

# IN-SITU ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Напольский К.С.<sup>1</sup>, Росляков И.В., Елисеев А.А., Григорьев С.В., Петухов А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии

<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, г. Гатчина

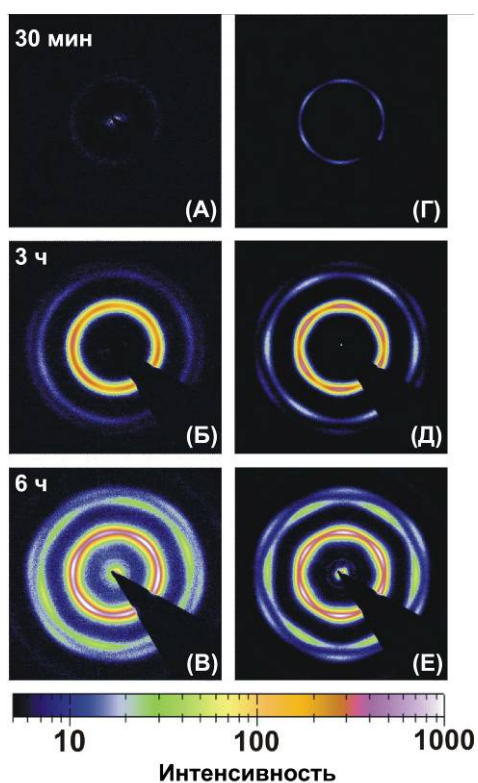
<sup>3</sup>Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht, The Netherlands

Анодный оксид алюминия представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество, состоящее из гидратированного оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 0 \div 3$ . Структура пленок анодного оксида алюминия может быть представлена как система пор с плотнейшей гексагональной упаковкой, для которых характерно чрезвычайно узкое распределение по

размерам. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр  $D_p$ , равно как и расстояние между соседними порами  $D_{\text{int}}$ , можно варьировать в широких пределах ( $D_p = 3 - 160$  нм;  $D_{\text{int}} = 5 - 500$  нм) [1]. Степень упорядочения пористой структуры анодных пленок играет решающую роль во многих областях их применения, таких как 2D фотонные кристаллы, магнитные устройства хранения информации с высокой плотностью записи, калибровочные решетки и печатные платы. Перспективным

методом получения пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с упорядоченной пористой структурой на большой площади является двухстадийное анодирование [2].

Для изучения эволюции структуры пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе анодирования в настоящей работе был впервые применен метод *in-situ* малоугловой дифракции рентгеновского излучения. Дифракционные картины регистрировали со скважностью ~2 минуты. В результате для различных условий анодирования (40 В в 0,3 М  $(\text{COOH})_2$  и 25 В в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) было получено по две серии дифрактограмм, относящихся к первому и второму анодированию, соответственно (см. рис. 1). Отчетливо видно, что с ростом

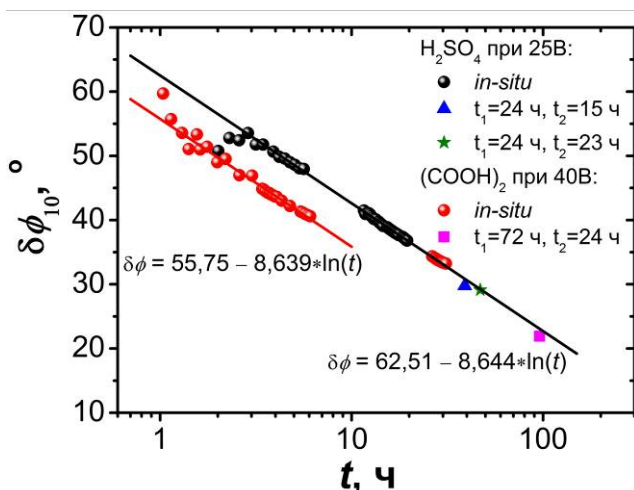


**Рис. 1.** Дифракционные картины, полученные на различных этапах первого (левая колонка) и второго (правая колонка) анодирования. Время экспозиции 60 секунд.

продолжительности окисления характер дифракционных картин плавно изменяется от кольцеобразного (дифрактограмма «порошка») к точечному (дифрактограмма с «монокристаллического» образца).

На рис. 2 представлена зависимость ширины на полувысоте в азимутальном направлении наиболее интенсивных отражений (10) от времени анодирования.

