использованием оптического профилометра WYKO NT 1100. Шаг сканирования в латеральной плоскости составлял 1 мкм, точность определения высоты ~ 1 нм.

3.3.5. Хроноамперо/кулонометрия

Исследование кинетики анодного окисления алюминия в зависимости от кристаллографической ориентации подложки в различных условиях эксперимента проводили путем анализа хроноамперограмм, регистрируемых в ходе анодирования. Зависимости тока от времени фиксировали с помощью цифрового мультиметра Agilent Truevolt 34461A.

3.3.6. Линейная вольтамперометрия

Исследования процесса формирования анодного оксида алюминия проводили методом линейной развертки напряжения анодирования до значения 150 В со скоростью 50 мВ/с. Условия эксперимента были максимально приближены к процессу синтеза пористых пленок. Напряжение между электродами контролировали с помощью источника постоянного тока Agilent N8740A. Силу тока в цепи регистрировали с помощью цифрового мультиметра Agilent Truevolt 34461A.

3.3.7. Капиллярная конденсация азота при 77 К

Измерение поверхностных свойств образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при 77 К на приборе Quantachrome Nova 4200e. Полученные изотермы адсорбции-десорбции использовали для оценки величины микро- и мезопористости, а также и функции распределения пор по размерам по методу ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda) [112].

3.3.8. Малоугловая рентгеновская дифракция

Общая схема эксперимента по малоугловой рентгеновской дифракции (МУРД) представлена на рисунке 3.4. Образцы анализировали в геометрии на пропускание. Для точной настройки ориентации образца вокруг горизонтальной и вертикальной осей, перпендикулярных рентгеновскому пучку, его закрепляли на гониометрическую головку, обеспечивающую точность установки углов поворота $\sim 0,1^\circ$. Для получения дифракционных картин с различных участков образца методом картирования под гониометрической головкой устанавливали трансляционные моторы, позволяющие перемещать образец по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Математическую обработку дифракционных картин осуществляли с использованием программного пакета Fit2D (ESRF).

Исследования проводили на базе двух источников синхротронного излучения: в Европейском центре синхротронных исследований ESRF (Гренобль, Франция) и на источнике синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Россия). Ниже подробно описана конструкция дифракционной установки для каждого эксперимента.

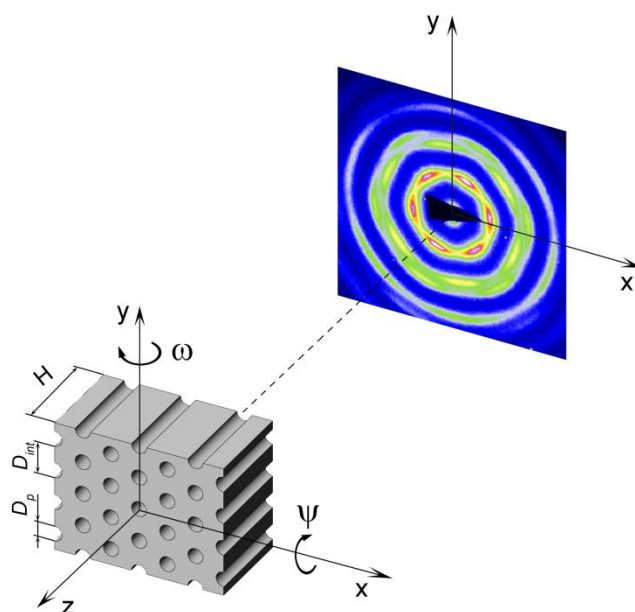


Рис. 3.4. Схема эксперимента по малоугловой рентгеновской дифракции.

Европейский центр синхротронных исследований

Эксперименты по малоугловой рентгеновской дифракции в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF) проводили на станции BM26B «DUBBLE». Энергия пучка рентгеновского излучения составляла 13 кэВ (длина волны $\lambda = 0,95 \text{ \AA}$, монохроматичность $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$, сечение пучка в позиции образца $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$). Рентгеновский пучок сфокусировали с помощью бериллиевой преломляющей оптики [113]. Линзы располагались непосредственно перед образцом и фокусировали рентгеновское излучение на люминесцентный экран двухкоординатного ПЗС детектора Photonic Science (разрешение 4000×2700 точек с размером $22 \times 22 \text{ мкм}$), установленного на расстоянии около 7 м за образцом. Эта схема хорошо подходит для дифракционного

исследования структур с большим периодом решетки и позволяет достигать углового разрешения менее 10 микрорадан.

Калибровку детектора в геометрии эксперимента проводили с использованием дифракционной решетки из кремния с известным периодом структуры 4,2 мкм. Для этого решетку устанавливали в позиции образца и регистрировали несколько дифракционных картин. Исходя из расстояния между наблюдаемыми дифракционными максимумами с учетом периода структуры был рассчитан калибровочный коэффициент, связывающий координаты детектора с длиной вектора рассеяния q в нм^{-1} .

Курчатовский специализированный источник синхротронного излучения

Дифракционные эксперименты в НИЦ «Курчатовский институт» проводили на оборудовании линии К1.3.а «ДИКСИ». Для проведения эксперимента использовали пучок рентгеновского излучения с энергией 7,7 кэВ и длиной волны 1,61 Å. Рентгеновское излучение фокусировали на детекторе с помощью изогнутого монокристалльного монохроматора Si(111) в горизонтальном направлении и изогнутого зеркала из плавленого кварца в вертикальном. Пучок ограничивали в вертикальном и горизонтальном направлениях коллимационными щелями, которые обеспечивали размер пучка на образце $\sim 0,5 \times 0,3 \text{ мм}^2$. Дифракционные картины регистрировали с помощью двухкоординатного детектора MAR CCD (разрешение 2048×2048 точек с размером $79 \times 79 \text{ мкм}$), установленного на расстоянии 2,5 м от образца.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Электрохимические аспекты формирования анодного оксида алюминия

4.1.1. Линейная вольтамперометрия

Для исследования динамики электрохимических процессов, протекающих при анодном окислении алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты, был использован метод линейной вольтамперометрии (ЛВА). Эксперимент проводили в двухэлектродной ячейке при интенсивной конвекции электролита, создаваемой верхнеприводной мешалкой. Температуру электролита поддерживали на уровне $\sim 0,1$ °С. Скорость развертки напряжения составляла 50 мВ/с. Типичная зависимость плотности тока от напряжения анодирования представлена на рисунке 4.1. На графике $j(U)$ отчетливо видны три характерных участка, обозначенные А, Б и В.

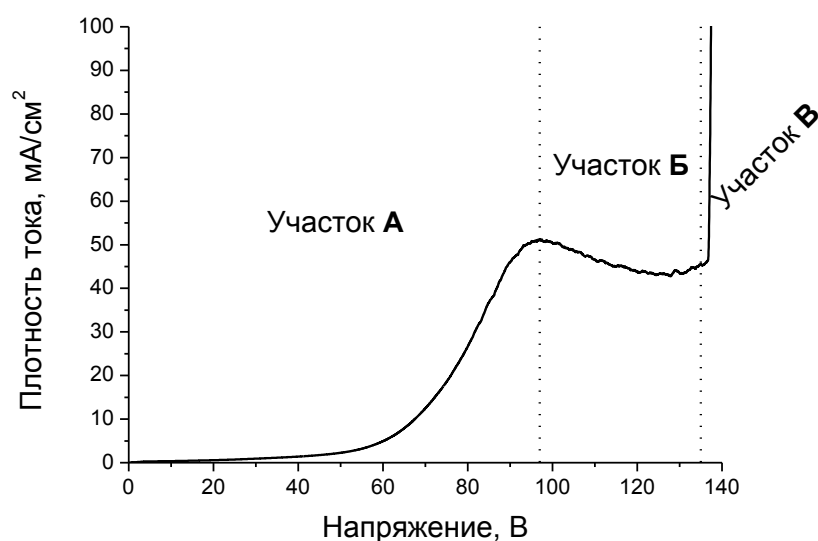


Рис. 4.1. Изменение плотности тока в процессе развертки напряжения анодирования со скоростью 50 мВ/с. Эксперимент проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре $\sim 0,1$ °С.

При малых напряжениях (участок А) плотность тока ограничивается миграцией ионов через барьерный слой под действием электрического поля согласно теории проводимости в сильном поле:

$$j = j_0 e^{\left(\frac{\chi \Delta V}{d_b}\right)}, \quad (4.1)$$

где j – плотности тока, ΔV – падение потенциала на барьерном слое, χ и j_0 – параметры, которые зависят от материала и условий анодного окисления (типа и концентрации

электролита, температуры и т.д.) [25, 43]. Необходимо отметить, что на полученной зависимости $j(U)$ не наблюдается никаких особенностей при напряжении 40 В, которое соответствует узкому интервалу условий формирования упорядоченной системы пор. Это свидетельствует, что природа данного явления никак не связана с особенностями электрохимических процессов, протекающих при анодном окислении алюминия.

Переход между участками **А** и **Б** на рисунке 4.1 сопровождается появлением локального максимума на зависимости $j(U)$, связанного с переходом в режим «жесткого» анодирования. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к уменьшению плотности тока, что позволяет предположить изменение лимитирующей стадии процесса формирования анодного оксида алюминия. Участок **Б** ограничивается резким увеличением плотности тока при достижении напряжения ~ 140 В. Подобное поведение можно связать с пробоем диэлектрической оксидной пленки, который возникает вследствие интенсивного тепловыделения при больших плотностях тока и сопровождается нарушением планарного фронта роста анодного оксида алюминия на участке **В**.

Ход зависимости ЛВА значительно изменяется при использовании в качестве рабочего электрода алюминия с пористым оксидным слоем толщиной ~ 30 мкм на его поверхности, который был получен предокислением металла при напряжении 40 В в течение 15 часов (рис. 4.2). На графике отчетливо видно, что представленные зависимости практически совпадают вплоть до напряжения ~ 55 В. Однако далее плотность тока в случае ЛВА после предокисления оказывается значительно меньше, а характерный максимум при $U \sim 100$ В не наблюдается. Сравнительный анализ кривых на рисунке 4.2 позволяет связать поведение плотности тока на участке **Б** с ограниченной диффузией реагента к поверхности электрода. Наличие оксидного слоя толщиной 30 мкм ограничивает диффузию ионов через пористый слой даже при малых напряжениях анодирования, тогда как использование исходной алюминиевой фольги требует продолжительного окисления в процессе развертки напряжения для перехода реакции в диффузионный режим. Следует отметить, что подобным же образом было интерпретировано экспоненциальное снижение плотности тока при достижении стационарного значения напряжения в «жестких» условиях эксперимента [43, 84]. Однако количественного обоснования наблюдаемых диффузионных процессов авторы работ не приводят.

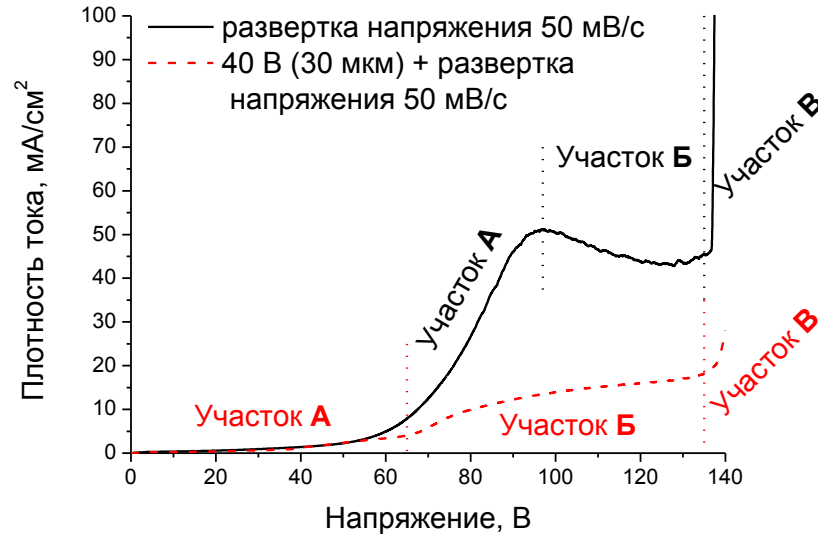


Рис. 4.2. Данные линейной вольтамперометрии. Эксперимент проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре $\sim 0,1^\circ\text{C}$ и скорости развертки напряжения 50 мВ/с. Показаны графики $j(U)$ для Al электрода (сплошная кривая) и случая с предокислением алюминия при напряжении 40 В в течение 15 часов с последующей разверткой напряжения (пунктирная кривая).

В общем случае ионный поток через мембрану с пористостью p и толщиной H можно описать расширенным уравнением Нернста-Планка для ионного транспорта [114, 115]:

$$J = -pD \frac{\partial C(x)}{\partial x} - \frac{zFp}{RT} DC(x) \frac{\partial V(x)}{\partial x} + pC(x)v(x); \quad (0 \leq x \leq H). \quad (4.2)$$

Здесь x – расстояние до поверхности электрода, D – коэффициент диффузии ионов, $C(x)$ и z – их концентрация и заряд, соответственно, R – универсальная газовая постоянная, F – константа Фарадея, $V(x)$ – электрический потенциал внутри пор и v – вязкость раствора. Первый, второй и третий члены в уравнении (4.2) описывают, соответственно, вклад диффузии, электромиграции и конвекции в ионный транспорт. В рассматриваемом случае вклад конвекции будет пренебрежимо мал несмотря на интенсивное перемешивание объема электролита в силу наличия узких и длинных каналов ($0 \leq x \leq H$). Аналогично можно пренебречь вкладом миграции под действием электрического поля вследствие наличия большого количества подвижных ионов H^+ , которые нивелируют разность потенциалов по длине каналов по сравнению с величиной ΔV для диэлектрического барьерного слоя [25, 116].

Таким образом, в упрощенной модели, учитывающей только вклад диффузионной составляющей, уравнение (4.2) можно переписать следующим образом:

$$J = -pD \frac{\partial C(x)}{\partial x}; \quad (0 \leq x \leq H). \quad (4.3)$$

В предположении линейного градиента концентрации ионов по длине поры от ее основания до объема электролита выражение для $C(x)$ можно представить, как

$$C(x) = C(0) + \frac{[C(H) - C(0)]x}{H}. \quad (4.4)$$

Если электрохимическая реакция ограничена транспортом ионов из объема электролита, то концентрация данных частиц в основании поры стремится к нулю $C(0) = 0$. Напротив, вследствие интенсивного перемешивания раствора электролита и малых токов анодного окисления, с высокой точностью можно принять, что $C(H) = C_0$ и данная величина остается неизменной на протяжении всего синтеза.

Таким образом, плотность тока в диффузионном режиме (j_D) может быть выражена в рамках принятой модели следующим образом:

$$j_D = |zFJ| = \frac{zpFDC_0}{H}. \quad (4.5)$$

Можно видеть, что анодное окисление алюминия в режиме ограниченной диффузии должно соответствовать линейной зависимости плотности тока от обратной толщины пористой оксидной пленки.

В качестве подтверждения вышеописанной модели на рисунке 4.3 приведены зависимости плотности тока анодного окисления алюминия в «мягких» ($U = 40$ В) и «жестких» ($U = 120$ В) условиях, перестроенные в соответствующих координатах. Расчет толщины оксидной пленки был проведен на основании удельных величин электрического заряда $2,41$ Кл/(мкм·см²) для $U = 40$ В и $1,82$ Кл/(мкм·см²) для $U = 120$ В, которые были экспериментально получены в работе [27]. Отчетливо видно линейное поведение плотности тока анодного окисления в «жестких» условиях в координатах $j(H^{-1})$, особенно при больших толщинах образца. В тоже время плотность тока при напряжении 40 В постоянна в течение всего эксперимента и практически не зависит от толщины оксидной пленки.

Таким образом можно заключить, что скорость формирования анодного оксида алюминия в «жестких» условиях при больших напряжениях и плотностях тока ограничивается диффузией ионов, участвующих в электрохимической реакции, 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 ~ 100 мкм. В данном случае определяющую роль играет кинетика электромиграции заряженных частиц через барьерный слой оксида алюминия на поверхности металла.

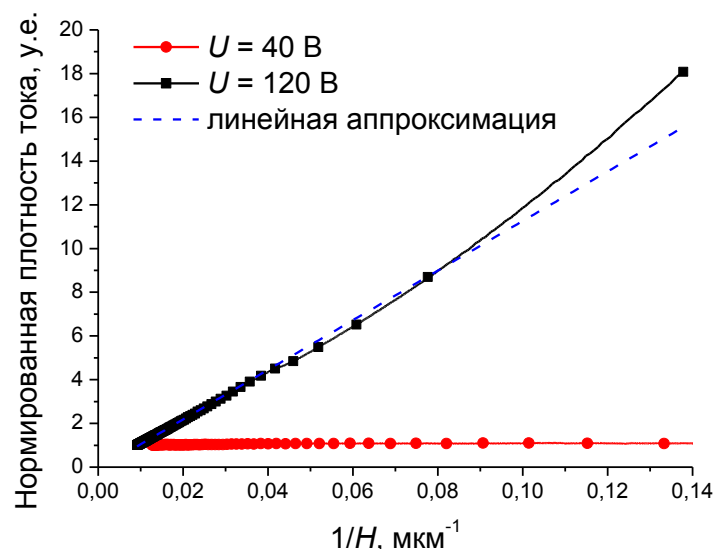


Рис. 4.3. Зависимость плотности тока анодного окисления алюминия от обратной толщины оксидной пленки. Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжениях 40 В и 120 В. Для лучшей визуализации плотность тока нормирована на соответствующее значение на финальной стадии анодирования. Пунктирная прямая показывает линейную аппроксимацию зависимости $j(H^{-1})$ при напряжении 120 В.

4.1.2. Влияние напряжения на структуру анодного оксида алюминия

Согласно проведенному обзору литературы в случае формирования пленок анодного оксида алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте существует две области на шкале напряжений, которые соответствуют упорядочению каналов в двумерную гексагональную сетку: в окрестности 40 В, а также при напряжениях 120-140 В (см. разделы 2.4.1 и 2.4.2). Для проверки литературных данных, а также для количественного анализа степени упорядоченности пористой структуры была получена серия образцов в интервале напряжений 20 ÷ 140 В. Степень упорядоченности анализировали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и последующей статистической обработки полученных изображений. Перед проведением микроскопических исследований оксидный слой селективно удаляли в растворе 0,2 М CrO_3 + 0,6 М H_3PO_4 при температуре 70 °С в течение ~ 15 минут. В результате на поверхности алюминия остается реплика, в точности повторяющая структуру нижней части пористой пленки (рис. 4.4).

На приведенных изображениях отчетливо видно, что домены с гексагональной упаковкой каналов присутствуют в структуре АООА вплоть до $U = 50 \text{ В}$. В диапазоне напряжений от 60-100 В каналы располагаются абсолютно хаотично. При дальнейшем увеличении напряжения упорядоченность системы пор восстанавливается, однако размер упорядоченных областей оказывается несколько меньше чем при $U = 40 \text{ В}$. Аналогичные

результаты дает статистическая обработка изображений РЭМ (рис. 4.5). На зависимостях параметров порядка пористой структуры от напряжения анодирования отчетливо видны два участка с гексагональной упаковкой каналов при $U = 40-50$ В и при $U = 120-140$ В.

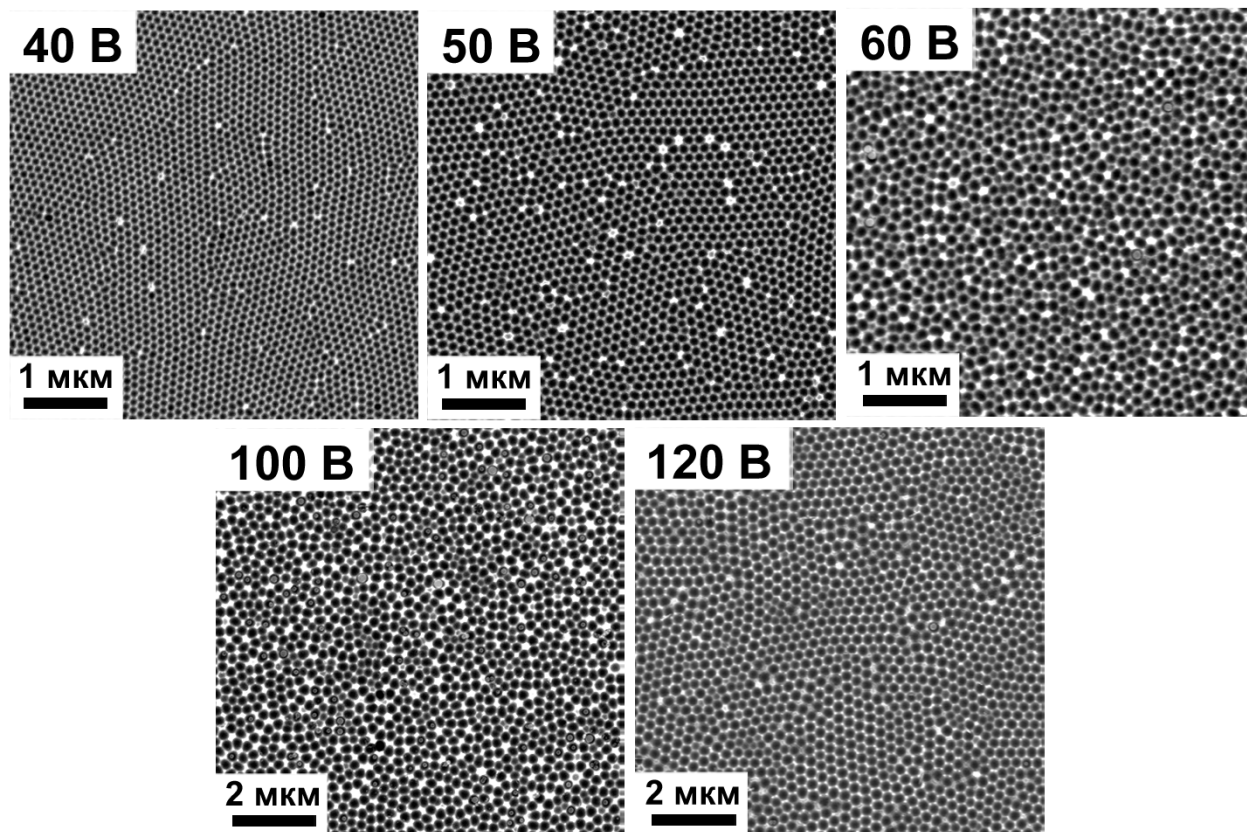


Рис. 4.4. Морфология поверхности алюминия после химического растворения пористой оксидной пленки, сформированной при различных напряжениях анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты.

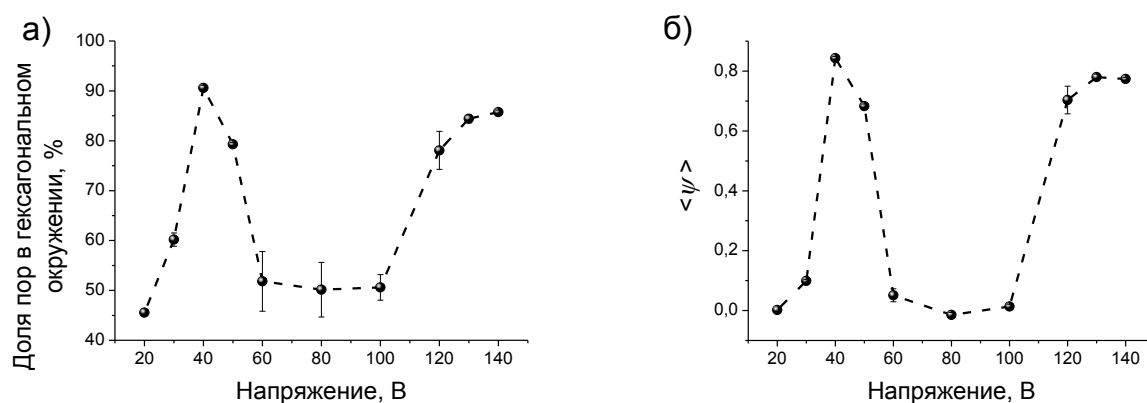


Рис. 4.5. Зависимость степени упорядоченности пористой структуры анодного оксида алюминия от напряжения анодирования. Параметры порядка получены на основании анализа изображений растровой электронной микроскопии: доля пор в гексагональном окружении (а) и параметр локального порядка $\langle \psi \rangle$ (б).

Сопоставляя анализ степени упорядоченности пористой структуры АОА с данными линейной вольтамперометрии можно прийти к заключению, что рост оксидной пленки в кинетическом режиме или режиме предельного диффузионного тока является

необходимым условием для формирования гексагональной упаковки каналов в плоскости образца. В этом случае концентрация электролита в нижней части каналов не зависит от предыстории их роста, в частности от количества ветвлений, которые возникают в процессе самоорганизации системы пор особенно на начальной стадии анодирования.

При увеличении напряжения с 40 до 60 В скорость миграции заряженных частиц через барьерный слой на границе металл/оксид увеличивается согласно теории проводимости в сильном поле (см. уравнение (4.1)). При этом процесс анодирования переходит из чисто кинетического в смешанный режим, в котором на скорость роста АОА влияет в том числе диффузия электроактивных частиц. Стоит отметить, что скорость диффузии электроактивных частиц через канал с ветвлением в верхней части оказывается меньше по сравнению с соседней прямой порой (рис. 4.6а). Это ведет к уменьшению концентрации электролита у основания разветвленных пор и, как следствие, к снижению скорости электрохимической реакции. Возникающие таким образом различия в скоростях окисления металла приводят к неоднородному фронту роста АОА по глубине (рис. 4.6б), что вызывает дальнейшее ветвление каналов (рис. 4.6в) и т.д. Таким образом, в случае анодного окисления алюминия в смешанном режиме упорядочения системы каналов не наблюдается из-за постоянного перестроения пористой структуры.

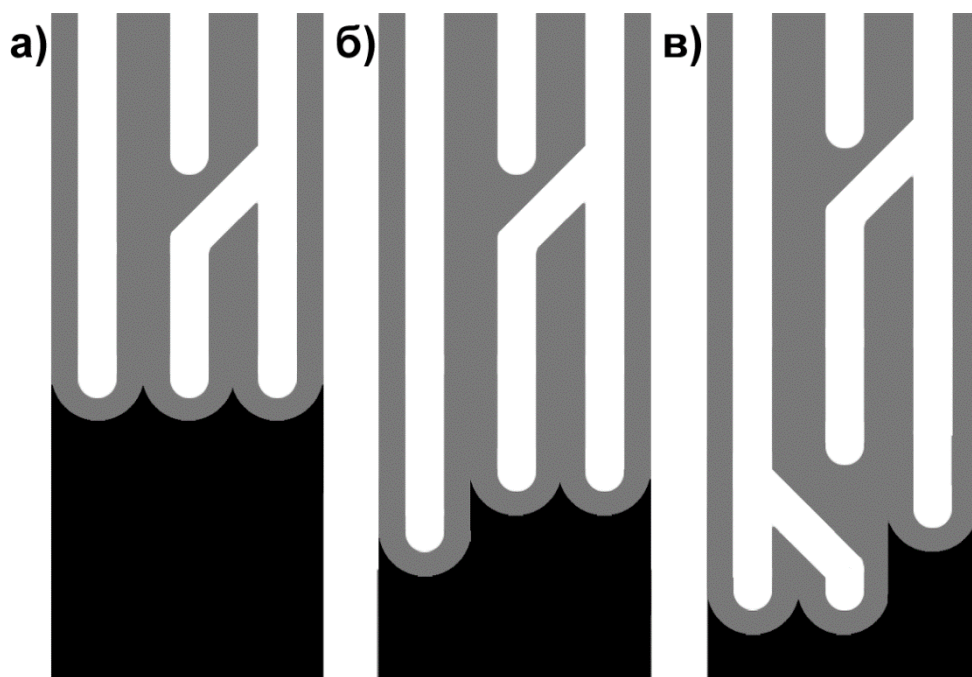


Рис. 4.6. Механизм перестроения пористой структуры анодного оксида алюминия в случае различной концентрации электролита на дне соседних каналов из-за ограниченной диффузии электроактивных частиц.

В режиме предельного диффузионного тока ($U = 120-140$ В) фронт роста оксидной пленки вновь выравнивается. В данном случае практически все каналы формируются в

режиме ограниченной диффузии вследствие наличия неоднородного пористого слоя, сформированного на стадии подъема напряжения. Однако некоторые флуктуации концентрации электролита на дне каналов в данном случае все же присутствуют, что выражается в меньшей упорядоченности системы каналов и большем количестве точечных дефектов в структуре по сравнению с анодированием в кинетическом режиме (см. раздел 4.4.3).