Приведенные экспериментальные данные отражают динамику возникновения ориентационного порядка в исследуемой системе. Было найдено, что нелинейная зависимость  $\delta\phi_{10}$  спрямляется в логарифмических координатах:



**Рис. 2.** Уширение дифракционных рефлексов (10) в азимутальном направлении ( $\delta\phi_{10}$ ) в зависимости от времени анодирования.  $t_1$  и  $t_2$  – продолжительность первого и второго анодирования.

$$\delta\phi_{10} = A - B \cdot \ln t. \quad (1)$$

Аппроксимация экспериментальных значений согласно уравнению (1) представлена на рис. 2 в виде сплошных линий. Интересно отметить, что коэффициент  $B$ , отражающий динамику упорядочения, оказался одинаковым (с точностью до ошибки определения) для различных условий получения оксидной пленки. Коэффициент  $A$ , по всей видимости, очень сильно зависит от микроструктуры и состояния поверхности металла перед началом анодирования. Так, в случае окисления при 25 В в 0,3 М растворе серной кислоты представленные данные относятся к одному и тому же образцу,

т.е. второе анодирование проводилось после растворения оксидной пленки после первого окисления. В случае же щавелевой кислоты для минимизации продолжительности эксперимента точки для второго анодирования относятся к другому образцу, заранее преокисленному в течение 24 часов. Отчетливо видно, что наклон прямой  $\delta\phi_{10}(\ln t)$  сохраняется, в то время как абсолютное значение ширины дифракционных рефлексов достаточно сильно отличается. Для подтверждения достоверности представленных данных на рис. 2 также отложено несколько значений для пленок, полученных в результате длительного анодного окисления. Отметим, что все эти точки удовлетворительно ложатся на ранее полученную зависимость  $\delta\phi_{10}$  от времени анодирования.

Очевидно, что формула (1), связывающая среднюю разориентацию доменов в структуре  $Al_2O_3$  и продолжительность анодирования, имеет свои ограничения. Например, она неприменима при  $t \rightarrow \infty$ . В действительности, при больших значениях  $t$  уширение дифракционных рефлексов  $\delta\phi_{10}(t)$  должно выходить на постоянное значение, зависящее от

многих параметров (микроструктура Al, наличие примесей, условия анодирования, температура и т.д.).

Как уже отмечалось ранее, найденные в ходе дифракционного эксперимента параметры являются усредненными величинами по всей толщине исследуемой пленки. Предположим, что пленка состоит из слоев, каждый из которых характеризуется некой мозаичностью  $\phi(t)$ , где  $t$  – момент образования данного слоя. Следовательно, определяемая из дифрактограммы величина  $\delta\phi_{10}$  равняется:

$$\delta\phi_{10} = \frac{1}{t} \int_0^t \phi(t) dt, \quad (2)$$

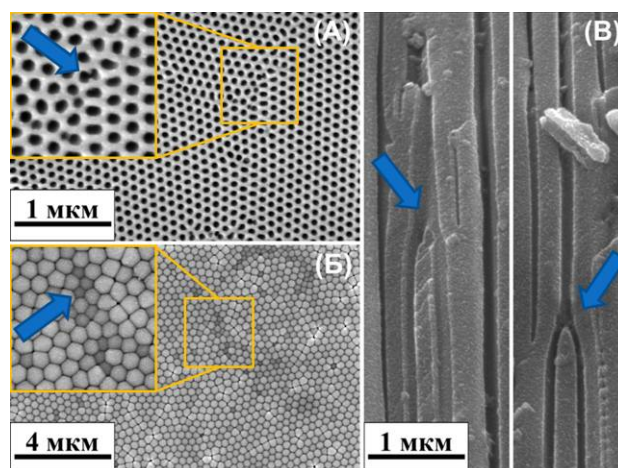
Учитывая (1) и (2), скорость упорядочения может быть найдена как:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (A - B - B \ln t) = -\frac{B}{t}. \quad (3)$$

Таким образом, скорость упорядочения в условиях «мягкого» анодирования оказывается обратно пропорциональна времени. Отметим, что такая кинетика характерна для твердотельных реакций, скорость которых определяется химической реакцией на границах кристаллитов. Следует подчеркнуть, что кинетика и механизм трансформации неупорядоченной структуры в псевдомонотомную решетку ранее не был известен.

По нашему мнению, упорядочение происходит за счет постепенного укрупнения доменов, расположенных вдоль выделенного направления, которое определяется текстурой проката в исходном алюминии и/или возникает при нанесении на поверхность металла неровностей. Очевидно, что неровности на внешней поверхности влияют на структуру оксидной пленки лишь при условии небольшой толщины последней. При получении толстых пленок (более 10 микрон) все большую роль будет играть текстура материала.

Увеличение размера доменов происходит по механизму остановки роста одной поры и зарождения другой (раздваивание соседней поры) на границе между двумя соседствующими, разориентированными друг относительно друга упорядоченными областями (см. рис. 3). Отметим, что фронт роста упорядоченных областей оказывается несколько глубже, чем таковой для пор на их границах (см. рис. 3Б). Следовательно, при перестройке структуры на границе доменов сначала происходит раздваивание поры, находящейся на границе растущего домена, что приводит к остановке роста канала, занимающего «неподходящее» положение.



**Рис. 3.** Данные РЭМ, иллюстрирующие механизм упорядочения пористой структуры. Анодирование проводилось в 0,3 М  $(\text{COOH})_2$  при 40 В (А) и 140 В (Б, В).

Предложенный механизм согласуется с экспериментально наблюдавшейся кинетикой процесса самоорганизации. Так как перестройка структуры происходит в основном на границах упорядоченных областей, то вероятность этого процесса пропорциональна периметру доменов. При этом по мере увеличения размера последних периметр граничных областей уменьшается, что приводит к уменьшению скорости процесса