4.1.3. Анодное окисление алюминия в «мягких» условиях

Анодирование алюминия в «мягких» условиях проводили при постоянном напряжении по методике двухстадийного окисления с целью получения пористых структур с максимальной степенью порядка. Типичные зависимости плотности тока (j) от времени (t), регистрируемые на начальной стадии процесса синтеза анодного оксида алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В, представлены на рисунке 4.7а. На приведенных графиках отчетливо видны четыре характерных участка, соответствующие различным стадиям зарождения и роста пористой структуры: резкое падение $j(t)$ в первый момент времени, последующее увеличение с прохождением через максимум и выходом на постоянное значение (подробнее см. в разделе 2.3.1).

Необходимо отметить существенные различия на начальном участке представленных кривых $j(t)$ для первой и второй стадии синтеза. В случае анодирования гладкой поверхности алюминия после электрохимической полировки (*первая стадия*) можно наблюдать широкий минимум, соответствующий зарождению каналов и их первоначальному росту. Напротив, в случае анодного окисления текстурированной алюминиевой подложки (*вторая стадия*) данный минимум оказывается значительно уже и смещается в сторону меньших времен анодирования. Это связано с концентрацией линий напряженности электрического поля в центре полусферических углублений на поверхности металла, что облегчает зарождение каналов анодного оксида алюминия в данных точках. Преимущественное формирование каналов по гексагональной сетке углублений на поверхности предокисленного алюминия также подтверждается уменьшением интенсивности (рис. 4.7б) или полным отсутствием (рис. 4.7а) максимума перед выходом графика $j(t)$ на плато. Это связано с тем, что количество зародившихся на второй стадии каналов и их диаметр не изменяются в процессе анодного окисления.

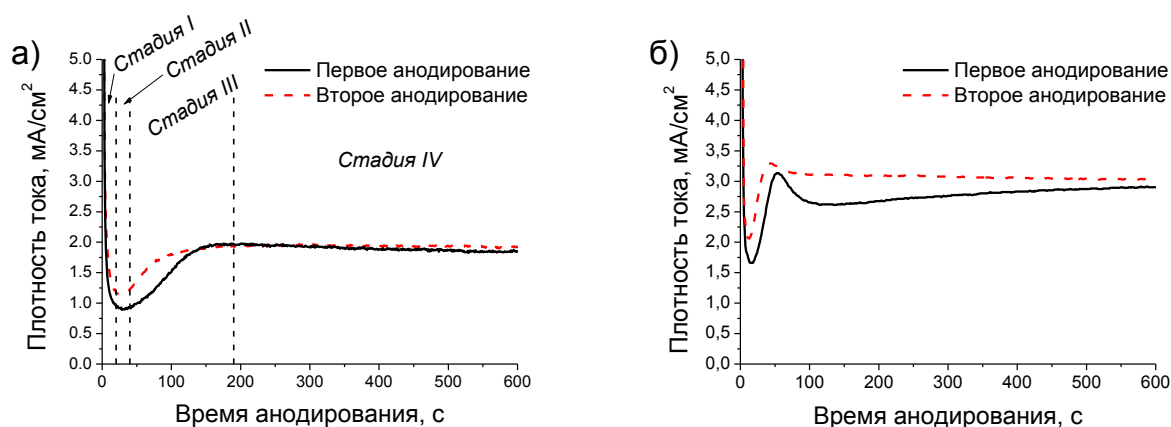


Рис. 4.7. Типичные зависимости плотности тока от времени, регистрируемые в ходе двух-стадийного анодирования алюминия в «мягких» условиях с использованием в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты при $U = 40$ В (а) и 0,3 М серной кислоты при $U = 25$ В (б).

При использовании в качестве электролита водного раствора более сильной серной кислоты аналогичной концентрации общий ход зависимостей $j(t)$ не претерпевает существенных изменений (рис. 4.7б). Однако, наблюдается некоторое смещение характерных минимумов и максимумов в сторону меньших времен анодирования (табл. 4.1). Это обусловлено меньшим значением pH водного раствора H_2SO_4 (0,51 против 0,98 для 0,3 М щавелевой кислоты) и, как следствие, большей растворяющей способности H_2SO_4 по отношению к анодному оксиду алюминия. Отчетливо выраженный максимум в районе 50-100 секунд перед выходом на плато в случае первой стадии, по-видимому, связан с бóльшим количеством тупиковых пор в верхнем слое оксидной пленки по сравнению с анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. Наличие же данного максимума на зависимости $j(t)$ для второй стадии свидетельствует о том, что не все каналы начинают свой рост в углублениях текстурированной поверхности алюминия.

Таблица 4.1. Характерные особенности анодного окисления алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В и в 0,3 М серной кислоте при 25 В с использованием двухстадийной методики.

Условия анодирования		Минимум на стадии II, с	Максимум на стадии III, с	j на плато (стадия IV), mA/cm ²	Скорость роста, мкм/час
0,3М $H_2C_2O_4$ (pH = 0,98) $U = 40$ В	1-я стадия	28,4	~ 190	1,8	~ 3,4
	2-я стадия	27,0	-	1,9	
0,3М H_2SO_4 (pH = 0,51) $U = 25$ В	1-я стадия	16,3	53,8	2,9	~ 5,4
	2-я стадия	11,9	42,9	3,0	

Следует отметить также бóльшие значения плотностей тока в случае анодного окисления алюминия в 0,3 М серной кислоте по сравнению со щавелевой кислотой (см. табл. 4.1). Данная закономерность наблюдается несмотря на бóльшее напряжение анодирования в щавелевой кислоте (40 В против 25 В в серной кислоте). Это, по-видимому, является следствием более высокой активности H_2SO_4 в водном растворе.

Морфология нижней поверхности пористых пленок после удаления барьерного слоя представлена на рисунке 4.8. Отчетливо видна доменная структура образцов со средним размером упорядоченных областей порядка нескольких микрон. Внутри доменов поры образуют малодефектную гексагональную упаковку, соседние домены разориентированы друг относительно друга и разделены границами. Поры, находящиеся на границе между упорядоченными областями, характеризуются не симметричным окружением, число ближайших соседей для них часто отлично от шести. Следует отметить, что и внутри доменов пористая структура не идеальна и может содержать вакансии и дислокации.

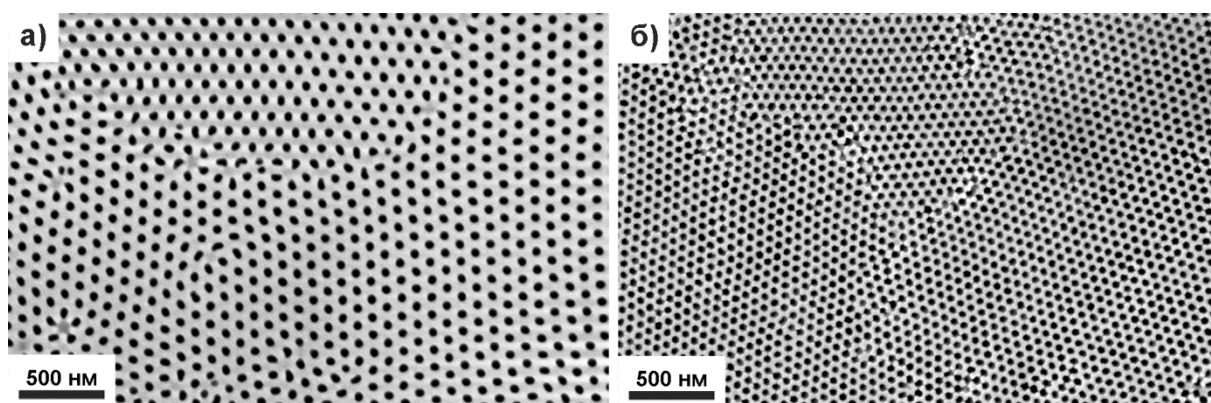


Рис. 4.8. Изображения растровой электронной микроскопии, полученные с нижней поверхности пористых пленок анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Образцы синтезированы по методике двухстадийного анодного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В (а) и в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В (б).

4.1.4. Анодное окисление алюминия в «жестких» условиях

График, иллюстрирующий типичную зависимость плотности тока от времени при анодном окислении алюминия в «жестких» условиях, представлен на рисунке 4.9. На кривой можно выделить три участка: (i) предварительное окисление в «мягких» условиях при напряжении 40 В для формирования стабилизирующего оксидного слоя на поверхности металла; (ii) линейная развертка напряжения анодирования от 40 В до рабочего значения, сопровождающаяся резким увеличением плотности тока; (iii) рост пористой оксидной пленки при постоянном напряжении и плавно снижающейся плотности тока. Следует отметить, что линейное увеличение напряжения на стадии перехода от «мягких» условий анодирования к «жестким» приводит к неизбежному

перестроению пористой структуры за счет увеличения среднего расстояния между каналами и их диаметра. По литературным данным, это сопровождается формированием тупиковых каналов в структуре, что негативно сказывается на транспортных свойствах мембран анодного оксида алюминия [83].

С целью исследования переходных процессов на стадии увеличения напряжения, а также оценки влияния продолжительности

данной стадии на структуру мембран анодного оксида алюминия в рамках настоящей работы была проведена серия экспериментов с различной скоростью развертки напряжения от 0,5 до 5,0 В/с. Графики, иллюстрирующие временные зависимости плотности тока для данных экспериментов, представлены на рисунке 4.10а. Площадь заштрихованных областей под кривыми $j(t)$ равна количеству электрического заряда, прошедшего в процессе линейной развертки напряжения, то есть в нестационарных условиях. Следует подчеркнуть, что именно на данной стадии происходит активное перестроение пористой структуры за счет остановки роста одних пор и увеличения размера соседних каналов (см. вставку на рис. 4.10а). Подобные процессы приводят к формированию неоднородного пористого слоя в верхней части оксидной пленки. Его объемная доля в структуре мембраны может быть найдена из отношения электрического заряда на стадии развертки напряжения к общему количеству заряда, прошедшему в процессе анодирования. Отметим, что данное отношение характеризует оценку снизу, так как плотность тока, определяющая температуру на поверхности металла и влияющая на скорость растворения оксида, выходит на стационарное значение существенно позднее достижения рабочего напряжения.

Графики на рисунке 4.10б показывают, как изменяется толщина оксидного слоя, полученного в нестационарных условиях, при увеличении скорости развертки напряжения от 0,5 до 5,0 В/с. Следует отметить, что при синтезе тонких (менее 10 мкм) пленок анодного оксида алюминия при малых скоростях развертки они практически не содержат прямолинейных каналов из-за большого количества тупиковых и искривленных пор, образующихся в процессе перестроения структуры. В случае мембран толщиной

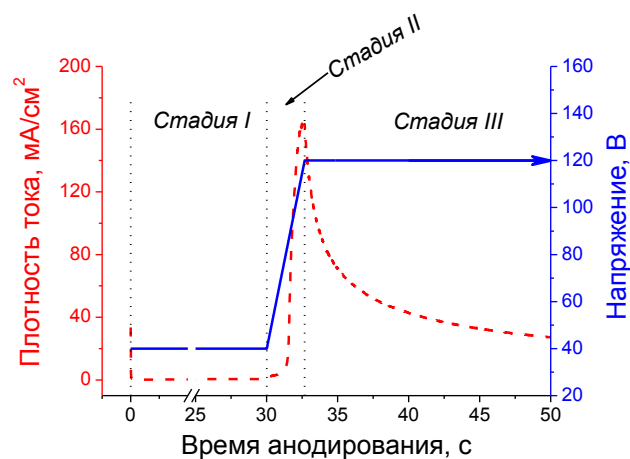


Рис. 4.9. Типичные зависимости $j(t)$ (пунктирная кривая) и $U(t)$ (сплошная кривая), регистрируемые в ходе анодирования алюминия в «жестких» условиях в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при $U = 120$ В и скорости развертки напряжения 0,5 В/с.

20 ÷ 30 мкм доля переходного слоя уменьшается более чем на порядок при изменении скорости развертки до 5,0 В/с. По мере увеличения толщины оксидной пленки объемная доля мембраны, сформированная в нестационарных условиях, значительно уменьшается даже при малых скоростях развертки. Таким образом, для толстых мембран анодного оксида алюминия необходимость быстрого увеличения напряжения на начальной стадии синтеза менее существенна, чем для тонких.

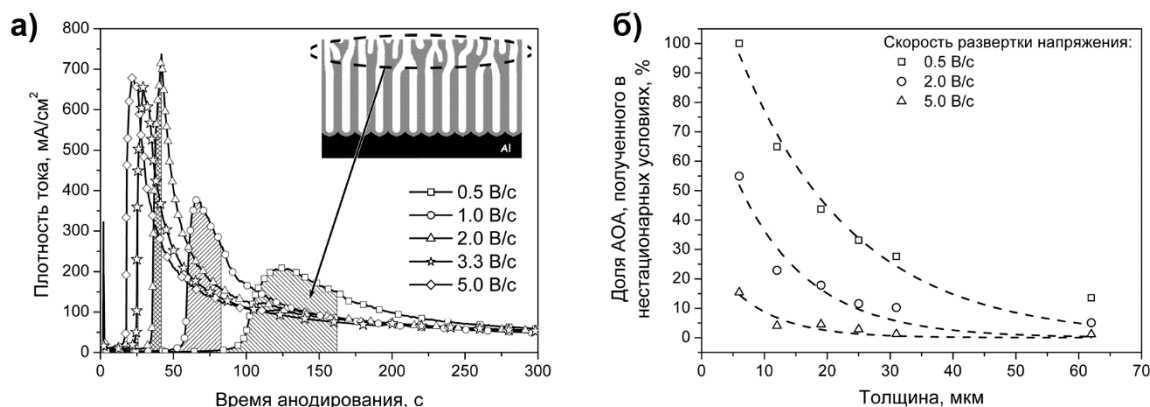


Рис. 4.10. (а) Хроноамперограммы, полученные в процессе анодного окисления алюминия с различной скоростью развертки напряжения на начальной стадии синтеза. Штриховкой показан электрический заряд, прошедший в процессе линейной развертки напряжения. На вставке представлена схема скола оксидной пленки, иллюстрирующая неоднородность пористой структуры по толщине. (б) Объемная доля анодного оксида алюминия, сформированного в нестационарных условиях на стадии развертки напряжения, в зависимости от толщины мембраны. Символами указаны экспериментальные значения, полученные из величины протекшего заряда на стадии увеличения напряжения; пунктирные линии даны для визуализации тенденции уменьшения анализируемой величины.

Для прецизионной аттестации структуры мембран анодного оксида алюминия в настоящей работе использован метод малоугловой дифракции рентгеновского (синхротронного) излучения (см. раздел 3.3.8). Данный метод дает возможность получения усредненной информации со всей толщины образца на площади, облучаемой рентгеновским излучением ($\sim 0,25 \text{ мм}^2$). Анализ положения и ширины дифракционных максимумов позволяет с высокой точностью определять среднее расстояние и дисперсию расстояний между соседними порами, а также извилистость каналов.

Рисунок 4.11а иллюстрирует радиальные распределения интенсивностей на дифрактограммах для серии образцов анодного оксида алюминия различной толщины. Анодирование проводили при 120 В с линейной разверткой напряжения со скоростью 0,5 В/с на начальной стадии. Отчетливо видно смещение дифракционного максимума первого порядка в сторону меньших дифракционных углов (бóльших периодов структуры) по мере увеличения толщины пористой пленки. Также следует отметить значительное уширение дифракционных максимумов в случае тонких пленок, что

свидетельствует об увеличении дисперсии расстояний между соседними порами. Кроме того, полная ширина на полувысоте (FWHM) дифракционного максимума первого порядка (Δq) значительно зависит от скорости подъема напряжения на начальном этапе синтеза. В частности, величина Δq уменьшается от $\sim 0,01 \text{ нм}^{-1}$ до $\sim 0,007 \text{ нм}^{-1}$ при переходе от 0,5 В/с к 5,0 В/с в случае пленок толщиной 19 мкм. Для более толстых мембран толщиной 65 мкм Δq составляет $\approx 0,005 \text{ нм}^{-1}$ и практически не зависит от скорости развертки напряжения, так как доля оксидной пленки, полученной на начальной стадии, оказывается существенно меньше.

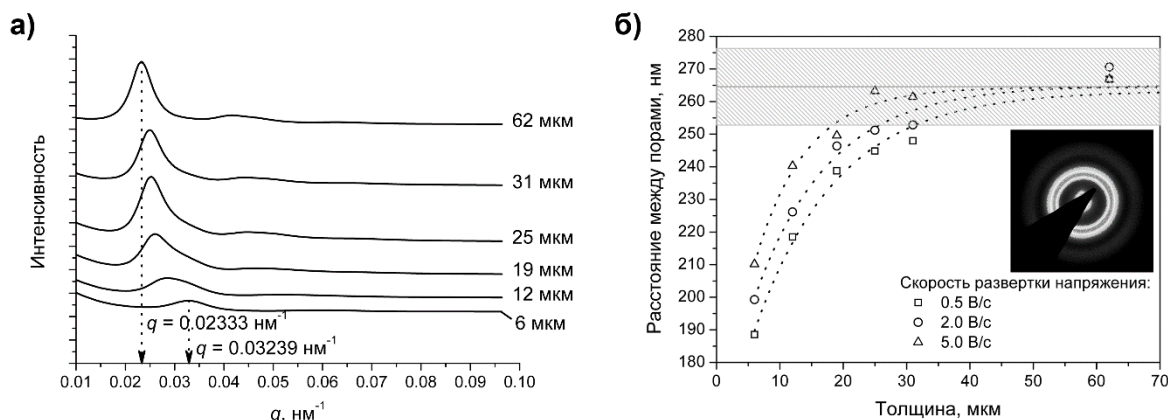


Рис. 4.11. (а) Радиальные распределения интенсивности на двумерных дифракционных картинах, полученных для пленок анодного оксида алюминия различной толщины. Анодирование проводили при 120 В с линейной разверткой напряжения со скоростью 0,5 В/с на начальной стадии. (б) Зависимость среднего по толщине мембраны расстояния между порами (D_{int}) для пленок оксида алюминия, сформированных в ходе анодирования с различной скоростью развертки напряжения на начальной стадии. Заштрихованная область показывает среднее расстояние между порами и соответствующую ему дисперсию на нижней поверхности образца толщиной 130 мкм на основании данных растровой электронной микроскопии. На вставке приведен типичный вид дифракционной картины, наблюдаемый в ходе эксперимента по изучению структуры пористых оксидных пленок методом малоугловой дифракции при нормальном падении рентгеновского излучения на образец.

На рисунке 4.11б представлена зависимость среднего расстояния между порами от толщины образца для трех серий мембран, полученных при различных скоростях развертки напряжения до 120 В. Отчетливо видно, что при малых толщинах оксидный слой, сформировавшийся на стадии подъема напряжения и, как следствие, имеющий меньшую периодичность, вносит значительный вклад в структуру мембраны. По мере увеличения толщины его объемная доля уменьшается, и величина среднего расстояния между порами стремится к стационарному значению, определяемому напряжением анодирования. Данная тенденция наблюдается для всех трех серий образцов. Однако легко заметить, что расстояние между соседними порами в случае скорости развертки напряжения 5,0 В/с оказывается более близким к стационарному значению вне

зависимости от толщины образца. Из этого следует, что объемная доля оксидного слоя с нерегулярной пористой структурой, сформированного на стадии подъема напряжения, в общей толщине мембраны минимальна при максимальной скорости развертки напряжения. Эти данные полностью согласуются с графиками, представленными на рисунке 4.10б.

К аналогичным выводам можно прийти анализируя зависимость кривых качания от толщины мембраны и методики подъема напряжения на начальном этапе (рис. 4.12). Для тонких мембран толщиной 19 мкм, сформированных со скоростью подъема напряжения 0,5 В/с, ширина кривой качания (β) максимальна и превышает 4° . Это подтверждает наличие большого количества тупиковых и искривленных пор в структуре данного образца. Переход к скорости подъема напряжения 5,0 В/с приводит к уменьшению β более чем в два раза, что свидетельствует об увеличении в структуре доли прямых каналов. Общий вид кривых качания для образцов толщиной 62 мкм практически совпадает, а их ширина уменьшается до $\sim 1^\circ$. Однако и при такой толщине пленок АОА однородность пористой структуры по толщине для скорости подъема напряжения 5,0 В/с оказывается выше, чем для 0,5 В/с (величины β составляют $1,19^\circ$ и $1,49^\circ$, соответственно).

Таким образом, увеличение скорости развертки напряжения приводит к росту однородности структуры мембран анодного оксида алюминия по толщине. Данный факт должен приводить к уменьшению механических деформаций образцов в процессе кристаллизационного отжига [56, 117], а также к увеличению газопроницаемости пористых мембран [60, 83]. К сожалению, увеличение скорости развертки напряжения негативно сказывается на стабильности процесса синтеза вследствие резкого разогрева на стадии перестроения пористой структуры при переходе от «мягких» условий анодирования к «жестким». Это приводит

к значительному увеличению вероятности пробоя диэлектрической оксидной пленки. Поэтому в рамках настоящей работы напряжение плавно увеличивали со скоростью 0,5 В/с до достижения необходимого рабочего значения, а на начальной стадии проводили предокисление поверхности алюминия при 40 В в течение 30 минут (см. раздел 3.2.3).

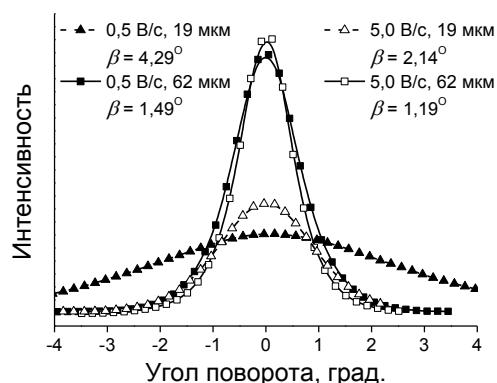


Рис. 4.12. Характерный вид кривых качания для мембран анодного оксида алюминия различной толщины, полученных с различной скоростью развертки напряжения на начальной стадии синтеза.

Морфология нижней поверхности (после удаления барьерного слоя) пористых пленок, полученных анодированием в «жестких» условиях при напряжениях 120, 130 и 140 В, представлена на рисунке 4.13. Следует отметить большее количество точечных дефектов и меньший размер упорядоченных областей по сравнению с образцами, синтезированными по методике двухстадийного анодного окисления (см. рис. 4.8)

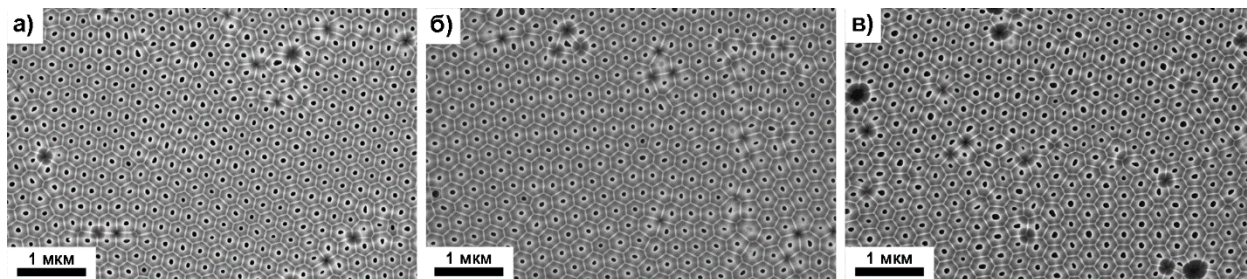


Рис. 4.13. Изображения растровой электронной микроскопии, полученные с нижней поверхности пористых пленок анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Образцы синтезированы по методике анодного окисления в «жестких» условиях с использованием в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты при напряжениях анодирования 120 В (а), 130 В (б) и 140 В (в).

4.2. Количественная аттестация пористой структуры

анодного оксида алюминия дифракционными методами

Для количественной аттестации пористой структуры пленок анодного оксида алюминия в настоящей работе была использована малоугловая рентгеновская дифракция. В литературном обзоре (см. раздел 2.5.4) подробно разобраны основные преимущества данного подхода по сравнению с традиционными локальными методами анализа, в частности растровой электронной микроскопией. Ниже на примере высокоупорядоченной пористой пленки, полученной по технологии двухстадийного анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В, подробно показано какую количественную информацию о структуре материала можно извлечь из дифракционных данных. В рамках настоящей работы дифракционные эксперименты с высоким разрешением были проведены в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) на станции BM26B «DUBBLE».

Типичный пример дифракционной картины при нормальном падении пучка рентгеновского излучения на пленку анодного оксида алюминия представлен на рисунке 4.15а. «Точечный» вид дифракционной картины свидетельствует, что ориентационные корреляции в исследуемой системе распространяются на расстояния, превышающие размер пучка рентгеновского излучения ($\sim 0,5$ мм). На дифрактограмме отчетливо видны отражения дальних порядков, соответствующие формированию гексагональной сетки каналов с узким распределением параметра пористой структуры. Наблюдаемые дифракционные максимумы были проиндексированы в двумерной гексагональной

сингонии с использованием двух базисных векторов, длиной $b_1 = b_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}D_{\text{int}}}$ и углом между ними 60° .

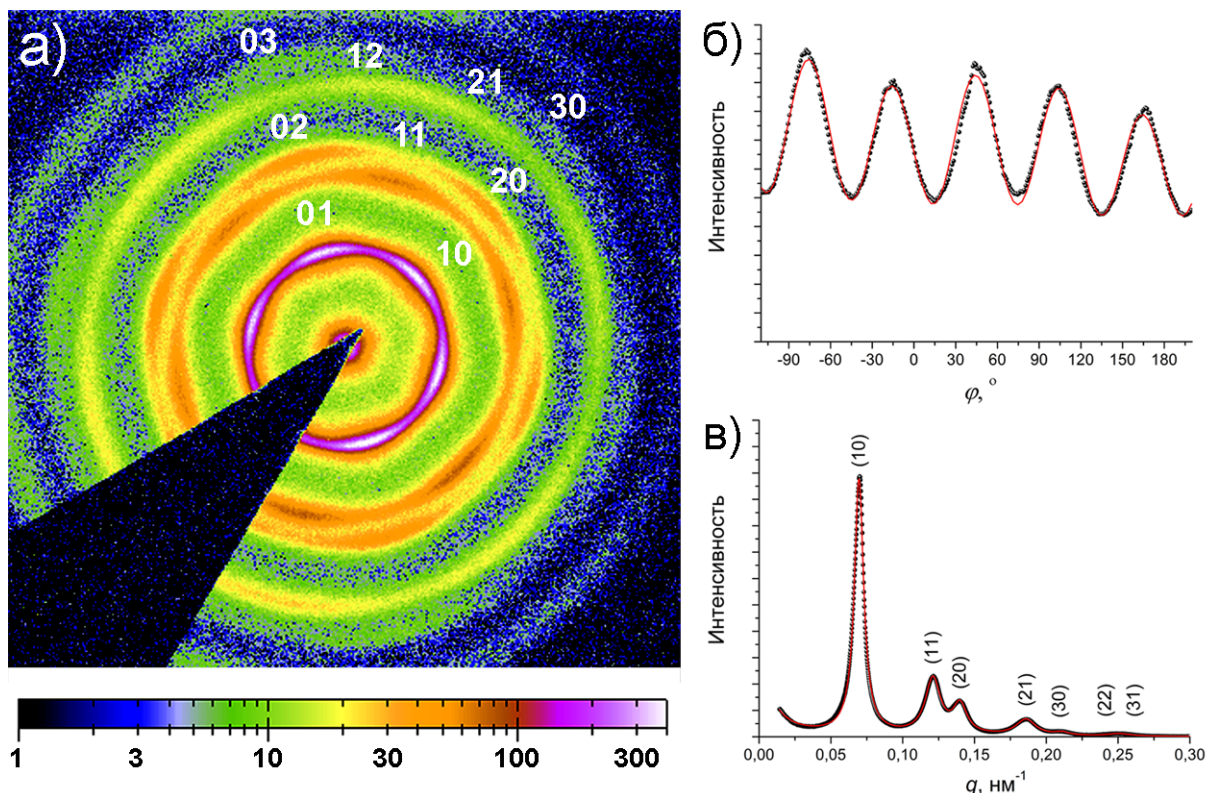


Рис. 4.15. (а) Данные малоугловой рентгеновской дифракции для анодного оксида алюминия, полученного по технологии двухстадийного анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Для некоторых рефлексов отмечены индексы hk в двумерной гексагональной сингонии. (б) Распределение интенсивности в азимутальном направлении для рефлексов первого порядка. (в) Распределение интенсивности в радиальном направлении.

Значительное уширение дифракционных максимумов в азимутальном направлении вызвано флуктуациями ориентационного порядка. Мозаичность пористой структуры была определена на основании анализа азимутального распределения интенсивности, полученного интегрированием экспериментальных дифрактограмм в узком диапазоне векторов рассеяния около q_{10} (рис. 4.15б). Наблюдаемое уширение рефлексов (ширина на полувысоте – FWHM, найденная из описания экспериментальных данных суммой Гауссов – см. сплошную линию на рис. 4.15б) соответствует среднему разбросу ориентации системы пор (мозаичности структуры) и составляет величину $\delta\varphi_{10} = 36,9 \pm 0,1^\circ$.

Вид получаемых дифрактограмм сильно зависит от ориентации образца по отношению к пучку рентгеновского излучения. Отклонение пористой пленки менее чем на $0,1^\circ$ из плоскости, перпендикулярной падающему пучку, значительно изменяет наблюдаемое распределение интенсивности. На рисунке 4.16 представлены кривые качения для наиболее интенсивных дифракционных рефлексов (10) и $(\bar{1}0)$, полученные

усреднением интенсивности в правом и левом горизонтальных секторах с раствором 60° , соответственно. Вращение образца проводили вокруг оси ω (см. схему эксперимента на рис. 3.4). Каждая точка на графике соответствует интегральной интенсивности дифракционного пика первого порядка, полученной в результате описания зависимости $I(q)$ суммой функций Лоренца (см. сплошную линию на рис. 4.15в). Следует отметить, что кривые смещены друг относительно друга на величину $\sim 0,06^\circ$, что соответствует значению дифракционного угла для данных отражений ($2\theta_{10} = 0,0603^\circ$). Уширение полученных кривых (β) определяется корреляционной длиной (L_z) пористой структуры вдоль направления роста каналов:

$$L_z = \frac{2\pi}{\delta q_z} = \frac{2\pi}{q_{10} \sin \beta}, \quad (4.6)$$

где δq_z – уширение дифракционного максимума (10) вдоль прямого пучка, q_{10} – вектор рассеяния, соответствующий отражению (10). Принимая $\beta = 0,419^\circ$ и $q_{10} = 0,070 \text{ нм}^{-1}$, получаем $\delta q_z = q_{10} \sin \beta = 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$, что в прямом пространстве соответствует $L_z = 2\pi/\delta q_z = 12,3 \text{ мкм}$. Физический смысл значения L_z можно представить как среднюю толщину пористой пленки, на протяжении которой отклонение между каналами анодного оксида алюминия и прямолинейным направлением роста пор составляет величину меньшую, чем диаметр канала.

Здесь необходимо обсудить возможные ограничения данного метода определения величины L_z . В частности, корреляционная длина рентгеновского пучка в продольном направлении (l_{long}) зависит от спектральной ширины ($\Delta\lambda$) источника излучения. В условиях проведенного эксперимента ($\lambda = 0,95 \text{ \AA}$ и $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$) $l_{\text{long}} = \lambda^2/\Delta\lambda = 0,5 \text{ мкм}$. Другими словами, рентгеновский пучок состоит из волновых пакетов значительно более коротких, чем корреляционная длина каналов. Однако данный факт не ограничивает разрешение кривых качания, так как действительная длина когерентных взаимодействий в продольном направлении определяется как $l_{\text{long}}/(2\sin^2\theta)$ и составляет $\sim 10^6 \text{ мкм}$ [118]. Таким образом, в условиях дифракционного эксперимента в малых углах монохроматичностью излучения можно пренебречь. Более

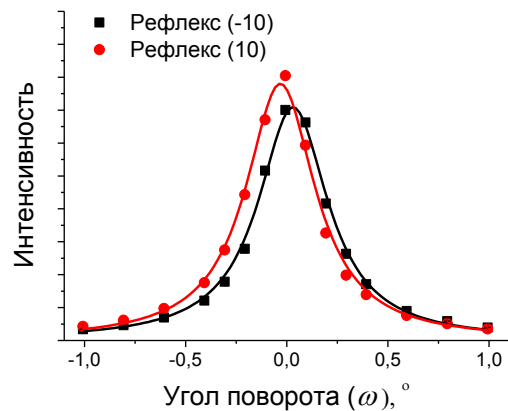


Рис. 4.16. Кривые качания вокруг вертикальной оси для дифракционных максимумов первого порядка. Показана аппроксимация экспериментальных точек функцией Лоренца.

серьезные ограничения накладывает угловая расходимость волновых пакетов [119]. В частности, при фокусировке пучка линзами, расположенными перед образцом, фронт волны оказывается слегка изогнут. Уширение в данном случае определяется апертурой линзы (~ 500 мкм) отнесенной к расстоянию от линзы до детектора (около 7 м в геометрии эксперимента). Это приводит к угловой расходимости пучка около 70 микрорadian или $0,004^\circ$, что значительно меньше экспериментально измеренного значения β . Таким образом, инструментальные ограничения использованной дифракционной установки не влияют на точность получаемых результатов.

В условиях эксперимента большой вклад в наблюдаемое распределение интенсивности вносит эффект динамической дифракции [120]. Единичная пора длины L , ориентированная вдоль рентгеновского пучка, будет давать сдвиг фазы $\chi = (2\pi/\lambda) \cdot L \cdot (1 - n)$, где $n = 1 - 5,2 \cdot 10^{-6}$ – показатель преломления оксида алюминия в условиях эксперимента. На расстоянии $L = 12$ мкм сдвиг фазы составляет величину $\sim \pi$. Кинематический подход, который подразумевает слабое вторичное рассеяние, применим при гораздо меньших сдвигах фаз. Таким образом, полученная величина корреляционной длины в продольном направлении может являться оценкой снизу для L_z .

В радиальном направлении интенсивность рассеяния $I(q)$ с точностью до постоянного коэффициента может быть представлена в следующем виде:

$$I(q) \propto F(q)S(q), \quad (4.7)$$

где $F(q)$ и $S(q)$ – форм-фактор и структурный фактор, соответственно. $F(q)$ зависит от формы единичной поры, тогда как $S(q)$ описывает взаимное расположение каналов в АОА. Следует отметить, что экспериментальное определение вклада этих двух составляющих в суммарную интенсивность рассеяния в случае анализа структуры анодного оксида алюминия невозможно. Однако, форм-фактор может вычислить теоретически [121] на основании размера и формы рассеивающих элементов. Строго говоря, каналы пористой пленки анодного оксида алюминия имеют воронкообразную форму, вследствие увеличения диаметра в верхней части мембраны из-за химического растворения оксида алюминия в процессе продолжительного окисления [16]. Для простоты вычислений в данной работе пористая структура была представлена как набор полидисперсных цилиндров. В этом случае с учетом распределения пор по размерам $h(r)$ и ориентации $g(\alpha)$ выражение для вычисления $F(q)$ принимает следующий вид:

$$F(q) \propto \iint g(\alpha)h(r) \frac{f^2(q, \alpha, r) \sin \alpha}{V_{cyl}} d\alpha dr, \quad (4.8)$$

где

$$f(q, \alpha, r) = V_{cyl} j_0 \left(\frac{q L_{cyl} \cos \alpha}{2} \right) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)}, \quad (4.9)$$

$$V_{cyl} = \pi r^2 L_{cyl}, \quad (4.10)$$

$$j_0(x) = \sin(x)/x, \quad (4.11)$$

$J_1(x)$ – функция Бесселя первого порядка, r , L_{cyl} и V_{cyl} – радиус, длина и объем цилиндра, соответственно, а α определяется как угол между осью цилиндра и вектором рассеяния $\mathbf{q}$. Интеграл по α усредняет форм-фактор по всем возможным ориентациям цилиндров относительно $\mathbf{q}$, а интеграл по r необходим для учета полидисперсности радиусов пор в оксидной пленке.

Для анализа распределения пор по размерам были использованы методы растровой электронной микроскопии и капиллярной конденсации азота при 77 К. Отметим, что исходя из данных микроскопии диаметр пор можно оценить только с верхней стороны мембраны: с нижней стороны поры заканчиваются сплошным барьерным слоем, а после его удаления диаметр каналов определяется продолжительностью химического травления. На рисунке 4.17 представлены результаты статистической обработки микрофотографий и распределение, рассчитанное исходя из кривых адсорбции/десорбции по методу ВЈН [112]. Согласно данным РЭМ (рис. 4.17а) диаметр пор на верхней стороне оксидной пленки, полученной анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0-4 °С и напряжении 40 В, оказывается равен $32,7 \pm 2,9$ нм, что больше среднего диаметра пор, найденного по методу ВЈН – $30,8 \pm 7,8$ нм. Наблюдаемое различие подтверждает небольшое отклонение формы пор от цилиндрической. Поскольку дифракционные картины были получены в геометрии на пропускание, для вычисления величины $F(q)$ использовали результаты адсорбционных измерений, представляющих данные, усредненные по всей толщине оксидной пленки.

Оценка распределения пор по ориентации была проведена из кривых качания образца (рис. 4.16). В качестве функции $g(\alpha)$ было использовано распределение Лоренца с центром в $\pi/2$ и дисперсией, равной ширине кривой качания.

Форм-фактор, рассчитанный для цилиндров с полидисперсностью 47 %, средним радиусом 15 нм, длиной 12 мкм и углом разориентации пор вдоль направления их роста $\beta = 0,42^\circ$, представлен на рисунке 4.18а. Выражение $F(q)$, полученное на основании уравнений (4.8) – (4.11), было нормировано так, чтобы $F(q \rightarrow 0) = 1$. В отличие от форм-фактора идеального цилиндра рассчитанная кривая $F(q)$ не имеет четко выраженных минимумов, однако интенсивность рассеяния очень быстро уменьшается с увеличением q .

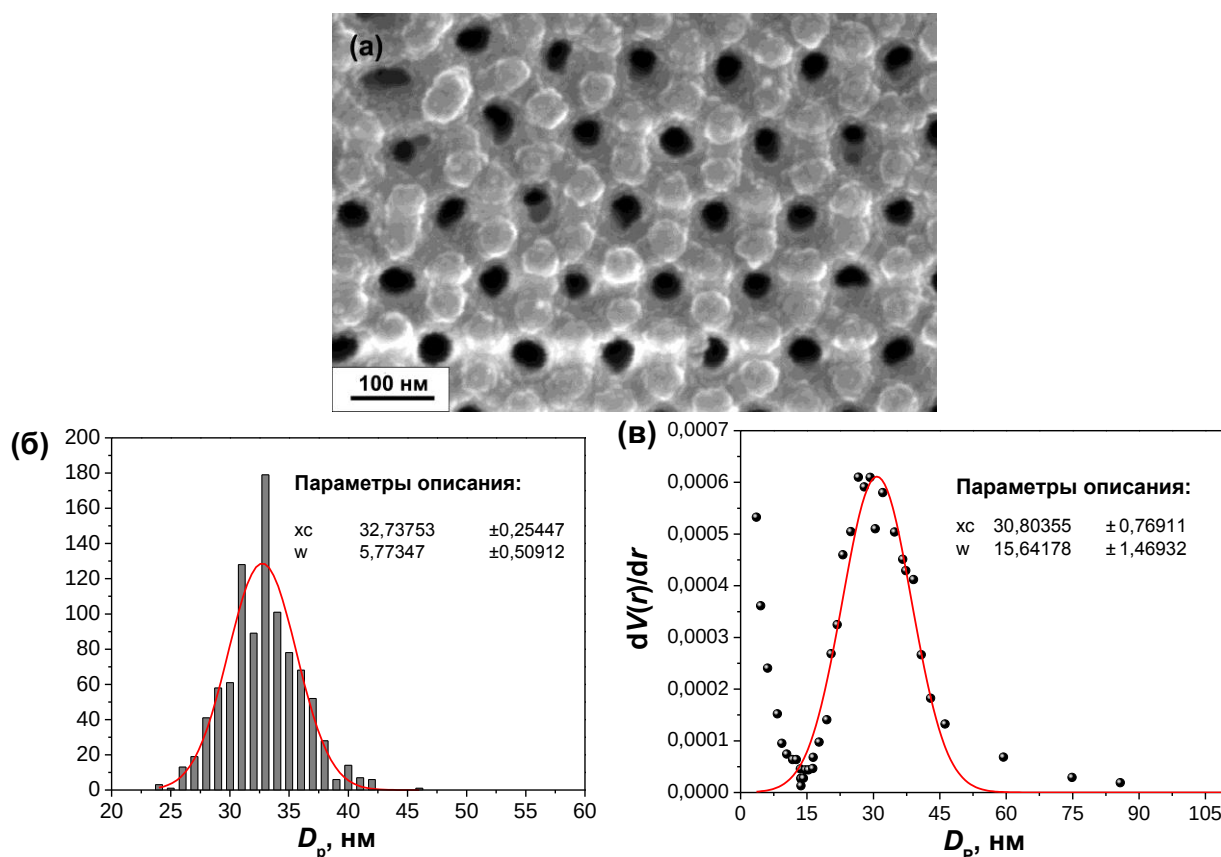


Рис. 4.17. (а) Изображение растровой электронной микроскопии верхней стороны пористой пленки, полученной в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0-4 °С и напряжении 40 В; распределение пор по размерам на основании данных микроскопии (б) и адсорбционных измерений (в).

Структурный фактор $S(q) = I(q)/F(q)$, нормированный на интенсивность рефлекса (10), а также его аппроксимация суммой лоренцианов представлены на рисунке 4.18б.

Отметим, что теоретическая кривая очень точно описывает экспериментальные данные. Исходя из полученного описания для каждого дифракционного пика был определен набор параметров: положение (q_{hk}), интегральная интенсивность (I_{hk}) и радиальная ширина (δq_{hk}). Для анализа и последующего обсуждения были использованы дифракционные максимумы с $q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$, так как рефлексы более высоких порядков имеют малую интенсивность, в связи с чем оказываются чрезвычайно чувствительны к способу вычитания фона.

Наблюдаемые дифракционные максимумы (табл. 4.2) соответствуют гексагональному упорядочению пор, а также позволяют с высокой точностью определить периодичность пористой структуры. Уточнение данного параметра приводит к среднему расстоянию между соседними порами $D_{\text{int}} = 103,6 \pm 0,1 \text{ nm}$. Необходимо подчеркнуть, что полученное значение хорошо согласуется с результатами исследований методом растровой электронной микроскопии, а также литературными данными.

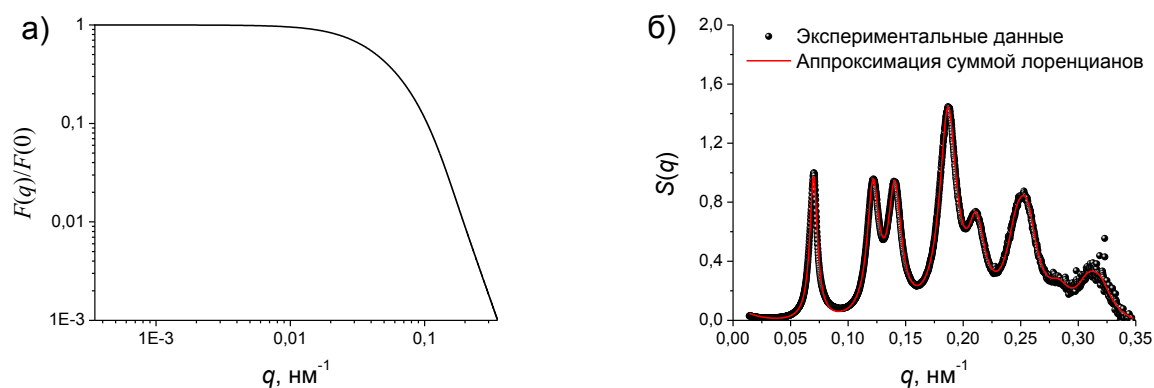


Рис. 4.18. Форм-фактор единичной поры (а) и структурный фактор радиального распределения интенсивности малоуглового рассеяния (б) для пористой пленки анодного оксида алюминия, полученной анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В.

Таблица 4.2. Параметры описания структурного фактора радиального распределения интенсивности малоуглового рассеяния на рисунке 4.18б. Представлены положение (q_{hk}), интегральная интенсивность (I_{hk}) и ширина на полувысоте – FWHM (δq_{hk}) для дифракционных максимумов различных порядков.

hk	Положение (q_{hk}), nm^{-1}	Интегральная интенсивность (I_{hk}), у.е.	Ширина (δq_{hk}), nm^{-1}
(10)	$0,06998 \pm 0,00002$	$0,0125 \pm 0,0001$	$0,00731 \pm 0,00006$
(11)	$0,12179 \pm 0,00003$	$0,0170 \pm 0,0002$	$0,01153 \pm 0,00011$
(20)	$0,14048 \pm 0,00004$	$0,0182 \pm 0,0002$	$0,01291 \pm 0,00013$
(21)	$0,18683 \pm 0,00003$	$0,0389 \pm 0,0003$	$0,01714 \pm 0,00009$
(30)	$0,21136 \pm 0,00007$	$0,0154 \pm 0,0004$	$0,01762 \pm 0,00029$
(22)	$0,24626 \pm 0,00052$	$0,0135 \pm 0,0030$	$0,01901 \pm 0,00078$
(31)	$0,25603 \pm 0,00048$	$0,0191 \pm 0,0034$	$0,01939 \pm 0,00131$
(40)	$0,28399 \pm 0,00050$	$0,0055 \pm 0,0009$	$0,02643 \pm 0,00267$
(32)	$0,31046 \pm 0,00030$	$0,0071 \pm 0,0033$	$0,01768 \pm 0,00110$
(41)	$0,32243 \pm 0,00028$	$0,0081 \pm 0,0032$	$0,02502 \pm 0,00306$

Для количественного анализа ширины дифракционных максимумов следует оценить возможное инструментальное уширение рефлексов. Для этого в работе был измерен профиль прямого пучка, ширина которого составила $\Delta = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (рис. 4.19). Для сравнения на рисунке также приведен радиальный профиль для рефлекса (10) исследуемого образца. Отчетливо видно, что инструментальное уширение, в качестве которого в настоящей работе принимается ширина прямого пучка, оказывается намного меньше δq для рефлексов. Следовательно, использованная техника малоугловой

рентгеновской дифракции позволяет регистрировать профиль линий с высокой точностью. Поскольку инструментальное уширение (Δ) вносит статистически независимый вклад в экспериментально наблюдаемую ширину дифракционных максимумов ($\delta q_{\text{экс.}}$), его можно учесть следующим образом: $(\delta q_{\text{экс.}})^2 = \Delta^2 + (\delta q_{\text{ист.}})^2$, где $\delta q_{\text{ист.}}$ – истинная ширина рефлексов. В дальнейшем для проведения расчетов в качестве ширины дифракционных максимумов выступает величина $\delta q_{\text{ист.}}$.

Из радиального уширения рефлексов (10) было найдено, что позиционный порядок в исследуемой пористой структуре является короткодействующим. Он не распространяется далее $m = q_{10} / \delta q_{10} \approx 10$ периодов структуры для пленок, полученных по методике двухстадийного анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Нарушение позиционного порядка может происходить не только на границах доменов, но и внутри них на искажениях решетки различных типов (см. рис. 2.26). При этом математическая обработка дифракционных картин позволяет разделить влияние двух вышеупомянутых видов дефектов на позиционный порядок структуры. Границы доменов приводят к резкой потере позиционного порядка. Как следствие, все дифракционные рефлексы оказываются уширены на одну и ту же величину, обратно пропорциональную размеру доменов. С другой стороны, деформации решетки (например, вызванные микронапряжениями) приводят к монотонному спаду позиционного порядка. В результате дальние дифракционные рефлексы уширены сильнее, чем рефлексы в малоугловой области [96, 103, 122].

Поскольку конечный размер кристаллитов (Λ) и микронапряжения (ε) являются статистически независимыми величинами, их вклад в уширение дифракционных максимумов можно представить как

$$\delta q_{hk}^2 = \delta q_0^2 + (k\varepsilon)^2, \quad (4.12)$$

где k – константа, которая зависит от определения физического смысла микронапряжений. Здесь и далее под микронапряжениями будем понимать дисперсию межплоскостных расстояний в пористой структуре.

Экспериментально наблюдаемая зависимость квадратов ширины дифракционных максимумов от q^2 хорошо описывается линейной функцией согласно уравнению (4.12) со свободным членом $\delta q_0^2 = (1,31 \pm 0,32) \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-2}$ и тангенсом угла наклона $(k\varepsilon)^2 = (7,71 \pm 0,28) \cdot 10^{-3}$ (рис. 4.19). Размер доменов пористой структуры можно определить как $\Lambda = 2\pi B / \delta q_0$, где B – константа порядка 1, которая зависит от формы доменов. Принимая $B = 1$, можно получить $\Lambda \approx 2 \text{ мкм}$. Данная величина близка к среднему размеру доменов, который можно найти исходя из анализа данных растровой электронной

микроскопии (рис. 4.8). Однако следует отметить, что точное определение δq_0^2 из дифракционных данных затруднено в силу малости определяемой величины и ее высокой чувствительности даже к малому изменению параметров описания экспериментальных данных. Напротив, вклад микронапряжений в уширение дифракционных рефлексов оказывается существенным даже для отражений низших порядков. Таким образом, позиционный порядок в большей степени теряется внутри доменов, чем на их границах.

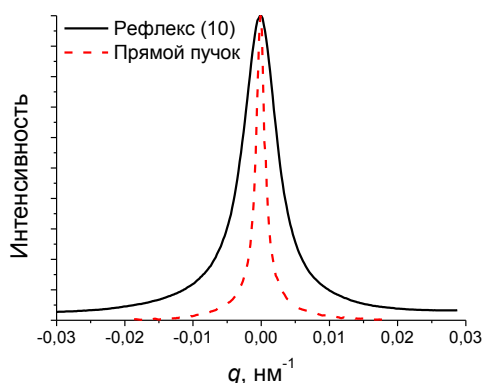


Рис. 4.19. Радиальный профиль рефлекса (10) пористой структуры, полученной анодированием Al в 0,3 М щавелевой кислоте при $U = 40$ В, и профиль прямого пучка (инструментальное уширение). Для удобства сравнения центры пиков смещены к нулю.

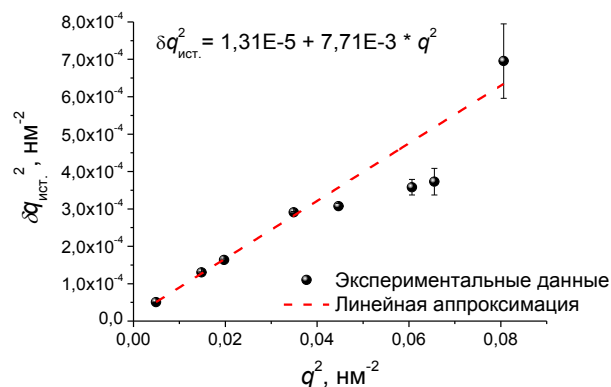


Рис. 4.20. Квадрат радиального уширения $(\delta q_{hk})^2$ дифракционных максимумов hk в зависимости от квадрата вектора рассеяния q^2 .

Таким образом, в данном разделе приведен пример количественного анализа дифракционных картин малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. В результате получен набор параметров, который позволяет характеризовать ориентационные, позиционные и продольные корреляции в системе пор анодного оксида алюминия. Представленная методика является универсальной и может быть использована для анализа пористых пленок с различными параметрами структуры и различной степенью упорядоченности.

4.3. Формирование пористых оксидных пленок на поликристаллических фольгах алюминия

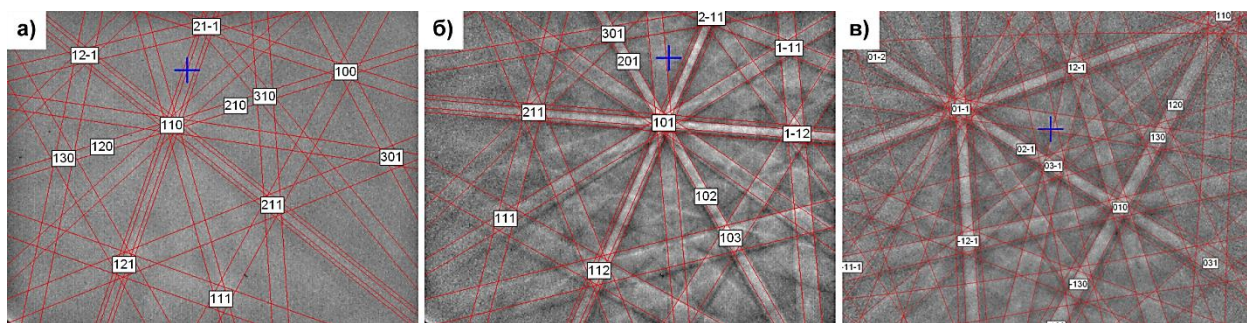
4.3.1. Микроструктура алюминиевой подложки

Дифракционные исследования пленок анодного оксида алюминия свидетельствуют, что ориентационные корреляции в пористой структуре сохраняются на достаточно большой площади ($\sim 0,1 \text{ см}^2$). Результаты предыдущих исследований [42], в которых показано влияние микроструктуры подложки на степень упорядоченности

системы пор (см. раздел 2.6.2), позволяют предположить, что в качестве основного фактора, ограничивающего распространение ориентационного порядка, выступают границы зерен алюминия. Для проверки данной гипотезы в рамках настоящей работы проведено детальное исследование взаимосвязи между ориентацией системы пор и микроструктурой алюминия, выступающего в качестве исходного материала.

После проведения рекристаллизационного отжига (см. раздел 3.2.1) использованные в работе алюминиевые фольги состояли из крупных зерен, линейный размер которых составляет несколько миллиметров. По данным оптической микроскопии карта расположения зерен идентична на обеих сторонах металлической пластины. Таким образом, структуру алюминия можно представить как совокупность взаимно разориентированных кристаллитов металла, толщина которых равна толщине используемой фольги (около 0,5 мм). Данный факт значительно упрощает исследование кристаллической структуры подложки и позволяет задействовать для этой цели методы анализа поверхности.

Для количественной аттестации текстуры алюминиевых подложек использовали метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). При проведении измерений с отшлифованной алюминиевой пластины наблюдаемые линии Кикучи оказываются достаточно плохо разрешены (рис. 4.21а). Возможной причиной этого является аморфизация приповерхностного слоя алюминия при его механической полировке. После травления подложки в смеси кислот (см. раздел 3.3.1) или электрохимической полировки поверхности (см. раздел 3.2.1) линии Кикучи становятся более четкими и разрешенными (рис. 4.21б, в), и их индентификация значительно упрощается. Метод ДОРЭ позволил составить карту ориентации зерен металла на поверхности подложки с шагом 50 мкм (рис. 4.22). По полученным данным размер зерен металла достигает 37 мкм^2 .



После аттестации микроструктуры металла алюминиевую подложку подвергали двухстадийному анодному окислению в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В с целью получения оксидной пленки с упорядоченной пористой структурой.

Визуальные наблюдения свидетельствуют, что на поверхности пленки анодного оксида алюминия присутствует выраженный рельеф, повторяющий карту зерен исходного металла (см. вставку на рис. 4.22). Необходимо отметить, что перед экспериментом алюминий был тщательно отполирован, что позволяет связать наблюдаемые различия с морфологией пористого оксидного слоя. Для прецизионного исследования толщины оксидной пленки была получена карта высотного профиля образца с использованием оптического профилометра Wyko NT1100 (рис. 4.23а). Отчетливо видно, что полученный профиль в точности совпадает с картой кристаллографической ориентации зерен алюминия для данного образца, полученной методом дифракции обратно рассеянных электронов (рис. 4.23б). Переход с одного зерна на другое приводит к изменению толщины оксида на величину ~ 1 мкм при общей толщине оксидной пленки около 100 мкм. При этом ширина границы между областями составляет ~ 100 мкм.

Наиболее вероятно, что причина наблюдаемых различий связана с анизотропией скоростей анодного окисления алюминия в различных кристаллографических направлениях. Сопоставление карты ориентации зерен алюминия с данными профилометрии позволило установить, что чем ближе ориентация подложки к $\{111\}$, тем меньше толщина оксидной пленки (рис. 4.23в). Наблюдаемая закономерность хорошо объяснима в рамках теории цепей периодической связи (*PBC-теория* [107]), согласно которой линейная скорость химического травления кристаллического материала с ГЦК решеткой увеличивается по мере отклонения кристаллографической ориентации его зерен от наиболее устойчивой к травлению грани $\{111\}$.

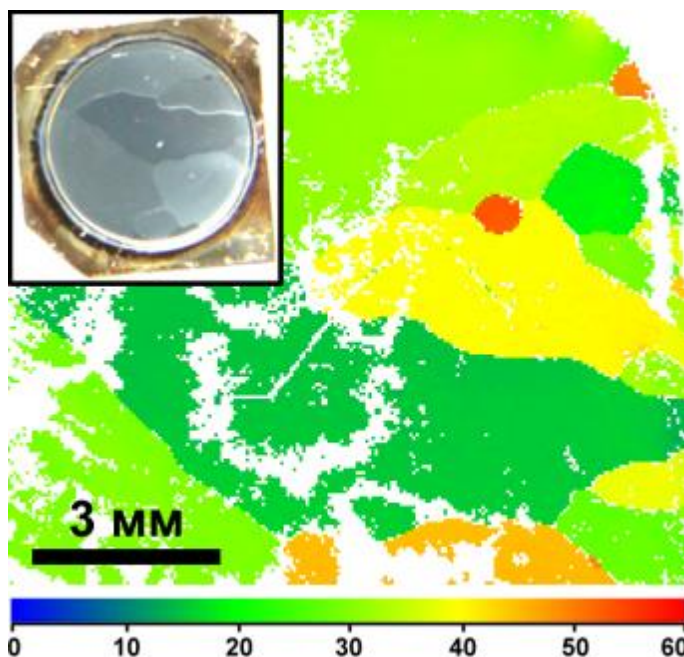


Рис. 4.22. Карта ориентации зерен алюминия, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов. Цветом показан угол отклонения плоскости зерен от ориентации $\{111\}$. На вставке – фотография оксидной пленки, сформированной на поверхности данной поликристаллической фольги.

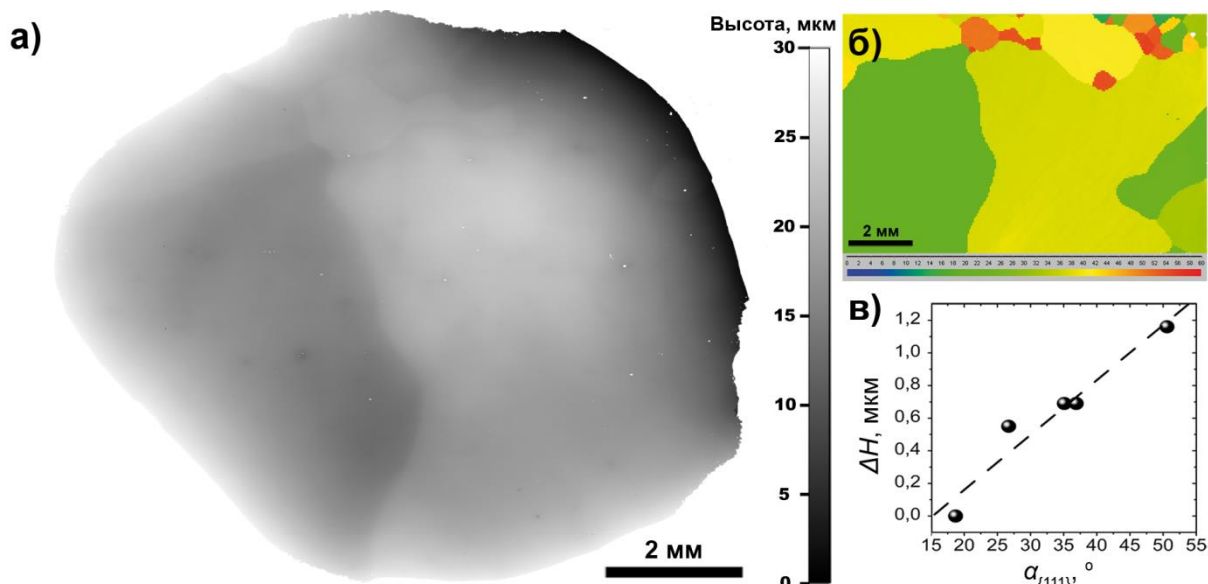


Рис. 4.23. (а) Карта высотного профиля нижней поверхности пленки анодного оксида алюминия, полученная по данным оптической профилометрии. (б) Карта кристаллографической ориентации зерен исходной алюминиевой фольги. Цветом показан угол отклонения плоскости зерен от ориентации $\{111\}$. (в) Относительная высота профиля пористой оксидной пленки, выращенной на различных зернах алюминиевой подложки, которые разориентированы от плоскости $\{111\}$ на угол α .

4.3.2. Влияние микроструктуры алюминия на ориентационные корреляции в системе пор

Как отмечалось ранее, пленки анодного оксида алюминия имеют доменную структуру: внутри домена поры формируют малодефектную гексагональную упаковку и имеют сходное направление ориентации их ближайшего окружения. Соседние домены при этом разориентированы друг относительно друга на некоторый угол в плоскости образца. Упорядоченные области, как правило, по площади не превосходят несколько квадратных микрометров даже после продолжительного анодирования. Это общая особенность для пористых пленок, полученных как на поликристаллических фольгах, так и на монокристаллах алюминия [21, 106].

Ранее было показано, что пленки анодного оксида алюминия, полученные в определенных условиях, обладают выделенным направлением ориентации системы пор в плоскости образца [42, 86]. Кроме того, ориентационные корреляции распространяются на макроскопические расстояния, превышающие несколько миллиметров. Другими словами, в процессе анодирования домены микронного размера с гексагональной упаковкой пор выстраиваются вдоль некоторых выделенных направлений в плоскости пленки на площадях $\sim 1 \text{ см}^2$. Однако границы распространения наблюдаемого ориентационного порядка в плоскости пленки до настоящего момента оставались неизвестными.

Для визуализации доменной структуры анодного оксида алюминия удобно

воспользоваться алгоритмом цветовой кодировки, основные положения которого были предложены в работе [21]. Реализация данного алгоритма, в общем случае, состоит из четырех последовательных стадий:

- обработка РЭМ изображения пористой оксидной пленки в программе ImageJ [92] с целью нахождения положения центра каждой поры на изображении в декартовой системе координат;
- поиск в полученном массиве координат центров пор ближайших соседей для каждого канала с использованием алгоритма Вороного;
- расчет угла φ_i между вектором, соединяющим выбранную пору с ближайшей соседней из числа найденных на предыдущем шаге, и положительной полуосью абсцисс (см. рис. 2.31) – данная величина переводится в интервал $[0^\circ; 59^\circ]$ путем многократного прибавления или вычитания 60° и усредняется по всем ближайшим соседям (величина $\langle\varphi\rangle$);
- раскраска поры на РЭМ изображении в зависимости от угла $\langle\varphi\rangle$ в соответствии с введенной цветовой шкалой.

В результате на основании изображения растровой электронной микроскопии формируется цветная карта, показывающая ориентацию рядов пор в плоскости оксидной пленки (рис. 4.24а, б). Применение данного алгоритма позволяет не только визуализировать доменную структуру анодного оксида алюминия, но и наглядно демонстрирует дефекты в гексагональной упаковке каналов (на изображении окрашены белым цветом).

Применение алгоритма цветовой кодировки к изображениям РЭМ при малом увеличении (рис. 4.24в) позволяет визуализировать вышеупомянутые ориентационные корреляции в структуре анодного оксида алюминия на большой площади. На изображении отчетливо видно преобладание зеленой окраски системы пор, что соответствует $\langle\varphi\rangle \sim 25^\circ$ согласно выбранной цветовой шкале. Распределение ориентации рядов пор для данного участка анализа представлено в виде гистограммы на рисунке 4.24г. На изображении виден четкий максимум, аналогичный по своей природе шести максимумам первого порядка на дифракционных картинах (см. рис. 2.32). Его положение ($\langle\varphi\rangle$) соответствует выделенному направлению ориентации системы пор, а ширина на полувысоте (FWHM) характеризует мозаичность пористой структуры ($\Delta\varphi$).

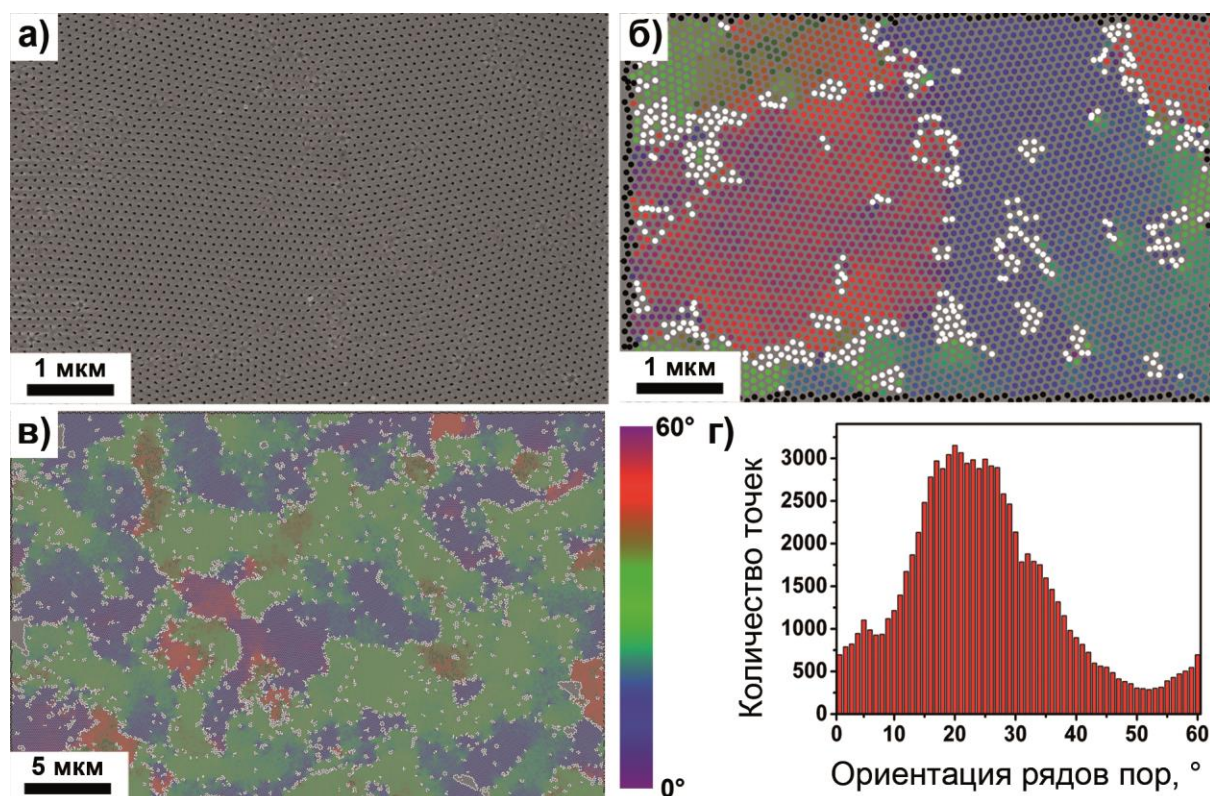


Рис. 4.24. (а) Изображение РЭМ нижней поверхности мембраны анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. (б) Изображение РЭМ после цветовой кодировки – поры раскрашены в зависимости от среднего угла ориентации ближайшего окружения. Белым показаны поры, не имеющие гексагонального окружения. (в) Изображение РЭМ при малом увеличении после цветовой кодировки. Видно присутствие выделенного направления ориентации рядов пор. (г) Распределение пор по углу ориентации для изображения на панели (в).

Для понимания природы возникновения ориентационных корреляций в структуре анодного оксида алюминия на макромасштабе в настоящей работе были определены величины $\langle \varphi \rangle$ и $\Delta \varphi$ для системы пор в пределах различных зерен алюминиевой подложки. Для определения выделенного направления ориентации на выбранном участке оксидной пленки возможно использование методов растровой электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции. Однако использование дифракционного подхода для картирования пористой пленки сопряжено со значительными инструментальными затруднениями. Поэтому в настоящей работе был применен метод РЭМ совместно с алгоритмом цветовой кодировки полученных микрофотографий. Для анализа использовали изображения, полученные с нижней стороны оксидной пленки (двухстадийное анодирование в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В) после удаления барьерного слоя. Для возможности определения направления ориентации системы пор относительно кристаллической структуры исходного металла алюминиевую подложку растворяли не полностью (см. рис. 3.3а). Края образца использовали в качестве реперных точек при сопоставлении изображений растровой электронной микроскопии с картами

кристаллографической ориентации алюминия, полученными методом дифракции обратно рассеянных электронов.

Следует отметить, что площадь единичного участка анализа пористой структуры методом РЭМ составляла $\sim 2500 \text{ мкм}^2$, что соответствует усреднению по $100 \div 200$ доменам пористой структуры или более чем 10^5 пор. Анализ был проведен в более чем 100 точках, соответствующих различным зернам поликристаллической алюминиевой фольги. Все это говорит о высокой статистической достоверности полученных данных.

На рисунке 4.25 представлены результаты сопоставления координат точек, в которых был проведен анализ пористой структуры методом РЭМ, с картой ориентации зерен металлической подложки по данным ДОРЭ. В таблице 4.3 приведены значения выделенного направления ориентации системы пор в данных точках ($\langle\phi\rangle$), а также средние значения для группы точек, лежащих в пределах одного зерна алюминия. Анализ полученных данных показывает строгую корреляцию между ориентацией рядов пор в плоскости образца и микроструктурой металла. Внутри одного зерна угол, отражающий ориентацию системы пор, совпадает для различных участков оксидной пленки. При переходе через межзеренную границу среднее направление рядов пор резко меняется.

Таким образом, полученные данные демонстрируют наличие строгой взаимосвязи между кристаллографической ориентацией металла и ориентацией системы пор анодного оксида алюминия в плоскости образца. Однако анализ пористой структуры на поверхности поликристаллических фольг со случайной кристаллографической ориентацией зерен металла не позволяет однозначно судить о причинах возникновения наблюдаемой закономерности. Для решения данного вопроса было проведено исследование процесса формирования упорядоченных пористых пленок на монокристаллах алюминия с сингулярными гранями.

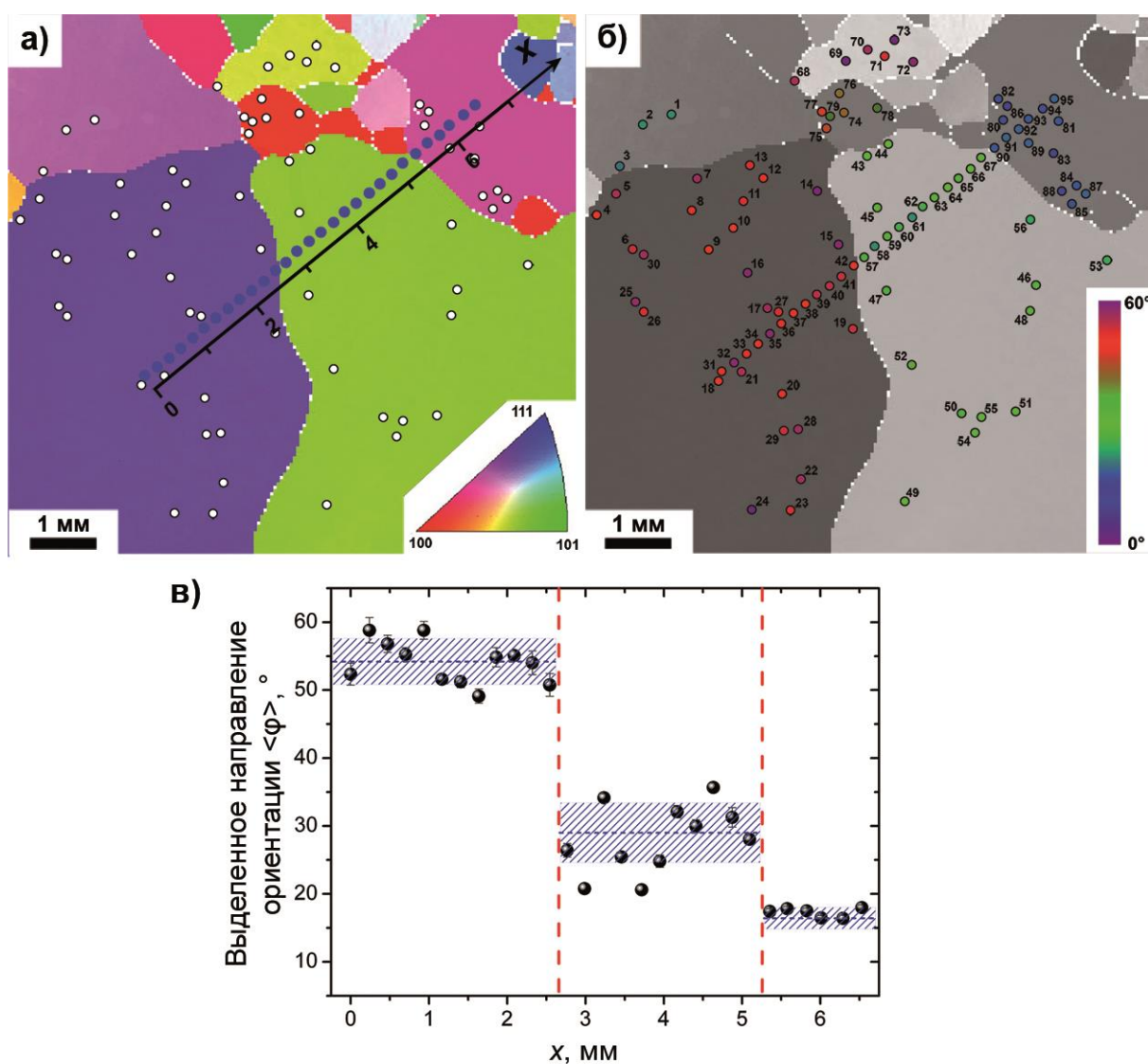


Рис. 4.25. Карты кристаллографической ориентации алюминия, полученные методом дифракции обратно рассеянных электронов, с нанесенными точками, которые соответствуют участкам исследования пористой пленки методом растровой электронной микроскопии. Цветовая шкала показывает кристаллографическую ориентацию зерен алюминия (а) и выделенное направление ориентации системы пор (б). Панель (в) иллюстрирует изменение ориентации системы пор вдоль линии синих точек на панели (а). Горизонтальные линии и заштрихованные области показывают среднее значение и стандартное квадратичное отклонение для представленной выборки, соответственно. Вертикальные линии обозначают границы зерен алюминия.

Таблица 4.3. Выделенное направление ориентации системы пор по данным растровой электронной микроскопии и последующей цветовой кодировки для оксидной пленки, выращенной на различных зернах алюминиевой фольги. Номера точек соответствуют приведенным на рисунке 4.25б. Серым выделены точки, расположенные в непосредственной близости от границ зерен, что приводит к отклонению выделенного направления ориентации системы пор от среднего значения для данного зерна.

№№	Выделенное направление ориентации $\langle\varphi\rangle$, °	Средняя ориентация по зерну, °
Зерно 1		
1	20,6 ± 0,3	20,1 ± 1,4
2	21,2 ± 0,5	
3	18,6 ± 0,9	
Зерно 2		
4	47,8 ± 0,4	54,2 ± 3,4
5	55,6 ± 0,5	
6	54,5 ± 0,2	
7	57,0 ± 0,4	
8	52,2 ± 0,4	
9	49,4 ± 0,4	
10	49,6 ± 0,4	
11	53,2 ± 0,3	
12	51,5 ± 0,4	
13	52,7 ± 0,3	
14	0,4 ± 0,3	
15	59,4 ± 0,4	
16	58,6 ± 0,3	
17	57,2 ± 0,4	
18	50,3 ± 0,3	
19	54,1 ± 0,5	
20	51,6 ± 0,2	
21	56,2 ± 0,3	
22	56,9 ± 0,3	
23	52,5 ± 0,3	
24	1,9 ± 1,5	
25	58,2 ± 1,0	
26	52,5 ± 0,4	
27	52,5 ± 0,5	
28	56,8 ± 0,6	
29	53,5 ± 0,5	
30	57,0 ± 0,5	
31	52,3 ± 1,6	
32	58,8 ± 1,3	
33	51,6 ± 0,6	
34	51,2 ± 0,9	
35	58,8 ± 1,3	
36	51,6 ± 0,6	
37	51,2 ± 0,9	
38	49,1 ± 1,0	
39	54,9 ± 1,4	

40	55,1 ± 0,6	
41	54,0 ± 1,8	
42	50,8 ± 1,7	
Зерно 3		
43	28,6 ± 0,6	29,0 ± 4,4
44	30,1 ± 1,2	
45	32,0 ± 0,6	
46	32,8 ± 1,2	
47	25,8 ± 1,2	
48	33,3 ± 1,2	
49	31,0 ± 0,8	
50	26,0 ± 1,2	
51	32,1 ± 0,7	
52	36,7 ± 0,9	
53	24,2 ± 0,3	
54	30,5 ± 0,3	
55	29,0 ± 0,6	
56	23,2 ± 1,0	
57	26,4 ± 1,0	
58	20,8 ± 1,2	
59	34,2 ± 0,6	
60	25,4 ± 0,6	
61	20,6 ± 0,7	
62	24,8 ± 0,9	
63	32,1 ± 0,9	
64	30,0 ± 0,9	
65	35,7 ± 0,7	
66	31,3 ± 1,4	
67	28,0 ± 0,6	
Зерно 4		
68	56,1 ± 0,7	57,9 ± 3,0
69	0,9 ± 0,3	
70	57,1 ± 0,3	
71	53,4 ± 0,4	
72	58,9 ± 0,3	
73	1,1 ± 0,7	
Зерно 5		
74	41,5 ± 0,7	40,7 ± 4,8
75	44,5 ± 0,5	
76	41,3 ± 1,6	
77	46,6 ± 0,8	
78	34,6 ± 0,3	
79	35,4 ± 0,6	

Зерно 6		16,4 ± 1,6
80	16,4 ± 0,2	
81	17,2 ± 0,3	
82	16,2 ± 0,2	
83	13,3 ± 0,3	
84	16,5 ± 0,3	
85	16,0 ± 0,4	
86	12,5 ± 0,3	
87	18,1 ± 0,4	

88	15,1 ± 0,3	
89	17,8 ± 0,8	
90	17,4 ± 0,4	
91	17,8 ± 0,3	
92	17,5 ± 0,4	
93	16,5 ± 0,3	
94	16,4 ± 0,5	
95	18,0 ± 0,4	

4.3.3. Влияние микроструктуры алюминия на направление роста каналов

Растровая электронная микроскопия является наиболее популярным методом исследования структуры поверхности анодного оксида алюминия. Данный подход отличается доступностью и экспрессностью, а также обладает достаточно высокой точностью. Как было показано выше, электронная микроскопия может быть использована для анализа параметров порядка пористой структуры с высокой статистикой на достаточно большой площади. Однако исследование объемной структуры пористого материала может быть выполнено только на сколе образца и только на качественном уровне. Прецизионное определение направления роста каналов, а также их средней извилистости на различных участках оксидной пленки в случае использования метода РЭМ оказывается невозможно. Для количественной аттестации продольного порядка в структуре анодного оксида алюминия в настоящей работе использован метод малоугловой рентгеновской дифракции.

На рисунке 4.26 представлена серия дифракционных картин, полученная при малых углах поворота образца относительно положения, соответствующего нормальному падению пучка на поверхность образца. Отчетливо видно, что наблюдаемые дифрактограммы чрезвычайно чувствительны к ориентации пористой оксидной пленки. В случае точной настройки положения образца, обеспечивающей на исследуемой области сонаправленность продольной оси каналов и направления распространения пучка рентгеновского излучения, удастся получить изображение с равномерным распределением интенсивности для рефлексов одного порядка (см. изображение в центре рисунка 4.26 при $\omega = \psi = 0$). При этом гексагональная симметрия дифрактограмм является следствием гексагональной упаковки каналов в плоскости пленки и объясняется наличием дальнедействующего порядка в ориентации рядов пор в структуре анодного оксида алюминия [42, 86].

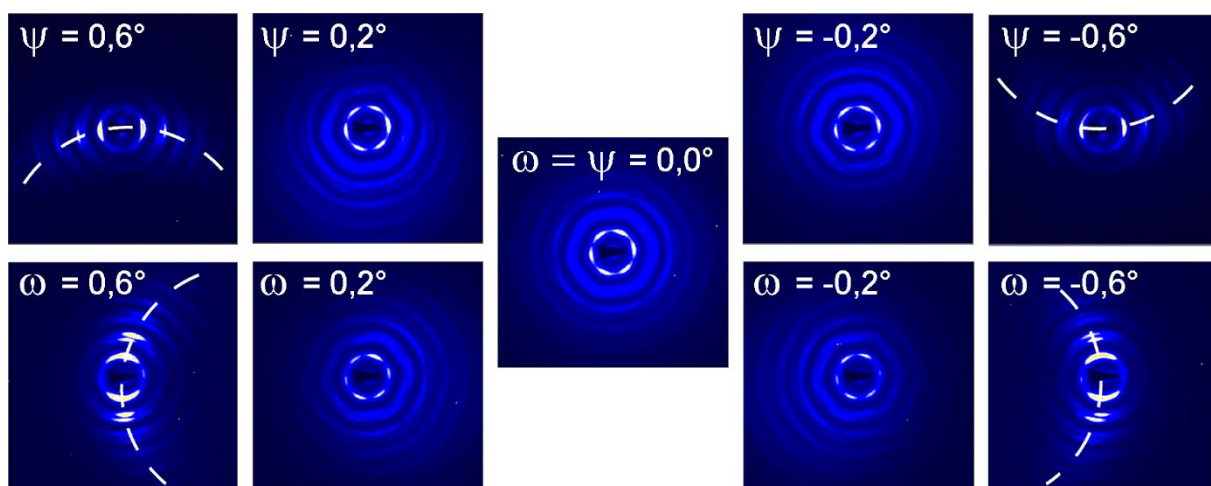


Рис. 4.26. Серия дифракционных картин, полученная в ходе вращения образца вокруг вертикальной (нижний ряд) и горизонтальной (верхний ряд) осей, расположенных в плоскости, перпендикулярной прямому пучку. В центре – дифракционная картина при нормальном падении пучка на образец. Белые пунктирные линии на дифракционных картинах показывают пересечение сферы Эвальда с плоскостью, в которой лежат дифракционные максимумы.

Детальное изучение полученных картин дифракции позволяет выявить наличие нетривиального эффекта асимметрии, который ранее наблюдался для коллоидных кристаллов из монодисперсных микросфер [118]. При положительных углах поворота $\omega(\psi)$ дифракционные максимумы в правой (нижней) части детектора обладают большей интенсивностью, чем аналогичные им в левой (верхней) части. Обратная ситуация наблюдается для отрицательных углов поворота. Данный эффект асимметрии является следствием кривизны сферы Эвальда, которая при этом чрезвычайно мала для дифракционных картин, полученных в диапазоне малых углов (например, рефлексы первого порядка имеют дифракционный угол $2\theta_{10} \approx 1,8 \times 10^{-3}$ радиан). В этом случае отклонение сферы Эвальда от плоскости будет меньше, чем $\delta q = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \frac{(2\theta)^2}{2} \approx \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \times 10^{-6}$.

Несмотря на столь малую величину, кривизна сферы отчетливо видна на рисунке 4.26 – белые пунктирные линии показывают сечение сферы Эвальда плоскостью, в которой лежат дифракционные максимумы. Необходимо отметить, что для наблюдения данного эффекта рефлексы должны быть чрезвычайно узкими вдоль оси z , т.е. δq_z должно быть сравнимо с δq . Это позволяет сделать вывод, что пористая структура обладает значительной корреляционной длиной вдоль направления роста пор.

До настоящего времени экспериментальное определение степени кривизны каналов анодного оксида алюминия вдоль направления их роста изучали исключительно на качественном уровне методами растровой электронной [71, 123] и просвечивающей электронной микроскопии [16, 89]. Как следствие, полученные в данных работах

результаты не позволяют с необходимой степенью точности и на количественном уровне характеризовать однородность каналов вдоль направления их роста. Напротив, высокая чувствительность изображений, полученных методом малоугловой дифракции, к ориентации каналов в пористых оксидных пленках открывает возможность быстрого и точного определения направления роста каналов в структуре анодного оксида алюминия.

Для нахождения среднего направления роста каналов на исследуемом участке была проанализирована серия дифракционных изображений, полученных при различных углах поворота образца вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Положение образца, при котором наблюдается равномерное распределение интенсивности для шести максимумов первого порядка, соответствует параллельному расположению каналов по отношению к рентгеновскому пучку и проявляется в минимумах на ω и ψ сканах (рисунок 4.27). Каждая точка на рисунке 4.27 отражает интенсивность рефлексов (10), полученных при различных углах поворота образца. В случае ω и ψ сканов интенсивность дифракционных максимумов была проанализирована в вертикальном (верхний и нижний сектора) и горизонтальном (левый и правый сектора) направлениях, соответственно.

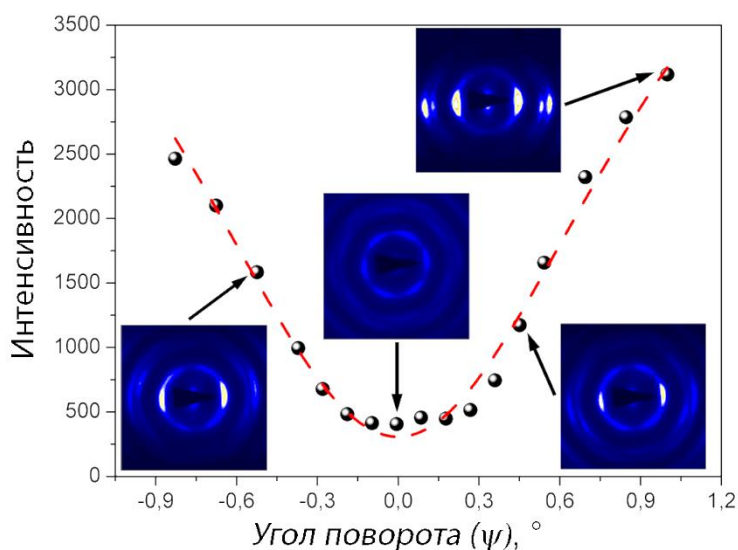


Рис. 4.27. Вариации интенсивности для Брегговских рефлексов (10), расположенных в левом и правом секторах дифракционных картин, в процессе вращения образца вокруг горизонтальной оси (ψ скан). Представлены характерные дифракционные картины для некоторых углов поворота. Экспериментальные точки аппроксимированы функцией Лоренца (пунктирная линия).

Следует отметить, что рассеяние рентгеновского излучения в используемом режиме ($\lambda = 1,61 \text{ \AA}$, толщина пленки 100 мкм, расстояние между порами $\sim 100 \text{ нм}$) происходит в динамическом режиме за пределами борновского приближения [124]. Этот факт ограничивает возможность использования стандартной процедуры регистрации кривых качания, а именно анализ интенсивности отражений первого порядка в

горизонтальной плоскости в ходе вращения образца вокруг вертикальной оси (ω скан), что необходимо для определения уширения дифракционных максимумов вдоль направления распространения прямого пучка. Однако при этом динамический режим рассеяния не ограничивает использование дифракционного подхода для нахождения среднего направления роста каналов вдоль прямого пучка по вышеописанной процедуре.

Для получения данных об ориентации каналов с различных участков оксидной пленки, выращенной на поверхности поликристаллической алюминиевой фольги, была использована процедура картирования. Фотография образца анодного оксида алюминия с нанесенными точками, в которых было проведено исследование пористой структуры методом малоугловой рентгеновской дифракции, представлена на рисунке 4.28а. Направление роста каналов на различных участках пористой пленки было установлено путем определения углов ω и ψ , при которых наблюдается равномерное распределение интенсивности по шести рефлексам первого порядка. В некоторых точках (заполненные символы на рис. 4.28) были построены кривые качания вокруг двух перпендикулярных осей (ω и ψ сканы). Положение минимума интенсивности на данных кривых соответствует расположению каналов анодного оксида алюминия вдоль прямого пучка рентгеновского излучения. Необходимо отметить, что определение направления роста каналов с помощью двух вышеописанных методов дает сходные значения с очень высокой точностью (см. точки 17, 22, 29 и 32 на рис. 4.28).

На рисунке 4.28б обобщены результаты картирования. Отчетливо видно, что направление роста каналов остается постоянным ($\pm 0,2^\circ$) в пределах одного зерна алюминиевой подложки. Напротив, переход через межзеренную границу приводит к значительному изменению среднего направления роста каналов на $1 \div 2$ градуса. Точки, расположенные на границах зерен или неподалеку от края образца выбиваются из данной закономерности (см. точки 3, 7 и 12 на рис. 4.28).

Можно предположить две причины наблюдаемых различий в направлении роста каналов на различных зернах алюминия: (i) рост пор перпендикулярно поверхности слегка наклоненных зерен металла (рис. 4.29а); (ii) отклонение каналов от нормали к поверхности образца (рис. 4.29б), например, вследствие анизотропии скоростей окисления металла в различных кристаллографических направлениях.

В случае роста каналов строго перпендикулярно поверхности металла (рис. 4.29а) угол разориентации системы пор на различных зернах поликристаллической подложки (γ) полностью эквивалентен углу наклона поверхности соседних кристаллитов. Принимая во внимание, что линейный размер зерен алюминия (L) по данным дифракции обратно рассеянных электронов составляет 5-10 мкм (см. раздел 4.3.1), а разница в направлении

роста каналов на соседних зернах составляет 1-2 градуса, разница в высоте на границе зерен $\Delta h = L \cdot \sin(\gamma)$ в этом случае должна составлять величину порядка 100 мкм. Однако профилометрическое исследование поверхности пористой оксидной пленки не обнаруживает столь значительной разницы в толщине анодного оксида алюминия. Как правило, вариации толщины образца на межзеренной границе не превышают нескольких микрон (см. рисунок 4.23). Таким образом, второй сценарий более реалистичен (рис. 4.29б).

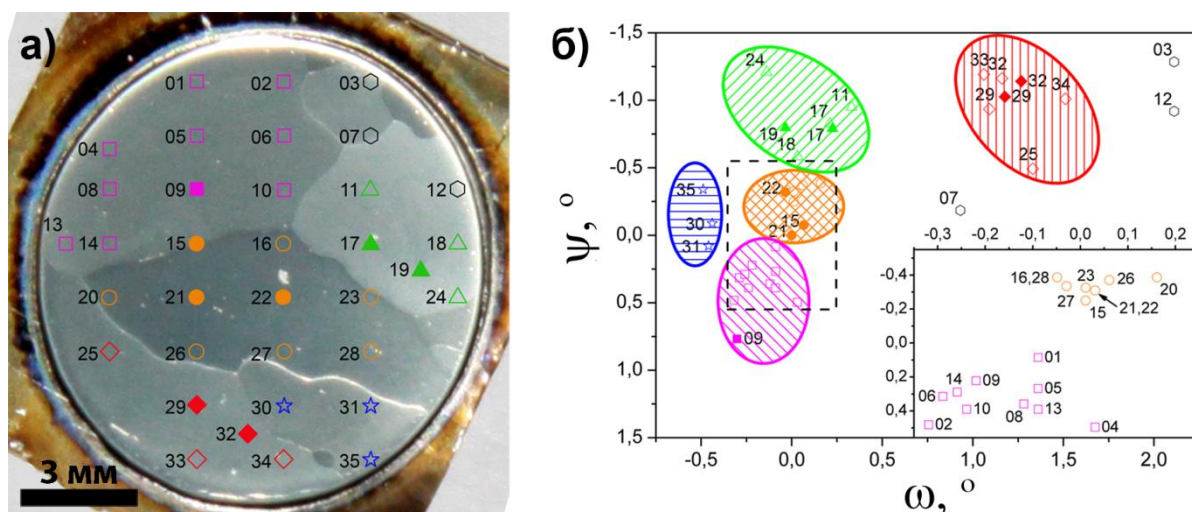


Рис. 4.28. (а) Фотография пленки анодного оксида алюминия, полученной на поликристаллической фольге по методике двухстадийного анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Пронумерованные точки отображают места, в которых были проведены дифракционные исследования структуры. Для заполненных точек направление роста каналов было уточнено из угловой зависимости интенсивности Брегговских максимумов. (б) Направление роста каналов в различных точках пленки анодного оксида алюминия в координатах углов поворота вокруг вертикальной (ω) и горизонтальной (ψ) осей, расположенных в плоскости, перпендикулярной прямому пучку. Номера точек совпадают с аналогичными на изображении на панели (а). На вставке – увеличенное изображение центральной части графика.

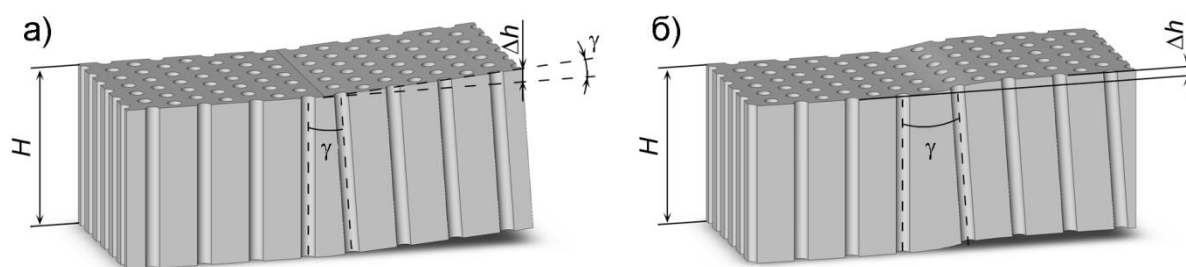


Рис. 4.29. Схематичное изображение пористой пленки анодного оксида алюминия на границе двух зерен: (а) все каналы перпендикулярны поверхности пористой пленки; (б) поры отклоняются от нормали к поверхности образца на малый угол γ .

Согласно теории цепей периодической связи (*РВС-теория* [107]) наиболее устойчивыми к травлению являются грани $\{111\}$ и $\{100\}$ кристаллической решетки алюминия. Мы предполагаем, что данные сингулярные грани могут определять

закономерности роста каналов оксидной пленки, которые были установлены в ходе проведенного эксперимента. Данный эффект будет наиболее выражен, когда кристаллографическая плоскость с высокой симметрией располагается по нормали к поверхности образца. В этом случае, если угол между данной плоскостью и направлением роста пор достаточно мал, пересечение стабильной грани в процессе роста пор оказывается энергетически не выгодным из-за затрудненного транспорта ионов кислорода через плоскость с плотной упаковкой атомов алюминия. Это приводит к отклонению направления роста пор от нормали к плоскости образца к направлению, параллельному кристаллографической плоскости с высокой плотностью упаковки атомов.

Необходимо отметить, что дифракционные картины, полученные в оптимальной ориентации образца, значительно не изменяются (не поворачиваются) в пределах одного зерна алюминиевой подложки, свидетельствуя о наличии дальнего ориентационного порядка. Данные наблюдения хорошо согласуются с закономерностями, установленными ранее на основании картирования пористой структуры анодного оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии (см. раздел 4.3.2).

Для более полного понимания природы и механизма взаимосвязи атомной кристаллографической структуры алюминиевой подложки и пористой структуры анодного оксида алюминия были проведены дополнительные эксперименты с монокристаллами алюминия с сингулярными гранями.

4.4. Формирование пористых оксидных пленок на сингулярных гранях монокристаллов алюминия

Исследование морфологии пленок анодного оксида алюминия на поверхности поликристаллических фольг позволило обнаружить корреляцию между микроструктурой алюминиевой подложки и выделенным направлением ориентации системы пор в плоскости образца (см. раздел 4.3.2). Для установления природы наблюдаемой взаимосвязи было проведено исследование пористых пленок, полученных анодным окислением монокристаллов алюминия с сингулярными гранями (100), (110) и (111).

4.4.1. Особенности анодного окисления сингулярных граней

Вне зависимости от кристаллографической ориентации монокристалла, общее поведение временных зависимостей плотности тока, регистрируемых в процессе анодирования (рис. 4.30), аналогично графикам $j(t)$ для различных условий эксперимента на поликристаллических фольгах, которые были подробно разобраны в разделах 4.1.3 и 4.1.4. В то же время отчетливо видны различия в значениях плотности тока для

монокристаллов различной ориентации, окисленных в идентичных условиях. В частности для второй стадии анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В на финальном участке зависимости $j(t)$ величина плотности тока отличается более чем на 10 % и составляет 2,34 мА/см², 1,97 мА/см² и 1,74 мА/см² для монокристаллов Al(110), Al(100) и Al(111), соответственно (см. табл. 4.4). В случае анодирования в «жестких» условиях различия в плотностях тока становятся менее существенными, однако наблюдаемая закономерность сохраняется: максимальная плотность тока наблюдается на алюминии с ориентацией (110), далее следует Al(100) и минимальное значение в случае Al(111).

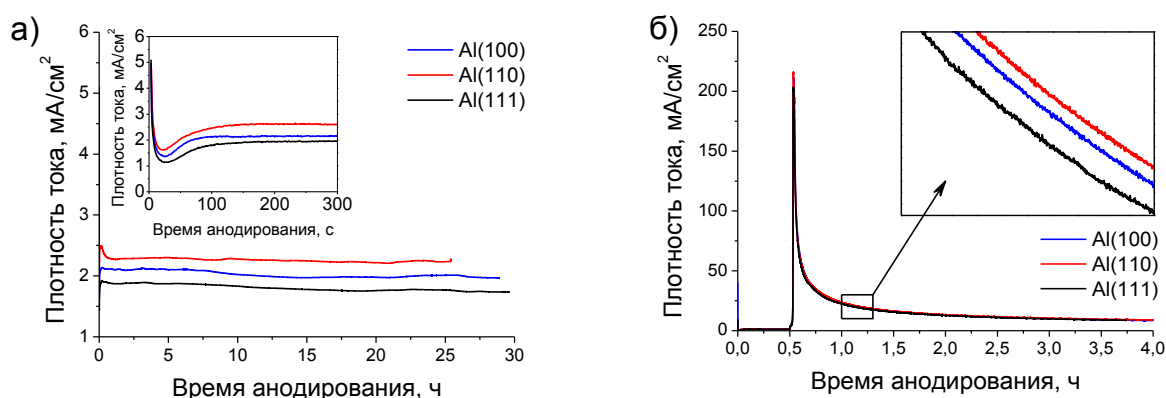


Рис. 4.30. Временные зависимости плотности тока, регистрируемые в процессе анодного окисления монокристаллов алюминия с различной ориентацией в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. (а) Анодирование в «мягких» условиях при $U = 40$ В (вторая стадия), на вставке – увеличенное изображение начального участка графика. (б) Анодирование в «жестких» условиях при $U = 120$ В, на вставке – увеличенное изображение произвольного участка графика.

Таблица 4.4. Плотности тока, регистрируемые в процессе анодного окисления монокристаллов алюминия с различной кристаллографической ориентацией. Приведены значения плотности тока, протекающие при $Q = 210$ Кл для второй стадии анодного окисления в «мягких» условиях ($U = 25$ и 40 В) и при $Q = 260$ Кл в случае анодирования в «жестких» условиях ($U = 120, 130$ и 140 В). Ориентация монокристалла показана цветом: Al(100) – синий, Al(110) – красный, Al(111) – черный.

Напряжение, В	Плотность тока на различных гранях, мА/см ²		
25	2,85	2,79	2,72
40	2,23	1,97	1,74
120	9,30	8,78	8,72
130	12,10	11,55	10,95
140	24,70	20,75	15,95

Наблюдаемая зависимость согласуется с неоднократно упомянутой выше теорией цепей периодической связи [107]. Согласно данной теории устойчивость к травлению при внешних воздействиях определяется плотностью упаковки атомов на поверхности соответствующих граней кристалла. Для ГЦК ячейки алюминия скорости травления будут соотноситься как $Al(110) > Al(100) > Al(111)$, что в точности согласуется с наблюдаемым соотношением плотностей тока (см. табл. 4.4).

Также следует отметить некоторый сдвиг минимума плотности тока в сторону меньших времен анодирования на стадии зарождения пор по мере увеличения плотности тока – см. вставку на рисунке 4.30а. Данный факт хорошо согласуется с теорией цепей периодической связи: высокая шероховатость грани $Al(110)$ облегчает формирование ямок травления на поверхности металла, которые являются зародышами будущих каналов в структуре анодного оксида алюминия. Увеличение шероховатости поверхности монокристаллов алюминия после механической полировки в ряду $Al(111) < Al(100) < Al(110)$ было экспериментально показано в работе [106].

В случае анодного окисления алюминия в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В вышеуказанная зависимость не выполняется, что согласно [125] может быть связано со специфической адсорбцией молекул травителя на поверхности различных граней кристалла в данном электролите.

4.4.2. Ориентационные корреляции и мозаичность

Типичные дифракционные картины для пленок анодного оксида алюминия, сформированных на поверхности монокристаллов с различной ориентацией, показаны на рисунке 4.31а-в. На изображениях отчетливо видны различия в азимутальном распределении интенсивности рассеяния рентгеновского излучения.

Использование подложки $Al(100)$ приводит к дифракционной картине в виде концентрических окружностей с равномерным азимутальным распределением интенсивности (рис. 4.31а), что свидетельствует об отсутствии ориентационного порядка в структуре пористой оксидной пленки. В случае анодного оксида алюминия на подложке $Al(110)$ наблюдаются слабовыраженные модуляции интенсивности по кольцу (рис. 4.31б), соответствующие широким перекрывающимся дифракционным максимумам, которые характерны 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 (рис. 4.31в). Подобное распределение интенсивности свидетельствует о наличии дальнего ориентационного порядка, распространяющегося на площади, превосходящей размер обрабатываемой области.

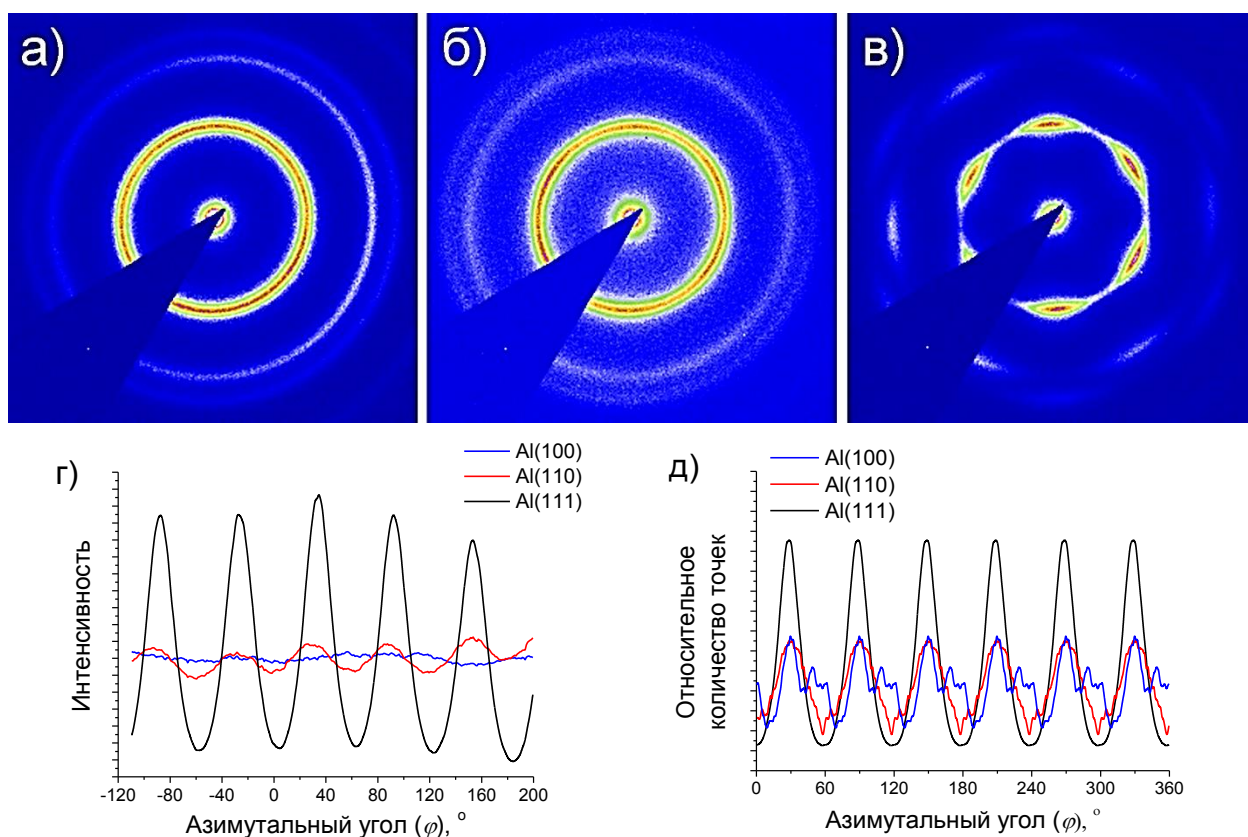


Рис. 4.31. Дифракционные картины для пленок анодного оксида алюминия, сформированных по методике двухстадийного окисления в 0,3 М серной кислоте при 25 В на монокристаллах с различной ориентацией: (а) – Al(100), (б) – Al(110) и (в) – Al(111). На нижних панелях представлено азимутальное распределение интенсивности для рефлексов первого порядка на приведенных дифрактограммах (г) и аналогичное распределение, полученное путем обработки изображений РЭМ для данных образцов по алгоритму цветовой кодировки (д).

Для лучшей визуализации на рисунке 4.31г приведены азимутальные распределения интенсивности, полученные интегрированием представленных дифрактограмм в узком диапазоне векторов рассеяния около q_{10} . Аналогичные зависимости были получены в ходе обработки изображений растровой электронной микроскопии по алгоритму цветовой кодировки (рис. 4.31д). Вне зависимости от использованного метода анализа мозаичность пористых структур, сформированных на подложках Al(111), составляет величину порядка 25° . Это значительно меньше мозаичности АООА на поверхности других сингулярных граней монокристаллов алюминия.

Распределения, полученные методом цветовой кодировки для пористой пленки на подложке Al(100), показывают наличие двух максимумов, разориентированных на угол 30° . Это соответствует сосуществованию в структуре анодного оксида алюминия двух взаимноперпендикулярных направлений ориентации доменов с гексагональным упорядочением пор. Необходимо отметить, что мозаичность каждого из двух конкурирующих направлений сопоставима с аналогичной величиной для пленок на

монокристалле Al(111) и составляет $\sim 30^\circ$. Это значительно меньше мозаичности пористой структуры на подложках Al(110), которая составляет $\sim 50^\circ$. Природа возникновения наблюдаемых отличий в ориентационных корреляциях системы пор для монокристаллов алюминия с различной симметрией будет детально обсуждаться в разделе 4.4.4.

На рисунке 4.32 показана мозаичность пористых структур, полученных анодным окислением монокристаллов алюминия при различных условиях. Отчетливо видно, что наличие дальнедействующих ориентационных корреляций в пористой структуре, сформированной на поверхности монокристалла Al(111), обуславливает меньшую величину мозаичности для данной подложки при всех использованных напряжениях анодирования. Напротив, два конкурирующих вектора ориентации в структуре Al(100) приводят к невозможности выделения одного направления рядов пор на всей площади образца.

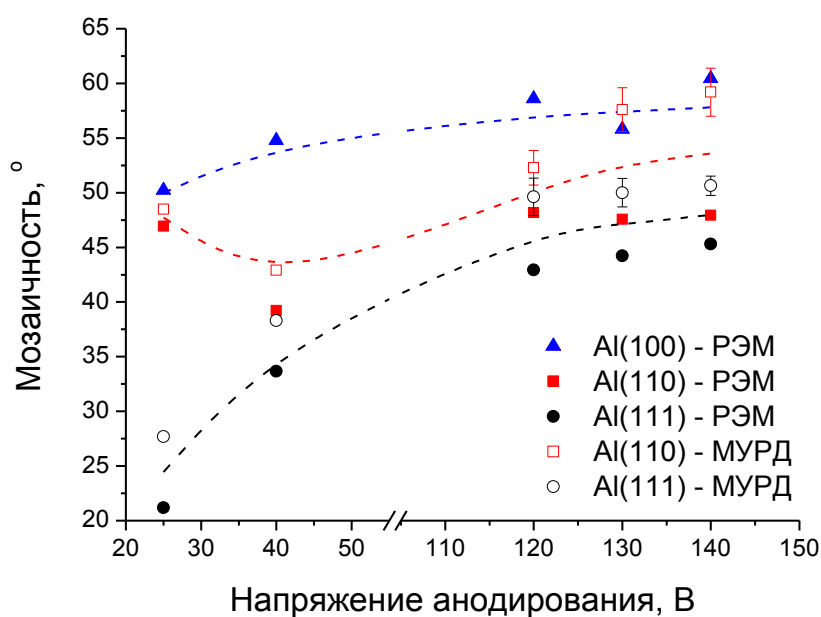


Рис. 4.32. Зависимость мозаичности пленок анодного оксида алюминия от напряжения анодирования. Значения получены из азимутального распределения интенсивности на дифрактограммах (полые символы) и путем обработки изображений РЭМ по алгоритму цветовой кодировки (заполненные символы). В случае Al(100) мозаичность пористой структуры найдена из описания экспериментальных данных в терминах наличия одного выделенного направления ориентации.

Большая величина мозаичности для пористых пленок анодного оксида алюминия, сформированных в «жестких» условиях эксперимента по сравнению с двухстадийной методикой анодирования, по-видимому, является следствием огромного количества точечных дефектов в данных структурах (см. рис. 4.8 и 4.13), возникающих из-за

неравномерного фронта роста пористой оксидной пленки в режиме предельного диффузионного тока (см. раздел 4.1.2).

Следует отметить, что во всех случаях мозаичность пористых пленок по данным малоугловой рентгеновской дифракции оказывается несколько больше аналогичной величины, полученной из обработки изображений растровой электронной микроскопии. Подобные отличия можно объяснить тем, что метод цветовой кодировки изображений РЭМ в отличие от дифракционных исследований не учитывает вклад точечных дефектов упаковки при построении угловых распределений.

Наличие двух конкурирующих направлений ориентации рядов пор для оксидных пленок на поверхности монокристаллов Al(100) приводит к некоторым особенностям доменной структуры образцов. На распределение каналов по доменам различного размера (рис. 4.33) наблюдается увеличение доли пор, образующих малые домены с линейным размером ~ 1 мкм. При этом упорядоченные области большой площади (более 5 мкм) в структуре данного образца практически не встречаются. Напротив, в случае Al(111) и Al(110) доля пор, входящих в состав доменов с линейным размером более 5 мкм, достигает 10 %, тогда как количество малых доменов несколько сокращается.

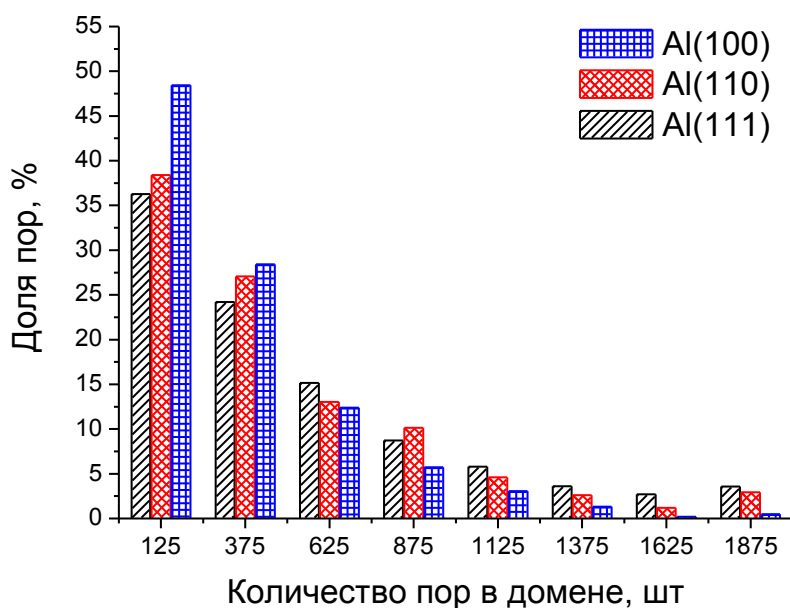


Рис. 4.33. Распределение пор в структуре пленок анодного оксида алюминия по доменам различного размера. Данные получены путем статистической обработки изображений растровой электронной микроскопии. Образцы синтезированы по методике двухстадийного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В на монокристаллах алюминия с различной ориентацией.

Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с механизмом роста упорядоченных областей, предложенным в работе [86]: укрупнение доменов с

оптимальной ориентацией в плоскости пленки, которая задается кристаллографической ориентацией алюминия, происходит за счет уменьшения оставшихся доменов путем двоения каналов на их границе (см. раздел 2.4.3). Таким образом, монокристаллы алюминия с ориентацией (111) обладают бóльшим потенциалом для формирования монодоменных структур на большой площади в процессе продолжительного анодного окисления. Напротив, образование крупных доменов на поверхности Al(100) затруднено ввиду наличия в структуре металла двух равнозначных направлений.

4.4.3. Позиционные и продольные корреляции

Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения на дифракционных картинах в радиальном направлении сосредоточена на концентрических окружностях с соотношением радиусов $1 : \sqrt{3} : 2$ (см. рис. 4.31а-в). Это свидетельствует о формировании гексагональной упаковки каналов в плоскости оксидных пленок вне зависимости от кристаллографической ориентации подложки. Как было показано в разделе 4.2, период пористой структуры можно рассчитать из положения дифракционных максимумов на радиальном распределении интенсивности. На рисунке 4.34 представлены значения D_{int} , которые были рассчитаны на основании данных малоугловой рентгеновской дифракции для оксидных пленок, синтезированных при различных условиях. Полученную зависимость можно разбить на два линейных участка с угловыми коэффициентами $k_{\text{мягк.}} = 2,62 \text{ нм/В}$ и $k_{\text{жест.}} = 2,20 \text{ нм/В}$, для «мягких» и «жестких» условий анодирования, соответственно. Уменьшение коэффициента пропорциональности для образцов, полученных при высоких напряжениях и плотностях тока, связано с более высокой температурой на границе раздела металл/оксид, приводящей к утонению барьерного слоя за счет химического растворения и, как следствие, к уменьшению среднего расстояния между порами. Необходимо отметить, что значения угловых коэффициентов достаточно хорошо согласуются с литературными данными (см. раздел 2.2.2). При этом значимых различий в величинах D_{int} для пористых пленок, полученных на монокристаллах алюминия с различной ориентацией, не наблюдается (табл. 4.5).

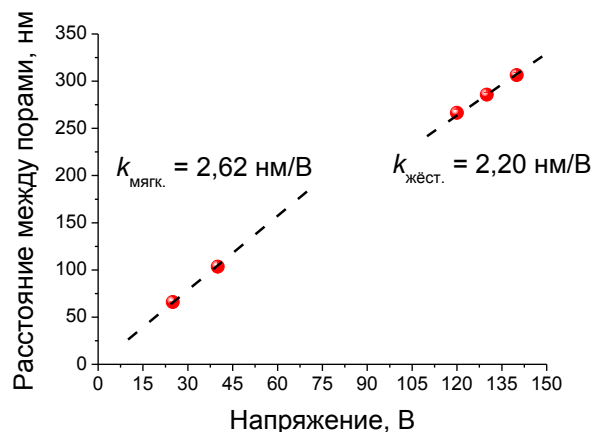


Рис. 4.34. Зависимость расстояния между порами от напряжения анодного окисления. Показано различие в угловых коэффициентах k для «мягких» и «жестких» условий эксперимента.

На рисунке 4.35а представлено радиальное распределение интенсивности для дифракционных картин с рисунка 4.31а-в (двухстадийное анодирование в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В). Отчетливо видно, что существенные различия между кривыми отсутствуют. В частности не наблюдается формирования полностью разупорядоченной пористой структуры на монокристалле Al(110), что было ранее продемонстрировано китайскими учеными [89]. Аналогичным образом отсутствуют кардинальные отличия в упорядоченности пористой структуры в направлении роста каналов (см. кривые качания на рис. 4.35б).

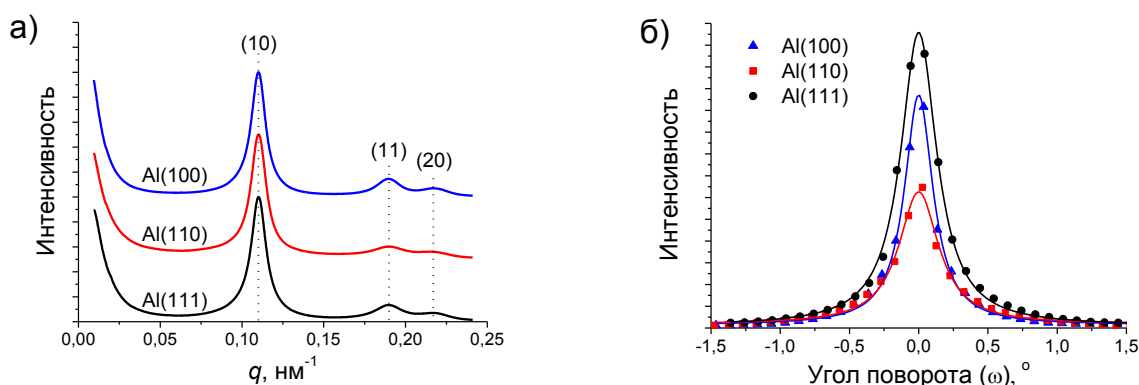


Рис. 4.35. (а) Радиальное распределение интенсивности, соответствующее дифракционным картинам на рисунке 4.31а-в. (б) Набор кривых качания для пленок анодного оксида алюминия, полученных по методике двухстадийного окисления в 0,3 М серной кислоте при 25 В на монокристаллах алюминия с различной ориентацией.

Для количественного сравнения структуры АОА дифракционные данные были обработаны по алгоритму, подробно описанному в разделе 4.2, который учитывает вклад в наблюдаемое распределение интенсивности рассеяния в радиальном направлении двух независимых составляющих: структурного фактора и фактора формы. В результате установлено, что протяженность позиционных корреляций в структуре пленок анодного оксида алюминия, сформированных по методике двухстадийного анодирования в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В, максимальна при использовании в качестве подложки монокристалла Al(100). Минимальное значение параметра $q_{10}/\delta q_{10}$ соответствует случаю анодирования монокристалла Al(110). Полученная закономерность согласуется с данными работ [106, 89], авторы которых сообщают о максимальной степени упорядоченности пористых оксидных пленок на поверхности алюминия с кристаллографической ориентацией (100).

Минимальная ширина кривой качания (β), соответствующая минимальной разориентации каналов вдоль направления их роста, также наблюдается в случае анодирования монокристалла Al(100). Это, по-видимому, связано с тем, что рост пор в данном случае происходит параллельно кристаллографическим плоскостям (010) и (001)

элементарной ячейки алюминия. Как следствие, пересечение данных стабильных плоскостей в процессе роста пор (например, в случае ветвления) оказывается энергетически не выгодным из-за затрудненного транспорта ионов кислорода через кристаллографическую плоскость с плотной упаковкой атомов металла. Отметим, что предполагаемые затруднения ветвления каналов в случае Al(100) могут являться причиной малой скорости роста доменов и, как следствие, их малого размера для данной ориентации подложки (см. рис. 4.33).

Результаты количественного анализа степени порядка в радиальном и продольном направлениях для пористых оксидных пленок, полученных на монокристаллах алюминия с различной кристаллографической ориентацией и в различных условиях эксперимента, систематизированы в таблице 4.5. Следует подчеркнуть, что использованный в настоящей работе дифракционный подход к исследованию структуры анодного оксида алюминия позволяет с высокой степенью достоверности сравнивать упорядоченность различных образцов. В то же время методы, основанные на статистической обработке изображений растровой электронной микроскопии, в частности, расчет доли пор в гексагональном окружении и параметра локального порядка [95], не показывают существенных различий в степени упорядоченности для всех исследованных образцов (см. крайние правые столбцы в табл. 4.5).

Анализируя данные, представленные в таблице 4.5, можно заметить, что пленки полученные по методике двухстадийного анодного окисления, обладают большей упорядоченностью по сравнению с образцами, синтезированными при высоких напряжениях и плотностях тока. В частности, соотношение $q_{10}/\delta q_{10}$, которое отражает размер доменов в единицах периода структуры, оказывается меньше примерно в 2 раза при напряжениях 120-140 В. Этот факт полностью согласуется с изображениями растровой электронной микроскопии, показывающими меньший размер доменов для пористых структур, полученных в «жестких» условиях эксперимента (см. рис. 4.8 и 4.13).

Аналогичным образом изменяется ширина кривых качания, что, однако, может быть связано не только с большей извилистостью каналов в «жестких» условиях эксперимента, но и с наличием неупорядоченного пористого слоя в верхней части данных образцов, который сформировался на стадии подъема напряжения. Метод малоугловой рентгеновской дифракции в геометрии на пропускания дает усредненные характеристики образца по всей толщине и не позволяет корректно сравнивать между собой упорядоченность пористых структур, полученных при напряжениях 120-140 В и по методике двухстадийного окисления.

Таблица 4.5. Параметры порядка структуры пористых оксидных пленок, полученных на монокристаллах алюминия с различной кристаллографической ориентацией и в различных условиях эксперимента.

Условия эксперимента	Ориентация монокристалла	Расстояние между порами (D_{int}), нм	Позиционный порядок ($q_{10}/\delta q_{10}$)	Микронапряжения ($k\epsilon$) ²	Ширина кривой качания (β), °	Доля пор в гексагональном окружении, %	Параметр локального порядка ($\langle\psi\rangle$)
0,3 М H ₂ SO ₄ , U = 25 В (двухстадийное анодирование)	(100)	66,00 ± 0,01	10,6 ± 0,2	0,0061 ± 0,0003	0,25 ± 0,02	85,2 ± 5,5	0,76 ± 0,04
	(110)	65,85 ± 0,14	9,8 ± 0,4	0,0163 ± 0,0003	0,34 ± 0,01	72,8 ± 5,2	0,62 ± 0,04
	(111)	65,97 ± 0,06	9,7 ± 0,5	0,0116 ± 0,0019	0,31 ± 0,02	82,7 ± 1,8	0,71 ± 0,02
0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ , U = 40 В (двухстадийное анодирование)	(100)	103,52 ± 0,11	9,9 ± 0,2	0,0070 ± 0,0005	0,33 ± 0,03	90,2 ± 0,9	0,84 ± 0,02
	(110)	103,55 ± 0,21	12,1 ± 0,8	0,0050 ± 0,0006	0,32 ± 0,04	90,4 ± 0,4	0,84 ± 0,01
	(111)	103,31 ± 0,25	9,2 ± 0,3	0,0066 ± 0,0003	0,39 ± 0,03	91,2 ± 0,6	0,85 ± 0,01
0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ , U = 120 В («жесткие» условия анодирования)	(100)	271,79 ± 2,09	4,8 ± 0,2	0,0247 ± 0,0005	1,20 ± 0,08	73,8 ± 1,9	0,65 ± 0,02
	(110)	263,70 ± 0,91	5,9 ± 0,3	0,0282 ± 0,0021	0,61 ± 0,04	79,3 ± 2,6	0,73 ± 0,02
	(111)	264,89 ± 0,27	5,9 ± 0,1	0,0297 ± 0,0010	0,63 ± 0,03	81,1 ± 0,7	0,73 ± 0,01
0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ , U = 130 В («жесткие» условия анодирования)	(100)	284,41 ± 1,26	5,6 ± 0,3	0,0298 ± 0,0014	0,59 ± 0,02	83,9 ± 0,6	0,78 ± 0,01
	(110)	283,91 ± 1,65	5,8 ± 0,1	0,0305 ± 0,0074	0,56 ± 0,03	85,3 ± 0,4	0,79 ± 0,01
	(111)	287,91 ± 1,66	6,0 ± 0,4	0,0256 ± 0,0025	0,61 ± 0,02	84,0 ± 0,5	0,77 ± 0,01
0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ , U = 140 В («жесткие» условия анодирования)	(100)	303,88 ± 0,81	6,0 ± 0,1	0,0331 ± 0,0039	0,59 ± 0,02	85,6 ± 1,0	0,77 ± 0,01
	(110)	307,51 ± 3,59	6,3 ± 0,2	0,0291 ± 0,0042	0,63 ± 0,03	85,4 ± 0,7	0,77 ± 0,01
	(111)	307,95 ± 0,18	6,0 ± 0,1	0,0246 ± 0,0030	0,59 ± 0,04	86,2 ± 0,4	0,78 ± 0,01

По мере роста напряжения анодирования в «жестких» условиях упорядоченность пористой структуры увеличивается. Это проявляется как в латеральном направлении в увеличении соотношения $q_{10}/\delta q_{10}$, так и в продольном в уменьшении ширины кривых качания β . Подобные же закономерности наблюдали авторы пионерской работы по анодному окислению алюминия при высоких напряжениях [43]. При этом существенного влияния кристаллографической ориентации подложки на упорядоченность системы пор для данных образцов не наблюдается.

Вклад микронапряжений в нарушение позиционного порядка пористых структур возрастает по мере увеличения скорости формирования анодного оксида алюминия (рис. 4.36). Данный факт является следствием большей неоднородности фронта роста оксидной пленки при больших скоростях анодного окисления, что приводит к возникновению многочисленных точечных дефектов внутри упорядоченных областей за счет частого ветвления и тупикования каналов. Таким образом, медленный рост оксидной пленки является одним из необходимых условий формирования малодефектных пористых структур. Данное наблюдение согласуется с результатами электрохимических экспериментов, согласно которым формирование упорядоченных пористых структур преимущественно происходит в кинетическом режиме (см. раздел 4.1.2).

4.4.4. Природа возникновения далекодействующих ориентационных корреляций

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), поверхность алюминия после удаления оксидной пленки можно представить как гексагональную сетку, состоящую из сферических углублений и выступов между ними (рис. 4.37а, б). Каждое углубление соответствует основанию поры и окружено шестью выступами. В случае анодного окисления алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В углубления имеют диаметр ~ 100 нм и глубину около 27 нм (рис. 4.37в, г). Стандартный процесс деконволюции АСМ-изображений позволил восстановить реальную форму выступов, которая приведена на вставках на рисунках 4.37 (б и д). В

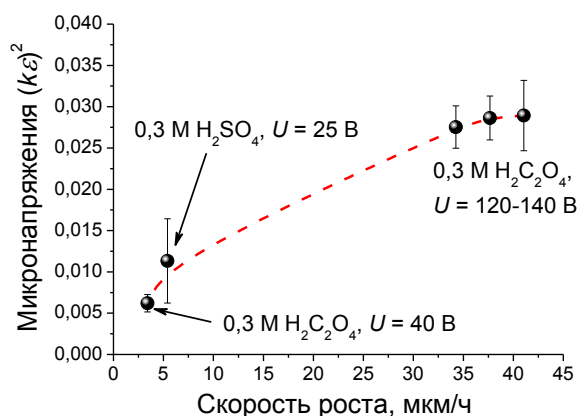


Рис. 4.36. Вклад микронапряжений в нарушение позиционного порядка пористых структур в зависимости от скорости роста анодного оксида алюминия.

первом приближении ее можно представить в виде трехгранной пирамиды высотой около 38 нм. Необходимо отметить, что какого-либо значимого различия в высоте выступов на Al подложках с различной кристаллографической ориентацией обнаружено не было.

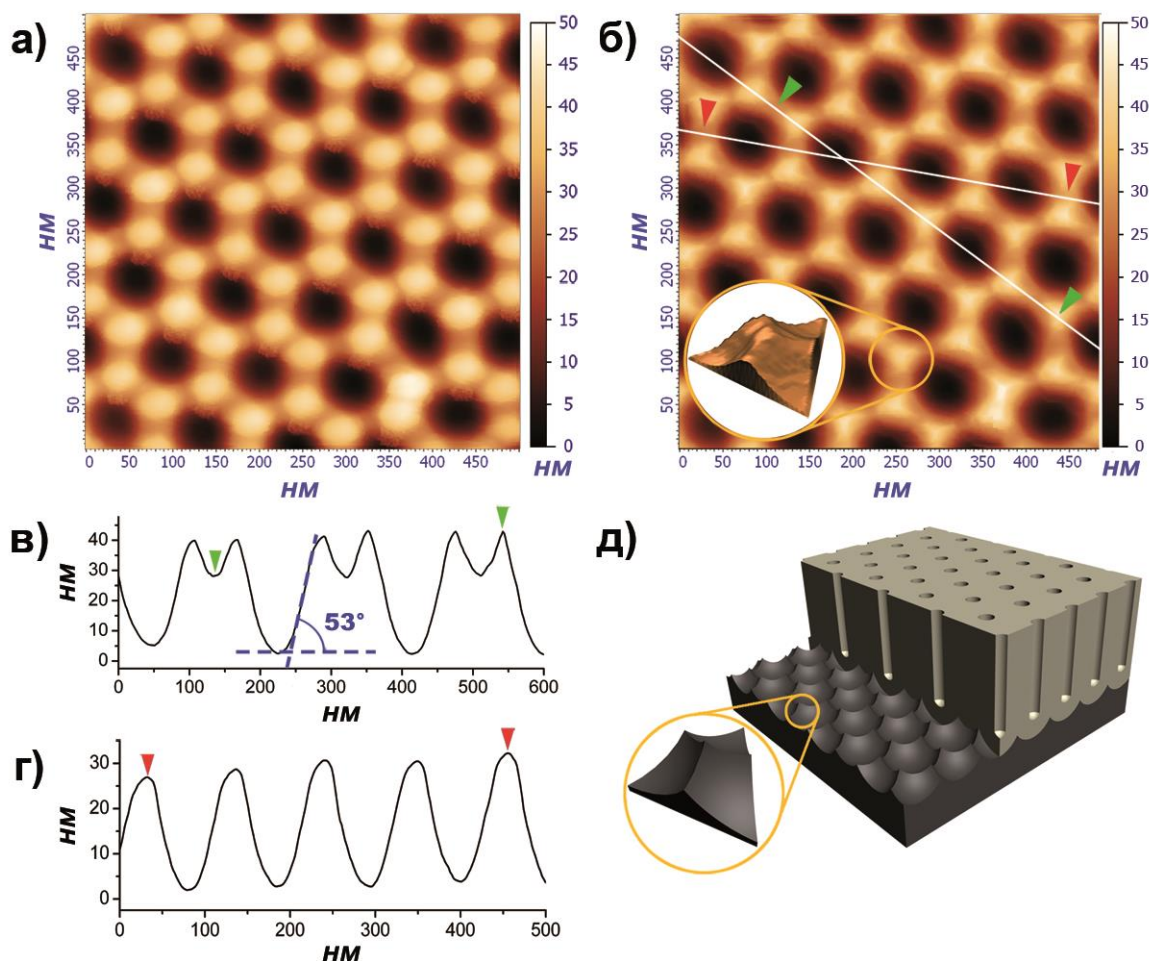


Рис. 4.37. (а) Морфология поверхности алюминия по данным атомно-силовой микроскопии после анодного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и селективного удаления пористого оксидного слоя и (б) реконструкция реального высотного профиля образца, полученная с помощью стандартного процесса деконволюции. (в, г) Сечения высотного профиля образца вдоль линий на панели (б). (д) Схематичное изображение пористой оксидной пленки на алюминиевой подложке. На вставках на панелях (б) и (д) – увеличенные изображения пирамидального выступа, располагающегося между тремя соседними углублениями.

Природу процессов, протекающих на границе металл/оксид в ходе анодирования можно представить в терминах химического травления кристаллических веществ. В частности, минимизация поверхностной энергии будет приводить к формированию металлических структур, состоящих из наиболее стабильных граней кристалла [125]. Таковыми для металлов с ГЦК решеткой являются грани семейств $\{111\}$ и $\{100\}$. В рассматриваемом случае логично предположить, что формирование пирамидальных выступов на поверхности металлического алюминия вышеупомянутыми стабильными плоскостями наиболее выгодно с энергетической точки зрения. Подобные перестроения в

структуре АОА возможны путем поворота и/или перемещения выступов в соответствующую позицию. Это, в свою очередь, приводит к переориентации гексагональной решетки вдоль кристаллографических направлений, задаваемых взаимным расположением кристаллографических плоскостей.

Согласно данным АСМ, средний угол наклона боковой поверхности пирамидального выступа относительно горизонтальной плоскости составляет 53° (рис. 4.37в). Данное значение очень близко к углу между плоскостями (111) и (100) элементарной ячейки алюминия, который равен $54,7^\circ$. На рисунке 4.38а представлено схематическое изображение трехгранных пирамид на поверхности алюминия, окружающих основание поры, для монокристалла Al(111). Кристаллографическая ориентация сторон пирамидальных выступов указана в предположении, что их угол наклона равен $54,7^\circ$. По нашему мнению, в случае Al(111) реализуется наиболее энергетически выгодная конфигурация поверхности. Стороны половины выступов образованы кристаллографическими плоскостями {100}, тогда как другие пирамиды ограничены 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, алюминиевые выступы на подложке Al(111) ограничены кристаллографическими плоскостями с достаточно высокой плотностью атомов, что приводит к стабильной конфигурации, определяющей однозначное расположение рядов пор относительно подложки. Следствием является минимальная мозаичность пористой структуры для данной ориентации монокристалла (см. рис. 4.31).

На рисунке 4.38б наглядно показана вышеуказанная взаимосвязь между кристаллографической ориентацией алюминия и ориентацией системы пор АОА в плоскости пленки. Отчетливо видно, что ряды пор оказываются параллельны граням алюминиевого островка, оставшегося на нижней стороне пористой пленки после неполного удаления металла. По данным дифракции обратно рассеянных электронов ряды пор и ребра пирамиды оказываются параллельны кристаллографическим направлениям семейства $\langle 110 \rangle$ элементарной ячейки алюминия.

В случае Al(100) выделенное направление ориентации системы пор отсутствует. Наличие в структуре подложки оси симметрии четвертого порядка приводит к появлению двух эквивалентных возможностей упорядочения системы пор на плоскости (100) – вдоль кристаллографических направлений $[010]$ и $[001]$. Это проявляется в сосуществовании двух семейств доменов, разориентированных на 90° друг относительно друга в плоскости образца (рис. 4.39). На соответствующем азимутальном распределении по данным растровой электронной микроскопии можно наблюдать два максимума внутри каждого

сектора с раствором 60° (см. рис. 4.31д). Использование малоугловой рентгеновской дифракции приводит к изотропному распределению интенсивности по кольцу вследствие усреднения по большой площади, что, в свою очередь, подтверждает равнозначность двух вышеуказанных направлений.

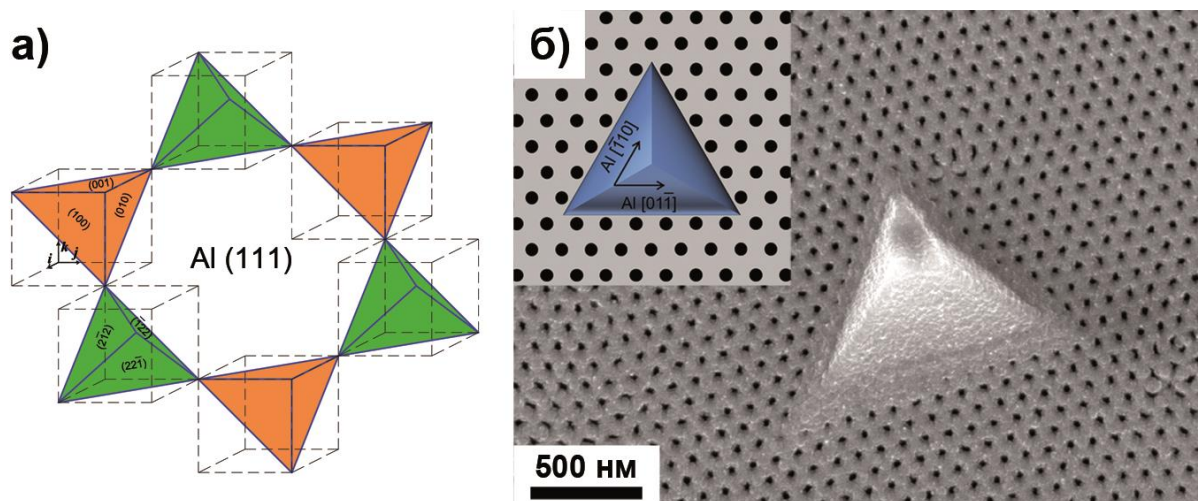


Рис. 4.38. (а) Кристаллографическая ориентации граней трехгранных пирамид на поверхности алюминия, окружающих основание поры, для монокристалла с сингулярной гранью (111). (б) Взаимное расположение рядов пор анодного оксида алюминия и кристаллического островка металла. РЭМ изображение получено с нижней поверхности оксидной пленки после неполного удаления алюминиевой подложки и химического травливания барьерного слоя. На вставке схематично показана кристаллографическая ориентация металлического островка.

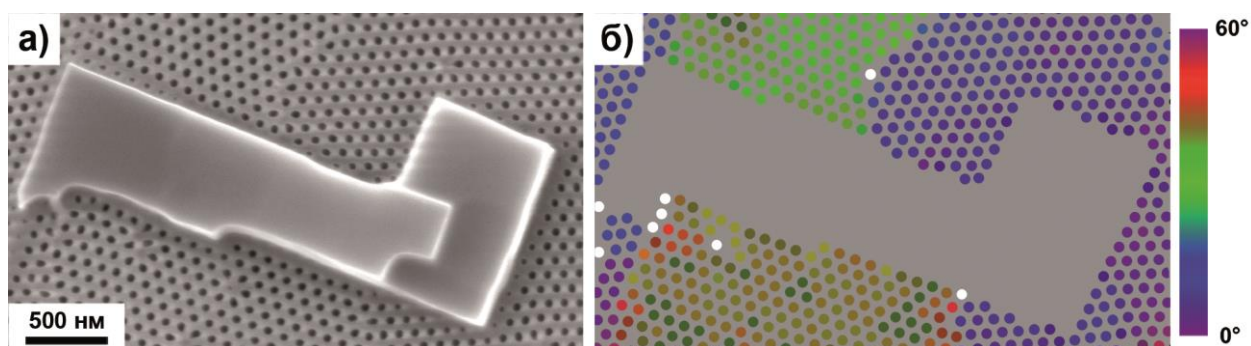


Рис. 4.39. (а) РЭМ изображение нижней поверхности пористой пленки для монокристалла Al(100) после неполного удаления подложки и химического травливания барьерного слоя. (б) Раскраска данного изображения с использованием алгоритма цветовой кодировки в зависимости от среднего угла ориентации ближайшего окружения каждой поры. Отчетливо видно присутствие двух семейств доменов, разориентированных на 90° в плоскости образца.

Таким образом, анизотропия скоростей окисления различных сингулярных граней элементарной ячейки алюминия приводит к псевдо-эпитаксиальному росту пористой оксидной пленки на Al подложке. Пирамидальные выступы металла на границе металл/оксид являются переходными структурами, которые связывают микроструктуру и кристаллографическую ориентацию подложки с ориентационными корреляциями системы пор. Это позволяет объяснить безуспешность экспериментов по получению

абсолютно упорядоченных структур в случае продолжительного анодирования металлического алюминия, структурированного при помощи штампа [126]. Наиболее вероятно, что нарушения упорядоченности являются следствием несогласованного расположения штампа и определенных кристаллографических плоскостей в структуре алюминия.

4.5. Формирование пористых оксидных пленок на вицинальных гранях монокристаллов алюминия

В разделе 4.3.3 было показано, что направление роста каналов в пленках анодного оксида алюминия, сформированных на поликристаллических подложках, зависит от микроструктуры исходного металла. Для установления механизма наблюдаемых закономерностей в настоящей работе проведены эксперименты с монокристаллическими подложками с несколькими гранями на рабочей поверхности. Центральная (базисная) грань монокристалла имеет ориентацию (100), а боковые области отклонены от данной сингулярной плоскости на малые углы (рис. 4.40). Монокристаллы были подвергнуты двухстадийному анодному окислению в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Полученные таким образом оксидные пленки были исследованы методами малоугловой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии.

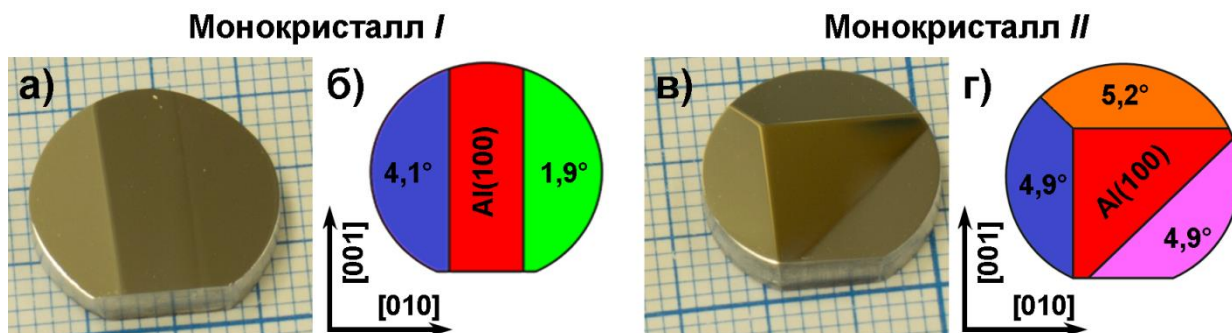


Рис. 4.40. (а, в) Фотографии монокристаллов алюминия с основной ориентацией (100) и боковыми гранями, отклоненными от данной сингулярной плоскости на малые углы. (б, г) Цветные карты, на которых указаны углы отклонения вицинальных граней, уточненные в ходе оптических измерений в геометрии зеркального отражения.

Углы наклона вицинальных граней были уточнены по данным оптических измерений в геометрии зеркального отражения. В качестве источника излучения использовали красный лазер ($\lambda \sim 650$ нм). Длина оптического пути в ходе измерений составляла около 1 метра, что позволяет оценить точность измеренных значений в $\sim 0,1^\circ$. Уточненные углы отклонения боковых граней представлены на рисунке 4.40б, г. Монокристалл на рисунке 4.40а, б имеет две вицинальные грани, наклоненные вдоль кристаллографического направления [001] на углы $1,9^\circ$ и $4,1^\circ$ относительно базисной

ориентации. Второй монокристалл (рис. 4.40в, г) имеет три вицинальные области под углами около 5° относительно основной сингулярной грани.

4.5.1. Влияние кристаллографической ориентации алюминия на направление роста каналов

Определение направления роста каналов в структуре анодного оксида алюминия на монокристаллах с вицинальными гранями проводили путем построения кривых качания (см. раздел 4.2). Полученные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла поворота для сингулярных граней (100), обозначенных красным цветом на рисунке 4.40, имеют характерный вид для системы параллельных каналов с малым углом разориентации (рис. 4.41) – виден узкий максимум с шириной $\beta \approx 0,4^\circ$ и быстрым затуханием интенсивности по мере отклонения от положения, соответствующего параллельному расположению пор и прямого пучка. Наблюдаемые дифракционные картины при повороте вокруг горизонтальной или вертикальной осей на угол $\sim 1^\circ$ вырождаются в пару точечных максимумов, расположенных на оси вращения (см. вставки на рис. 4.41).

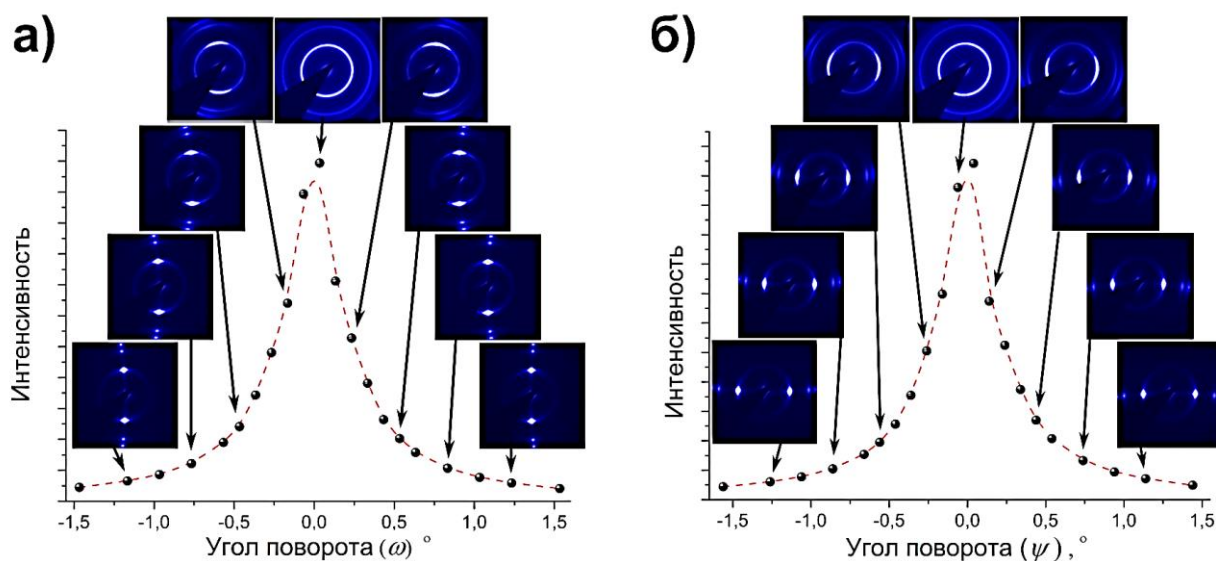


Рис. 4.41. Кривые качания для дифракционных максимумов первого порядка вокруг вертикальной (ω скан) и горизонтальной (ψ скан) осей, расположенных в плоскости образца. Оксидная пленка сформирована на сингулярной грани монокристалла с ориентацией (100), обозначенной красным цветом на рисунке 4.40. Представлены характерные дифракционные картины для некоторых углов поворота.

При переходе на вицинальные грани монокристаллов общий вид дифракционных картин и форма кривых качания существенно изменяются (рис. 4.42). В частности, наблюдается некоторое увеличение (примерно в 1,5 раза) разориентации каналов вдоль направления их роста (β). При этом на кривых качания при вращении образца вокруг вертикальной оси (для вицинальных граней монокристалла I) четко различимы два

симметричных максимума, которые можно интерпретировать как два семейства каналов с различными направлениями роста. В эксперименте по построению кривой качания они поочередно ориентируются вдоль прямого пучка, что приводит к появлению двух максимумов интенсивности на угловой зависимости. Однако дифракционные картины при повороте на угол $\pm 1,5^\circ$ по-прежнему вырождаются в точечные максимумы, так как вышеуказанные семейства каналов параллельны в горизонтальной плоскости. Напротив, при вращении образца вокруг горизонтальной оси (ψ скан) двойные максимумы на дифрактограммах соответствуют рассеянию рентгеновского излучения на двух дифракционных решетках, которые разориентированы на некоторый угол относительно кристаллографической плоскости (010) (см. вставки на рис. 4.42б, г).

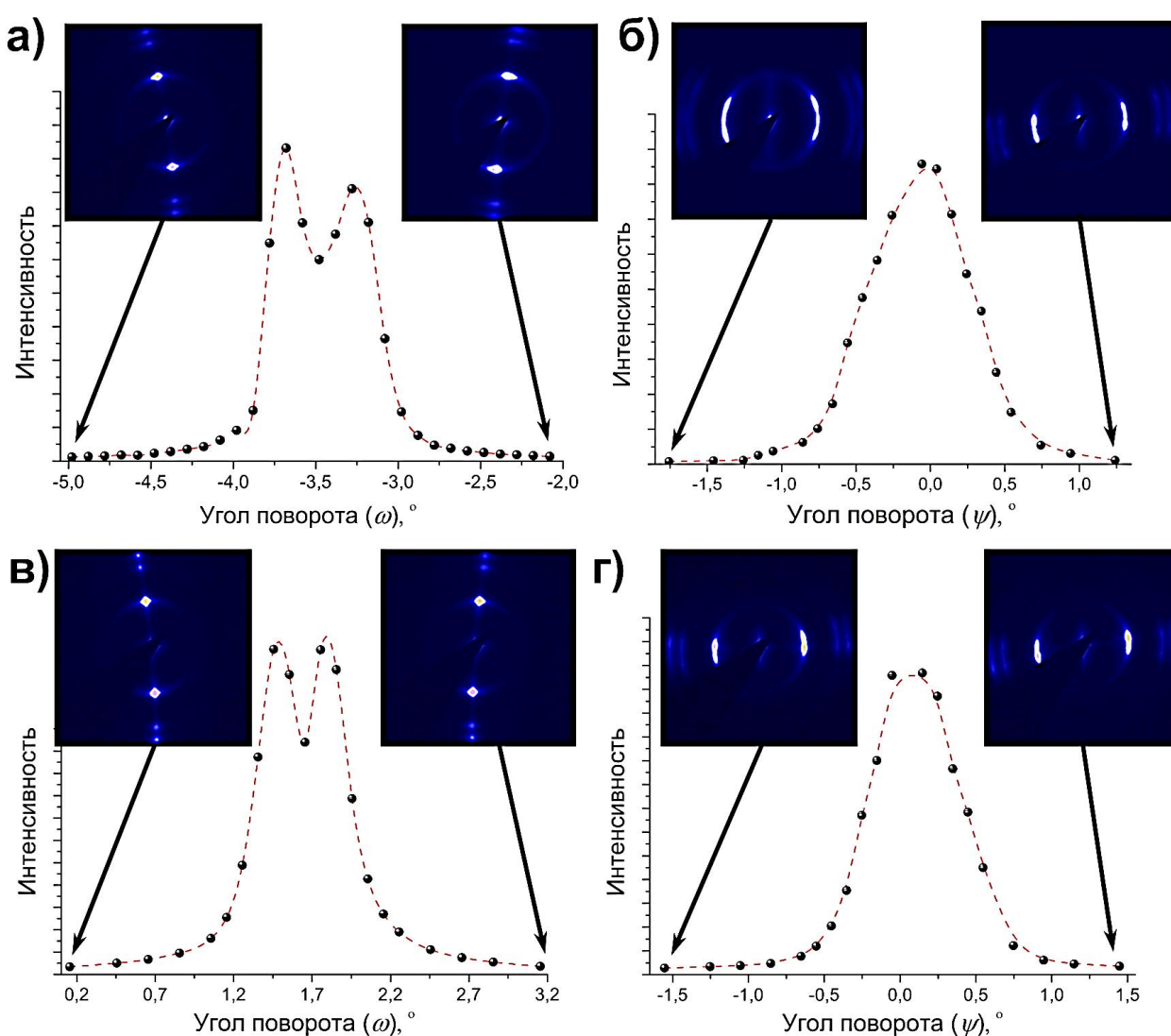


Рис. 4.42. Кривые качания для дифракционных максимумов первого порядка вокруг вертикальной (ω скан) и горизонтальной (ψ скан) осей, расположенных в плоскости образца. Оксидная пленка сформирована на вицинальных гранях монокристалла I (см. рис. 4.40б) с базисной ориентацией (100): (а, б) – грань наклонена под углом $4,1^\circ$ (обозначена синим цветом); (в, г) – грань наклонена под углом $1,9^\circ$ (обозначена зеленым цветом). Представлены дифракционные картины для углов поворота $\pm 1,5^\circ$ относительно центрального положения.

Положение максимумов на кривых качания несет информацию о направлении роста каналов на различных областях монокристалла. Зная углы наклона вицинальных граней, которые были установлены по данным оптических измерений с точностью $\sim 0,1^\circ$, можно рассчитать отклонение продольной оси пор от нормали к поверхности подложки. За точку отсчета как в случае граней монокристалла, так и в случае системы пор в данной работе принимали соответствующие значения для сингулярной грани монокристалла с ориентацией (100). Полученные параметры роста каналов анодного оксида алюминия в продольном направлении представлены в таблице 4.6.

Отчетливо видно, что направление роста каналов в плоскости, расположенной вдоль ребра наклонной области (кристаллографическая плоскость (010) для монокристалла I), практически совпадает с аналогичным на сингулярной грани монокристаллической подложки. В плоскости, перпендикулярной вицинальной грани (кристаллографическая плоскость (001)), кроме наличия двух направлений роста каналов наблюдается также их значительное отклонение от нормали по отношению к подложке. В случае грани с наклоном $4,1^\circ$ (обозначена синим цветом на рисунке 4.40б) углы между осью каналов и нормалью к поверхности алюминия составляют $0,46^\circ$ и $0,89^\circ$ 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 монокристалла. Зеркальная ситуация наблюдается для грани с наклоном $1,9^\circ$ (обозначена зеленым цветом на рисунке 4.40б) – соответствующие значения углов составляют $0,09^\circ$ и $0,44^\circ$.

Все вышеописанные закономерности полностью воспроизводятся для анодного оксида алюминия, сформированного на синей грани монокристалла II (рис. 4.43а, б). Для грани, обозначенной оранжевым цветом, аналогичные наблюдения справедливы с учетом поворота на 90° в плоскости образца – на кривых качания виден двойной максимум, а дифракционные картины вырождаются в точку при вращении вокруг горизонтальной оси (ψ скан), а для ω скана характерен двойной максимум на дифракционных картинах при углах поворота $\pm 1^\circ$ (рис. 4.43в, г). Вицинальная грань с ребром, расположенным вдоль кристаллографического направления [011] (обозначена фиолетовым цветом на рисунке 4.40г), представляет собой суперпозицию оранжевой и синей областей: для нее кривые качания имеют по два максимума при вращении как вокруг горизонтальной, так и вокруг вертикальной осей (рис. 4.43д, е).

Таблица 4.6. Особенности роста каналов анодного оксида алюминия в продольном направлении: отклонение направления роста от нормали к поверхности для двух семейств каналов (χ_{C_1} и χ_{C_2}), разориентация между вышеуказанными семействами ($\Delta\chi$) и ширина распределения каналов по ориентации вдоль направления их роста (β). Оксидная пленка получена на поверхности монокристаллов алюминия с основной ориентацией (100) и вихральными гранями, отклоненными на малые углы от данной сингулярной плоскости. Анодирование проводили в две стадии в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В.

Монокристалл/ грань		Угол наклона грани, °	ψ – скан				ω – скан			
			$\chi_{C_1}, ^\circ$	$\chi_{C_2}, ^\circ$	$\Delta\chi, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\chi_{C_1}, ^\circ$	$\chi_{C_2}, ^\circ$	$\Delta\chi, ^\circ$	$\beta, ^\circ$
Монокристалл I (рис. 4.40а, б)	красная	0,0	0,00			0,45	0,00			0,47
	синяя	4,1	0,11			0,76	0,46	0,89	0,43	0,40
	зеленая	1,9	0,10			0,63	0,09	0,44	0,35	0,30
Монокристалл II (рис. 4.40в, г)	красная	0,0	0,00			0,42	0,00			0,42
	синяя	4,9	0,09			0,63	0,40	0,74	0,34	0,38
	оранжевая	5,2	0,26	0,65	0,39	0,33	0,07			0,72
	фиолетовая	4,9	0,04	0,44	0,40	0,33	-0,16	0,27	0,43	0,30

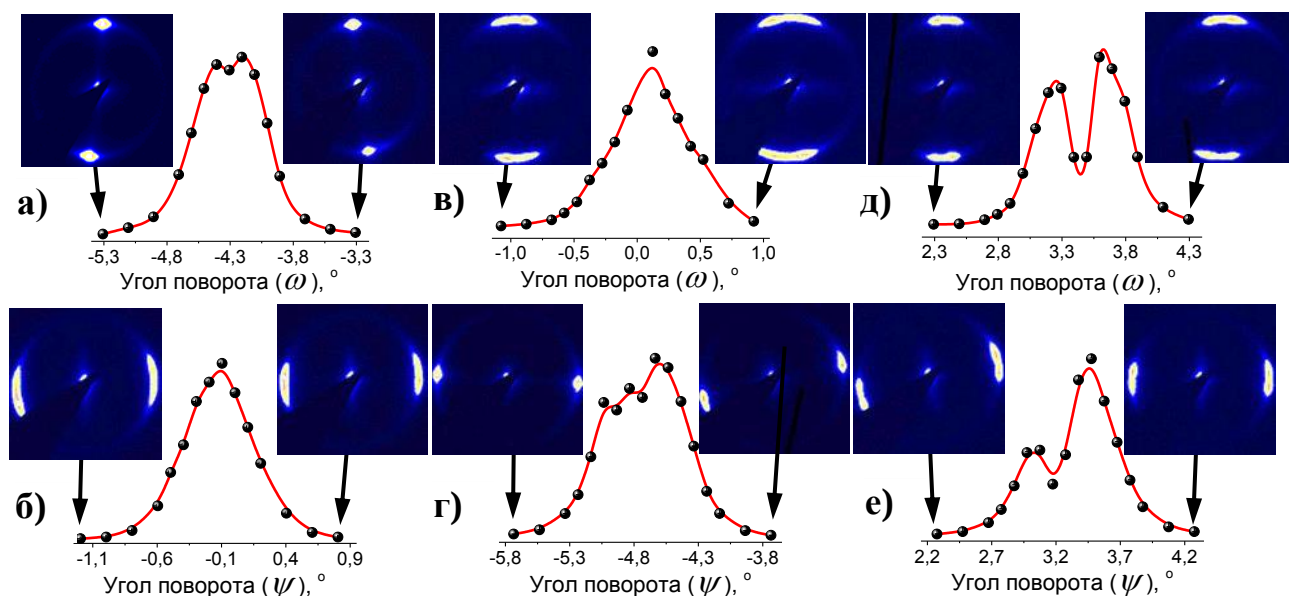


Рис. 4.43. Кривые качания для дифракционных максимумов первого порядка вокруг вертикальной (ω скан) и горизонтальной (ψ скан) осей, расположенных в плоскости образца. Оксидная пленка сформирована на вицинальных гранях монокристалла II (см. рис. 4.40в, г) с базисной ориентацией (100): (а, б) – ребро грани вдоль направления [001] (обозначена синим цветом); (в, г) – ребро грани вдоль направления [010] (обозначена оранжевым цветом); (д, е) – ребро грани вдоль направления [011] (обозначена фиолетовым цветом). Представлены характерные дифракционные картины для углов поворота $\pm 1^\circ$ относительно центрального положения.

Для визуализации особенностей роста каналов анодного оксида алюминия на вицинальных гранях в продольном направлении использован метод растровой электронной микроскопии. На полученных изображениях (рис. 4.44) отчетливо видно, что в структуре оксидной пленки присутствуют параллельные каналы без самопересечений вне зависимости от участка анализа. К сожалению, точность метода электронной микроскопии не дает возможности фиксировать малые углы разориентации между двумя направлениями роста каналов, которые отчетливо проявляются при анализе данных малоугловой рентгеновской дифракции. Таким образом, каких-либо особенностей морфологии пористой структуры на вицинальных гранях по данным метода РЭМ не наблюдается.

Сосуществование в оксидной пленке двух семейств каналов с различным направлением роста относительно поверхности подложки, по-видимому, становится возможным за счет наличия в структуре анодного оксида алюминия тупиковых и ветвящихся пор. Количество подобных дефектов на вицинальных гранях превышает соответствующее значение для плоских монокристаллов, что косвенно подтверждается уширением кривых качания примерно в 1,5 раза (см. табл. 4.6). В тоже время, отсутствие заметного количества ветвящихся каналов на РЭМ изображениях скола оксидной пленки, сформированной как на базисной, так и на вицинальных гранях монокристалла, косвенно

свидетельствует о том, что разные направления продольного роста реализуются для каналов, входящих в состав различных доменов, нежели чем внутри одного домена пористой структуры. Ранее аналогичные выводы были сделаны в работе [127] на основании данных, полученных методом малоугловой рентгеновской дифракции с высокой локальностью (диаметр пучка на образце ~ 4 мкм). В частности, было показано, что каждый отдельный домен в структуре анодного оксида алюминия состоит из параллельных сквозных каналов. Соседние домены разориентированы друг относительно друга в продольном направлении на незначительный угол порядка $0,05-0,5^\circ$.

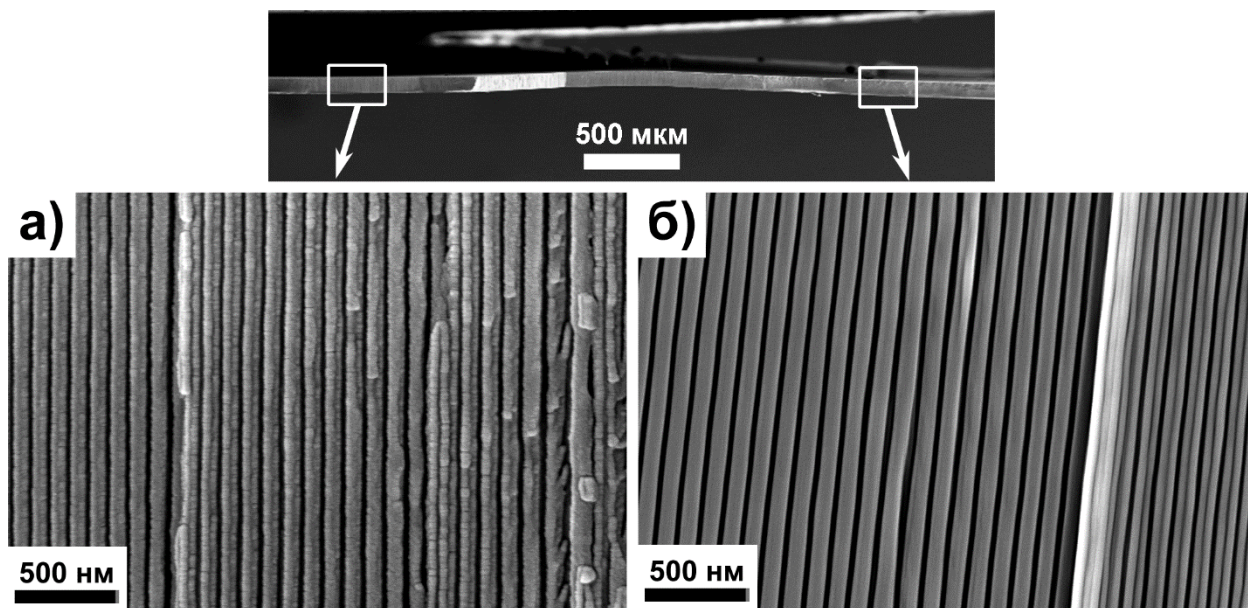


Рис. 4.44. Морфология скола пленки анодного оксида алюминия, полученной на центральной грани монокристалла I (а) и на вицинальной грани, наклоненной под углом $4,1^\circ$ (б). В верхней части рисунка приведено изображение образца при малом увеличении.

Природа роста каналов вглубь металлической подложки на вицинальных гранях исследованных монокристаллов определяется влиянием двух конкурирующих факторов (рис. 4.45). С одной стороны, электромиграция заряженных частиц вдоль линий напряженности электрического поля определяет рост каналов по нормали к поверхности алюминиевой подложки. С другой стороны, пересечение высокосимметричных плоскостей (010) и (001), направленных вглубь подложки перпендикулярно ее поверхности, оказывается энергетически не выгодным вследствие затруднения транспорта ионов кислорода через данные кристаллографические плоскости с высокой плотностью упаковки атомов алюминия.

Следует отметить, что электромиграция заряженных частиц по нормали к поверхности образца, несомненно, является основным фактором, задающим направление роста каналов. Отклонение от перпендикулярного положения вследствие влияния кристаллографических плоскостей с высокой плотностью упаковки атомов по абсолютной

величине не превышает 1° . Тем не менее, минимальное отклонение каналов от нормали к поверхности составляет не менее $0,4^\circ$ при угле наклона вицинальной грани $\sim 5^\circ$, что свидетельствует о достаточно существенном вкладе кристаллографии подложки.

По-видимому, сходная ориентация рядов пор в плоскости образца для упорядоченных областей одного семейства приводит к параллельному расположению каналов в продольном направлении (рис. 4.45). При этом направление роста каналов, входящих в состав доменов с другим азимутальным углом, будет несколько отличным от первого семейства. Вышеописанные факты свидетельствуют о взаимосвязи ориентационных и позиционных корреляций в структуре анодного оксида алюминия.

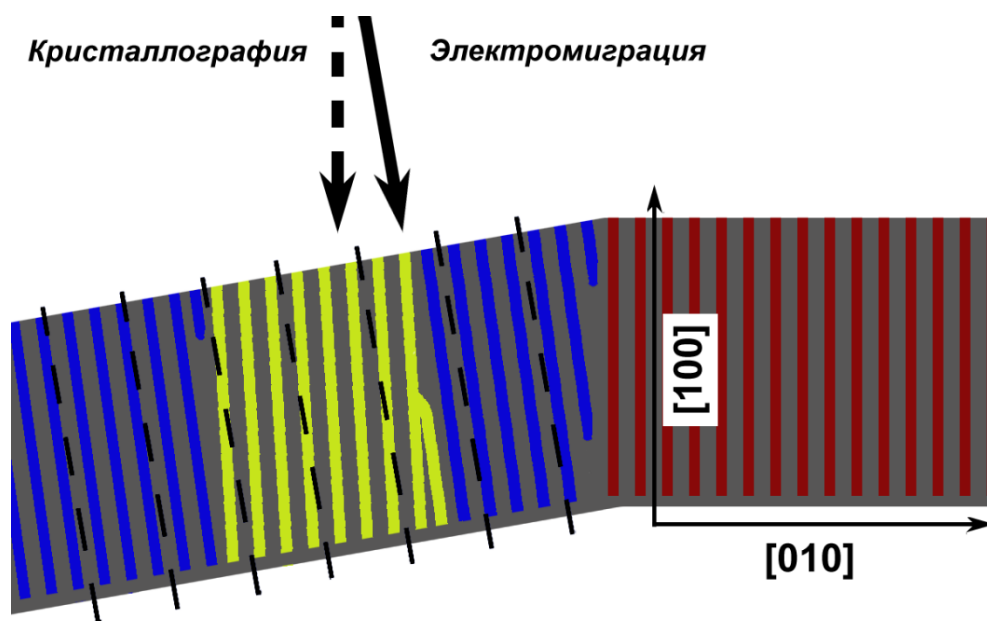


Рис. 4.45. Общая схема формирования анодного оксида алюминия на вицинальных гранях монокристалла (показан скол оксидной пленки). Семейства каналов с различными направлениями роста окрашены в различные цвета для лучшей визуализации. Пунктирные линии показывают нормаль к вицинальной грани.

4.5.2. Ориентационные корреляции и мозаичность

Как неоднократно было отмечено выше, общий вид дифракционных картин чрезвычайно чувствителен к направлению роста каналов в анодном оксиде алюминия относительно пучка рентгеновского излучения. Наличие на вицинальных гранях двух семейств каналов, разориентированных друг относительно друга на некоторый угол, не позволяет добиться равномерного распределения интенсивности на детекторе. При любом положении образца дифрактограммы представляют собой наложение картин рассеяния, характерных для максимума кривой качания и ее склона. Это делает невозможным анализ ориентационных корреляций в пористых пленках, сформированных на вицинальных гранях, методом малоугловой рентгеновской дифракции. Тем не менее на дифракционных

картинах с максимально однородным распределением интенсивности видны отчетливые модуляции по кольцу, соответствующие отражениям первого порядка (рис. 4.46).

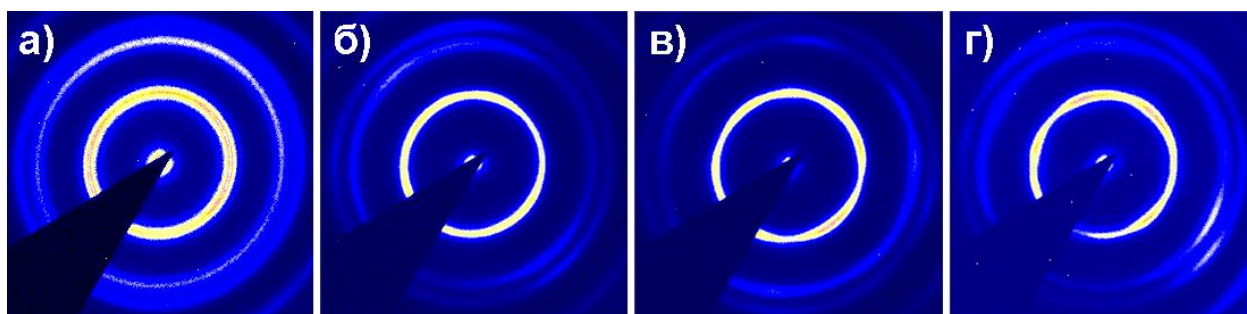


Рис. 4.46. Дифракционные картины с максимально однородным распределением интенсивности отражений первого порядка для оксидной пленки, сформированной в пределах сингулярной грани с базисной ориентацией (100) – (а) и на вицинальных гранях – синей (б), оранжевой (в) и фиолетовой (г). Все обозначения приведены в соответствии с рисунком 4.40г.

Независимое исследование образцов методом растровой электронной микроскопии с последующим анализом изображений по алгоритму цветовой кодировки дает аналогичные результаты – в структуре анодного оксида алюминия на вицинальных гранях присутствует выделенное направление ориентации доменов в плоскости образца (рис. 4.47 и табл. 4.7).

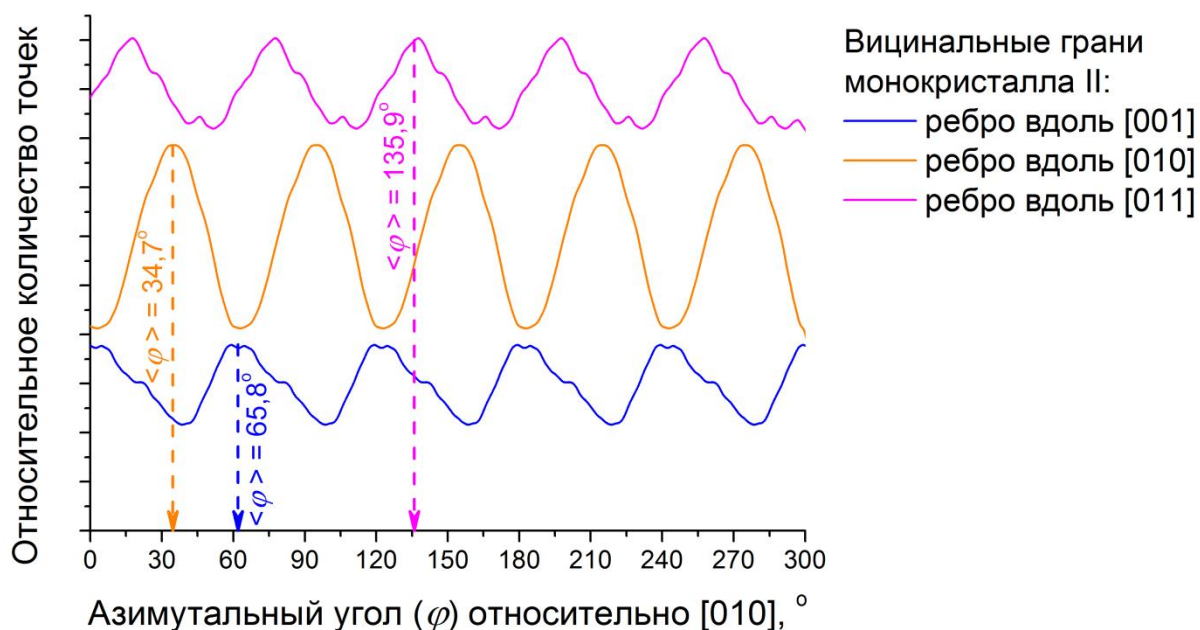


Рис. 4.47. Азимутальное распределение рядов пор по углу ориентации в плоскости образца по данным растровой электронной микроскопии. Оксидная пленка сформирована на монокристалле II с базисной ориентацией (100) и вицинальными гранями, отклоненными на угол около 5° от данной сингулярной плоскости в различных направлениях (см. рис. 4.40в, г). Показано выделенное направление ориентации системы пор ($\langle \varphi \rangle$) для каждой грани.

Таблица 4.7. Параметры ориентационных корреляций в структуре анодного оксида алюминия, сформированного на монокристалле Al(100) и на вицинальных гранях, отклоненных на малые углы относительно данной ориентации. Приведено выделенное направление ориентации системы пор ($\langle\varphi\rangle$) в плоскости образца относительно направления [010] и мозаичность пористой структуры ($\Delta\varphi$).

Монокристалл/ грань		Угол наклона границ, °	Направление ориентации ($\langle\varphi\rangle$), °	Мозаичность ($\Delta\varphi$), °
Al(100)		0,0		54,8
Монокристалл I	синяя	4,1	4,4	52,0
	зеленая	1,9	9,4	53,5
Монокристалл II	синяя	4,9	65,8	52,2
	оранжевая	5,2	34,7	45,6
	фиолетовая	4,9	135,9	51,1

Необходимо отметить, что полученные распределения характеризуются достаточно большой мозаичностью $\Delta\varphi$ (см. табл. 4.7). Тем не менее, значения $\Delta\varphi$ оказываются несколько меньше, чем мозаичность пористой структуры для Al(100) при описании в терминах наличия одного выделенного направления ориентации. Кроме того, величина $\Delta\varphi$ быстро уменьшается с увеличением угла отклонения от плоскости (100) – 52,2° и 45,6° для граней, с углом наклона 4,9° и 5,2°, соответственно. Таким образом, даже малейшее отклонение плоскости подложки от сингулярной грани (100) ведет к нарушению однозначности двух конкурирующих направлений ориентации рядов пор в плоскости образца. Движущая сила происходящих изменений схематично проиллюстрирована на рисунке 4.48.

Согласно анализу кривых качания, в структуре анодного оксида алюминия на вицинальных гранях присутствует два семейства каналов с различными направлениями роста. Указанные направления роста на синей грани монокристалла II оказываются параллельны плоскости (001) в кристаллической структуре металла. Подобное «двоение» приводит к разрушению рядов пор, параллельных ребру вицинальной грани (направление [001] в элементарной ячейке алюминия), что показано зелеными стрелками на рисунке 4.48. Напротив, ряды пор, располагающиеся вдоль направления [010], сохраняют гексагональную упаковку пор (красные стрелки на рис. 4.48), так как оба вышеуказанных направления роста каналов в структуре АОА параллельны кристаллографическим плоскостям (001). Следует отметить, что двоение пор вдоль ребра вицинальной грани по-прежнему затруднено вследствие ограниченного транспорта ионов кислорода через плоскости (001) с высокой плотностью упаковки атомов алюминия.

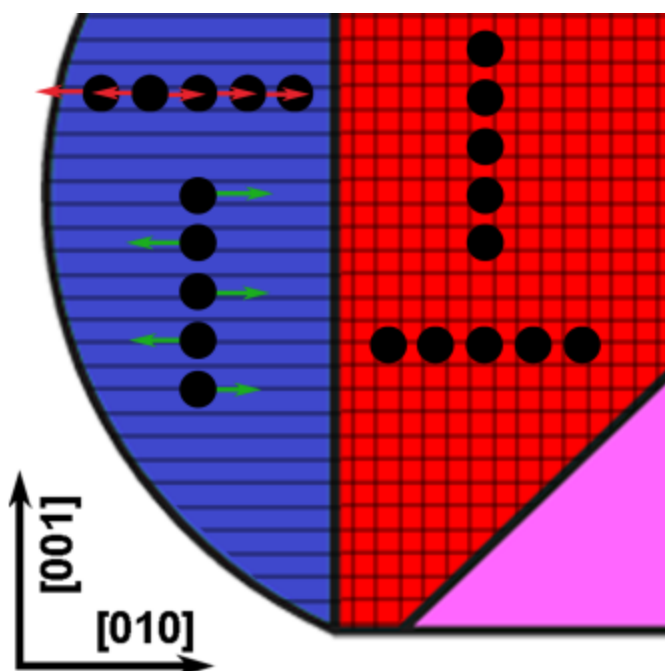


Рис. 4.48. Схема формирования выделенного направления ориентации системы пор на вицинальных гранях монокристалла.

Аналогичная ситуация воспроизводится и на других вицинальных гранях монокристалла с учетом их кристаллографической ориентации. Таким образом, в структуре анодного оксида алюминия на вицинальных гранях монокристаллов преобладают упорядоченные области, ряды пор в которых расположены перпендикулярно границе между сингулярной и вицинальной гранями монокристалла.

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 В/с до 5,0 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 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 градуса.
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 Al(111), а максимальная – в случае Al(100), что обусловлено наличием двух равнозначных направлений ориентации рядов пор в плоскости пленки, разориентированных на 90° .
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° .

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия. // М.: Советская энциклопедия, 1998.
2. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. // Materials. 2011. V.4. N.3. P.487.
3. Dignam M.J. Oxide films on aluminum. I. Ionic conduction and structure. // Journal of the Electrochemical Society. 1962. V.109. N.3. P.184-191.
4. Brace A.W., Sheasby P.G. Technology of anodising aluminum. // Gloucesterhire: Technicopy, 1968.
5. Хенли В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. // М.: Металлургия, 1986.
6. Ваграмян А.Т., Ильина-Какуева Т.Б. Распределение тока на поверхности электродов при электроосаждении металлов. // М.: Металлургиздат, 1956.
7. Bengough G.D., Stuart J.M. Improved process of protecting surfaces of aluminium or aluminium alloys. // Patent № 223,994 (Great Britain). 1923.
8. Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. // Thin Solid Films. 1997. V.297. N.1-2. P.192-201.
9. Martin T., Heenan R.K. Atomic force microscopy study of anodic etching of aluminum: etching morphology development and caustic pretreatment. // Journal of Electrochemical Society. 2001. V.148. N.2. P.B101-B109.
10. Lee C.W., Kang H.S., Chang Y.H., Hahm Y.M. Thermotreatment and chemical resistance of porous alumina membrane prepared by anodic oxidation. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2000. V.17. N.3. P.266-272.
11. Uchi H., Kanno T., Alwitt R.S. Structural features of crystalline anodic alumina films. // Journal of the Electrochemical Society. 2001. V.148. N.1. P.B17-B23.
12. Zhu X.F., Li D.D., Song Y., Xiao Y.H. The study on oxygen bubbles of anodic alumina based on high purity aluminum. // Materials Letters. 2005. V.59. N.24-25. P.3160-3163.
13. Oh H.J., Park G.S., Kim J.G., Jeong Y., Chi C.S. Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V.82. N.2. P.331-334.
14. Davies J.A., Domeij B., Pringle J.P.S., Brown F. The migration of metal and oxygen during anodic film formation. // Journal of the Electrochemical Society. 1965. V.112. N.7. P.675-680.

15. Shimizu K., Thompson G.E., Wood G.C., Xu Y. Direct observations of ion-implanted xenon marker layers in anodic barrier films on aluminium. // *Thin Solid Films*. 1982. V.88. N.3. P.255-262.
16. O'Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 1970. V.317. N.1531. P.511-543.
17. Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum. // *Chemical Reviews*. 1969. V.69. N.3. P.365-405.
18. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L. Structural features of oxide coatings on aluminum. // *Journal of Electrochemical Society*. 1953. V.100. N. P.411-419.
19. Заливалов И.П., Тюкина М.Н., Томашов Н.Д. Влияние условий электролиза на формирование и рост анодных окисных пленок на алюминии. // *Журнал физической химии*. 1961. Т.35. №4. С.879-886.
20. Li A.P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. // *Journal of Applied Physics*. 1998. V.84. N.11. P.6023-6026.
21. Hillebrand R., Muller F., Schwirn K., Lee W., Steinhart M. Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices. // *ACS Nano*. 2008. V.2. N.5. P.913-920.
22. Chen W., Wu J.-S., Xia X.-H. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size. // *ACS Nano*. 2008. V.2. N.5. P.959-965.
23. Nishinaga O., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R.O. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. // *Scientific Reports*. 2013. V.3. N. P.2748.
24. Ono S., Saito M., Asoh H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. // *Electrochimica Acta*. 2005. V.51. N.5. P.827-833.
25. Lee W., Park S.J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. // *Chemical Reviews*. 2014. V.114. N.15. P.7487-7556.
26. Sulka G.D. Chapter "Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing" in book "Nanostructured materials in electrochemistry". // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
27. Петухов Д.И. Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия: диссертация кандидата химических наук. М., 2013.
28. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigorieva 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. N.3. P.531-538.
29. Casanova F., Chiang C.E., Li C.P. Gas adsorption and capillary condensation in nanoporous alumina films. // *Nanotechnology*. 2008. V.19. N.31. P.315709.
30. Galca A.C., Kooij E.S., Wormeester H., Salm C., Leca V., Rector J.H., Poelsema B. Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide. // *Journal of Applied Physics*. 2003. V.94. N.7. P.4296-4305.
31. Stefan Kooij E., Wormeester H., Galca A.C., Poelsema B. Optical anisotropy and porosity of anodic aluminum oxide characterized by spectroscopic ellipsometry. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. V.6. N.11. P.B52-B54.
32. Takahashi H., Nagayama M. The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore-filling method. // *Corrosion Science*. 1978. V.18. N.10. P.911-925.
33. Vrublevsky I., Parkoun V., Schreckenbach J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. // *Applied Surface Science*. 2005. V.242. N.3-4. P.333-338.
34. Ono S., Masuko N. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. // *Surface and Coatings Technology*. 2003. V.169-170. P.139-142.
35. Ersching K., Dorico E., da Silva R.C., Zoldan V.C., Isoppo E.A., Viegas A.D.C., Pasa A.A. Surface and interface characterization of nanoporous alumina templates produced in oxalic acid and submitted to etching procedures. // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V.137. N.1. P.140-146.
36. Nazemi A., Najafian A., Seyed Sadjadi S.A. Aluminium oxide nanowires synthesis from high purity aluminium films via two-step anodization. // *Superlattices and Microstructures*. 2015. V.81. P.1-6.
37. Sulka G.D., Parko K.G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. // *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. N.5. P.1880-1888.
38. Zaraska L., Stepniowski W.J., Ciepiela E., Sulka G.D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. // *Thin Solid Films*. 2013. V.534. P.155-161.
39. 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 самоорга-

низующихся структур пористого оксида алюминия. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т.79. №11. С.86-89.

40. Waheed A., Mehmood M., Benfield R., Ahmad J., Amenitsch H., Aslam M., Rauf A., Hassan M. Small-angle X-ray scattering (SAXS) study of porous anodic alumina: a new approach. // Materials Chemistry and Physics. 2011. V.131. N.1-2. P.362-369.
41. Turkevich I., Ryukhtin V., Garamus V., Kato S. Studies of self-organization processes in nanoporous alumina membranes by small-angle neutron scattering. // Nanotechnology. 2012. V.23. N.32. P.325606.
42. Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Сыромятников А.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Эккерлебе Х. Двумерные пространственно-упорядоченные системы Al_2O_3 : исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т.85. №9. С.549-554.
43. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. // Nature Materials. 2006. V.5. P.741-747.
44. Hwang S.K., Jeong S.H., Hwang H.Y., Lee O.J., Lee K.H. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2002. V.19. N.3. P.467-473.
45. Chu S.Z., Wada K., Inoue S., Isogai M., Katsuta Y., Yasumori A. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization. // Journal of the Electrochemical Society. 2006. V.153. N.9. P.B384-B391.
46. Santos A., Formentin P., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F. Structural engineering of nanoporous anodic alumina funnels with high aspect ratio. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. V.655. N.1. P.73-78.
47. Han H., Park S.J., Jang J.S., Ryu H., Kim K.J., Baik S., Lee W. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: nonuniform impurity distribution in anodic oxide. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V.5. N.8. P.3441-3448.
48. Vojkuvka L., Santos A., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F., Celis J.P. On the mechanical properties of nanoporous anodized alumina by nanoindentation and sliding tests. // Surface and Coatings Technology. 2012. V.206. N.8-9. P.2115-2124.
49. Yamamoto Y., Baba N., Tajima S. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium. // Nature. 1981. V.289. N.5798. P.572-574.
50. Xu W.L., Zheng M.J., Wu S., Shen W.Z. Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes. // Applied Physics Letters. 2004. V.85. N.19. P.4364-4366.

51. Mata-Zamora M.E., Saniger J.M. Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. // *Revista Mexicana de Fisica*. 2005. V.51. N.5. P.502-509.
52. Le Coz F., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. // *Materials Characterization*. 2010. V.61. N.3. P.283-288.
53. Farnan I., Dupree R., Jeong Y., Thompson G.E., Wood G.C., Forty A.J. Structural chemistry of anodic alumina. // *Thin Solid Films*. 1989. V.173. N.2. P.209-215.
54. Farnan I., Dupree R., Forty A.J., Jeong Y.S., Thompson G.E., Wood G.C. Structural information about amorphous anodic alumina from ^{27}Al MAS NMR. // *Philosophical Magazine Letters*. 1989. V.59. N.4. P.189-195.
55. Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I., Rzhevskii A.M., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes. // *Journal of Membrane Science*. 1995. V.98. N.1-2. P.131-142.
56. 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.
57. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: nanostructure and features of X-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al_2O_3 polymorphs. // *Physical Review B*. 2008. V.77. N.2. P.024112.
58. Mardilovich P.P., Govyadinoy A.N., Mazurenko N.I., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes. Part II. Comparison of solubility of amorphous (normal) and polycrystalline anodic alumina membranes. // *Journal of Membrane Science*. 1995. V.98. N.1-2. P.143-155.
59. Parkhutik V.P. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1992. V.25. N.8. P.1258.
60. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A. Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V.5. N.16. P.7819-7824.
61. Kim M., Kim H., Bae C., Lee J., Yoo H., Moreno J.M.M., Shin H. Initial self-ordering of porous anodic alumina: transition from polydispersity to monodispersity. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V.118. N.46. P.26789-26795.
62. Zhou W.Z., Su Z.X. Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. // *Advanced Materials*. 2008. V.20. N.19. P.3663-3667.

63. Skeldon P., Thompson G.E., Garcia-Vergara S.J., Iglesias-Rubianes L., Blanco-Pinzon C.E. A tracer study of porous anodic alumina. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. V.9. N.11. P.B47-B51.
64. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. // *Electrochimica Acta*. 2006. V.52. N.2. P.681-687.
65. Cherki C., Siejka J. Study by nuclear microanalysis and O^{18} tracer techniques of the oxygen transport processes and the growth laws for porous anodic oxide layers on aluminum. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1973. V.120. N.6. P.784-791.
66. Siejka J., Ortega C. An O^{18} study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1977. V.124. N.6. P.883-891.
67. Nagayama M., Tamura K. Dissolution of the anodic oxide film on aluminium in a sulphuric acid solution. // *Electrochimica Acta*. 1967. V.12. N.8. P.1097-1107.
68. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habakaki H. Pore development in anodic alumina in sulphuric acid and borax electrolytes. // *Corrosion Science*. 2007. V.49. N.9. P.3696-3704.
69. Mercier D., Van Overmeere Q., Santoro R., Proost J. In-situ optical emission spectrometry during galvanostatic aluminum anodising. // *Electrochimica Acta*. 2011. V.56. N.3. P.1329-1336.
70. Baron-Wiechec A., Ganem J.J., Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Vickridge I.C. Tracer study of porous film growth on aluminum in phosphoric acid. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2010. V.157. N.11. P.C399-C407.
71. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule. // *Nano Letters*. 2002. V.2. N.7. P.677-680.
72. Houser J.E., Hebert K.R. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films. // *Nature Materials*. 2009. V.8. N.5. P.415-420.
73. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. // *Science*. 1995. V.268. N.5216. P.1466-1468.
74. Masuda H., Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1996. V.35. N.1B. P.L126-L129.
75. Shingubara S., Morimoto K., Sakaue H., Takahagi T. Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004. V.7. N.3. P.E15-E17.

76. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina. // Journal of the Electrochemical Society. 2004. V.151. N.8. P.B473-B478.
77. Sun C., Luo J., Wu L., Zhang J. Self-ordered anodic alumina with continuously tunable pore intervals from 410 to 530 nm. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. V.2. N.5. P.1299-1302.
78. Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. Three-dimensional nanostructures from porous anodic alumina. // MRS Communications. 2012. V.2. N.02. P.51-54.
79. Chu S.Z., Wada K., Inoue S., Isogai M., Yasumori A. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization. // Advanced Materials. 2005. V.17. N.17. P.2115-2119.
80. Schwirn K., Lee W., Hillebrand R., Steinhart M., Nielsch K., Gosele U. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H₂SO₄ hard anodization. // ACS Nano. 2008. V.2. N.2. P.302-310.
81. Li Y.B., Zheng M.J., Ma L. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range. // Applied Physics Letters. 2007. V.91. N.7. P.073109.
82. Norek M., Dopierala M., Stepniowski W.J. Ethanol influence on arrangement and geometrical parameters of aluminum concaves prepared in a modified hard anodization for fabrication of highly ordered nanoporous alumina. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. V.750. P.79-88.
83. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. // Nanotechnology. 2012. V.23, N.33. P.335601.
84. Santos A., Montero-Moreno J.M., Bachmann J., Nielsch K., Formentin P., Ferre-Borrull J., Pallares J., Marsal L.F. Understanding pore rearrangement during mild to hard transition in bilayered porous anodic alumina membranes. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. V.3. N.6. P.1925-1932.
85. Li F., Zhang L., Metzger R.M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. // Chemistry of Materials. 1998. V.10. N.9. P.2470-2480.
86. 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 pore ordering in anodic films on aluminum. // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V.115. N.48. P.23726-23731.

87. Choi Y.C., Bu S.D. Nanopore domain growth behavior by nanopore changes near domain boundaries in porous anodic alumina. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V.11. N.2. P.1346-1349.
88. de Jeu W.H., Ostrovskii B.I., Shalaginov A.N. Structure and fluctuations of smectic membranes. // *Reviews of Modern Physics*. 2003. V.75. N.1. P.181-235.
89. Ng C.K.Y., Ngan A.H.W. Precise control of nanohoneycomb ordering over anodic aluminum oxide of square centimeter areas. // *Chemistry of Materials*. 2011. V.23. N.23. P.5264-5268.
90. Stepniowski W.J., Zasada D., Bojar Z. First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina. // *Surface and Coatings Technology*. 2011. V.206. N.6. P.1416-1422.
91. Stepniowski W.J., Nowak-Stepniowska A., Bojar Z. Quantitative arrangement analysis of anodic alumina formed by short anodizations in oxalic acid. // *Materials Characterization*. 2013. V.78. P.79-86.
92. Abramoff M.D., Magalhaes P.J., Ram S.J. Image processing with ImageJ. // *Biophotonics International*. 2004. V.11. N.7. P.36-42.
93. Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L. Characterization of nanopores ordering in anodic alumina. // *Thin Solid Films*. 2008. V.516. N.12. P.3735-3740.
94. Zaraska L., Stepniowski W.J., Sulka G.D., Ciepiela E., Jaskula M. Analysis of nanopore arrangement and structural features of anodic alumina layers formed by two-step anodizing in oxalic acid using the dedicated executable software. // *Applied Physics A*. 2014. V.114. N.2. P.571-577.
95. Borba J.R., Brito C., Migowski P., Vale T.B., Stariolo D.A., Teixeira S.R., Feil A.F. Quantitative characterization of hexagonal packings in nanoporous alumina arrays: a case study. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V.117. N.1. P.246-251.
96. Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. // Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003.
97. Dore J.C., Benfield R.E., Grandjean D., Schmid G., Kroll M., Le Bolloc'h, D. "Structural studies of mesoporous alumina membranes by small angle X-ray scattering" in book "Studies in surface science and catalysis characterization of porous solids VI. Book 144: Proceedings of the 6th International symposium on the characterization of porous solids (COPS-VI)". // Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002.
98. Benfield R.E., Dore J.C., Grandjean D., Kroll M. Structural studies of metallic nanowires with synchrotron radiation. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V.362. N.1-2. P.48-55.

99. ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. // Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997.
100. Lo D., Budiman A. Fabrication and characterization of porous anodic alumina films from impure aluminum foils. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. V.154. N.1. P.C60-C66.
101. Yu W.H., Fei G.T., Chen X.M., Xue F.H., Xu X.J. Influence of defects on the ordering degree of nanopores made from anodic aluminum oxide. // *Physics Letters A*. 2006. V.350. N.5-6. P.392-395.
102. Beck G., Petrikowski K. Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation. // *Surface and Coatings Technology*. 2008. V.202. N.21. P.5084-5091.
103. Напольский К.С. Электрохимическое формирование пространственно-упорядоченных металлических наноструктур в пористых матрицах: диссертация кандидата химических наук. М., 2009.
104. Fan L.X., Guo D.L., Ren F., Fu Q., Jiang C.Z. Substrate grain boundary effects on the ordering of nanopores in anodic aluminum oxide. // *Solid State Comm.* 2008. V.148. P.286-288.
105. Lu B., Bharathulwar S., Laughlin D.E., Lambeth D.N. Time and orientation dependence of ordering in anodized aluminum for self-organized magnetic arrays. // *Journal of Applied Physics*. 2000. V.87. N.9. P.4721-4723.
106. Beck G., Bretzler R. Regularity of nanopores in anodic alumina formed on orientated aluminium single-crystals. // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V.128. N.3. P.383-387.
107. Hartman P., Perdok W.G. On the relations between structure and morphology of crystals. // *Acta Crystallographica*. 1955. V.8. N.1. P.49-52.
108. Beck G., Funk S. Correlation between optical appearance and orientation of aluminium. // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V.206. N.8-9. P.2371-2379.
109. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. // *Applied Physics Letters*. 1998. V.72. N.10. P.1173-1175.
110. Cheng C., Ng K.Y., Aluru N.R., Ngan A.H.W. Simulation and experiment of substrate aluminum grain orientation dependent self-ordering in anodic porous alumina. // *Journal of Applied Physics*. 2013. V.113. N.20. P.204903.
111. Cheng C., Ngan A.H.W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization. // *Nanotechnology*. 2013. V.24. N.21. P.215602.

112. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. Study of pore size distribution by capillary absorbtion method. // Journal of the American Chemical Society. 1951. V.73. P.373-380.
113. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays. // Nature. 1996. V.384. N.6604. P.49-51.
114. Quenneville E., Buschmann M.D. A transport model of electrolyte convection through a charged membrane predicts generation of net charge at membrane/electrolyte interfaces. // Journal of Membrane Science. 2005. V.265. N.1-2. P.60-73.
115. Никоненко В.В., Лебедев К.А., Сулейманов С.С. Влияние конвективного слагаемого в уравнении Нернста-Планка на характеристики переноса ионов через слой раствора или мембраны. // Электрохимия. 2009. Т.45. №2. С.170-179.
116. Stanton L.G., Golovin A.A. Effect of ion migration on the self-assembly of porous nanostructures in anodic oxides. // Physical Review B. 2009. V.79. N.3. P.035414.
117. Fernandez-Romero L., Montero-Moreno J.M., Pellicer E., Peiro F., Cornet A., Morante J.R., Sarret M., Muller C. Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures. // Materials Chemistry and Physics. 2008. V.111. N.2-3. P.542-547.
118. Petukhov A.V., Aarts D.G.A.L., Dolbnya I.P., de Hoog E.H.A., Kassapidou K., Vroege G.J., Bras W., Lekkerkerker H.N.W. High-resolution small-angle X-ray diffraction study of long-range order in hard-sphere colloidal crystals. // Physical Review Letters. 2002. V.88. N.20. P.208301.
119. Petukhov A.V., Dolbnya I.P., Aarts D.G.A.L., Vroege G.J. Destruction of long-range order recorded with in-situ small-angle X-ray diffraction in drying colloidal crystals. // Physical Review E. 2004. V.69. N.3. P.031405.
120. de Beer A.G.F., Petukhov A.V. A simple model for dynamic small-angle X-ray diffraction in colloidal crystals. // Journal of Applied Crystallography. 2007. V.40. N.1. P.144-150.
121. Guiner A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. // New York: John Wiley and Sons, 1955.
122. Guiner A. X-ray diffraction: in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. // New York: Dover Publications, 1994.
123. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. // Journal of the Electrochemical Society. 1998. V.145. N.11. P.3735-3740.

124. 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. N.12. P.125405.
125. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. // М.: Мир, 1990.
126. Masuda H., Asoh H., Watanabe M., Nishio K., Nakao M., Tamamura T. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina. // *Advanced Materials*. 2001. V.13. N.3. P.189-192.
127. Чумаков А.П. Исследование мембран анодного оксида алюминия и массивов ферромагнитных нанонитей на их основе методами малоугловой дифракции нейтронов и синхротронного излучения: диссертация кандидата физико-математических наук. СПб, 2014.

7. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своим требовательным руководителям и добрым наставникам **Кириллу Сергеевичу Напольскому** и **Алексею Викторовичу Лукашину** за интерес к научной работе, ценные советы при ее выполнении и при подготовке диссертации к защите. 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 Кошковаев**, **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.