УДК 539.216:539.213:539.264:621.385.833

# ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРИСТЫХ ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ

© 2006 Н.М. Яковлева<sup>1)</sup>, А.Н. Яковлев<sup>2)</sup>, Е.А. Чупахина<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Карельский государственный педагогический университет, <sup>2)</sup>Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию 16.12.05

В настоящей статье обобщаются результаты исследований методами рентгенографии и электронной микроскопии изменений атомной структуры и морфологии аморфных анодных оксидов алюминия (AOA) пористого типа, отделенных от металлической подложки, при термических воздействиях в диапазоне температур T = 773-1773 К. Показано, что преобразования при нагреве до T  $\leq$  973К ограничиваются упорядочением катионной подрешетки AOA с сохранением его рентгеноаморфности и типа взаимной координации Al и O. Кристаллизация происходит в температурном интервале T  $\approx$  973-1113 К. К моменту ее завершения состав AOA соответствует совокупности фаз  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Регулярное ячеистое строение AOA сохраняется после отжига вплоть до T~1223 К. Предложено объяснение характера термически индуцированных фазовых превращений пористого оксида алюминия на основе экспериментально подтвержденного положения о разной скорости кристаллизации чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и материала оксида, обогащенного анионами электролита.

### введение

В ходе электрохимического оксидирования алюминия в растворах электролитов (анодирования) могут одновременно происходить несколько процессов, таких как образование оксидной пленки, растворение пленки и растворение металла (питтинг). Конкуренция этих процессов обеспечивает возможность получения анодных оксидов алюминия (АОА) с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик за счет изменения условий анодирования. На алюминии (и целом ряде сплавов на его основе) могут быть получены как плотные, барьерного типа, так и пористые АОА, в том числе уникальные пленки с регулярно расположенными порами наноразмерного диаметра (рис.1). В последние годы исследованиям пористых АОА придан новый импульс в связи с развитием их применения в качестве шаблонов для создания различных наноразмерных структур. Регулярно-пористое строение АОА позволяет также использовать их для изготовления наномембран [1]. Исследование кинетики кристаллизации в оксидных пленках с регулярно-пористой морфоструктурой представляется весьма актуальным как с точки зрения изучения фазовых превращений в наноструктурированных материалах вообще, так и для выявления оптимальных условий изготовления химически стойких поликристаллических мембран на основе АОА. Возможность получения пористых АОП толщиной десятки и сотни мкм облегчает проведение исследований структурноморфологических изменений, происходящих при их



**Рис. 1.** Схематическое изображение идеальной пористой структуры АОА.

нагреве. Известно, что отжиг аморфных АОА при температурах  $\leq 973$  К не приводит к кристаллизации как пористых, так и барьерных  $Al_2O_3$ . Показано, что в пористых АОП, сформированных в кислотных электролитах, при нагреве в предкристаллизационной области температур происходит в основном процесс десорбции воды также, как и в пленках барьерного типа [2]. Сведений же о модификации атомной структуры пористых АОА при низкотемпературном отжиге не имеется.

В настоящей статье обобщаются результаты исследований методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии изменений атомной структуры и морфологии аморфных АОА пористого типа, происходящих при термических воздействиях в диапазоне температур T = 773-1773 К. Исследовались пленки толщиной  $\delta = 80$  мкм, сформированные анодированием алюминия в 3%  $H_2C_2O_4$  и отделенные от металлической подложки.

## МЕТОДИКА

Рентгенографирование АОА осуществлялось с помощью автоматического дифрактометра ДРОН– 4.07 с использованием монохроматизированных кристаллом пиролитического графита Сu-, Cr-, Fe-, Co- и MoK<sub>α</sub> – излучений. Особенности методики эксперимента и обработки рентгенографических данных описаны в работах [3,4].

Оценка параметров ближнего порядка (радиусов координационных сфер  $\mathbf{r}_{ij}$ , их размытий  $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$  и координационных чисел  $\mathbf{N}_{ij}$ ) в аморфных пленках выполнялась методом парных функций Финбака-Уоррена [5]. Для обработки результатов рентгенографирования использовался специально разработанный пакет прикладных программ ANALIZ. Этот пакет

программ позволяет последовательно проводить обработку экспериментальных дифракционных данных, полученных при исследовании аморфных материалов (вплоть до расчета параметров  $N_{ij}$ ,  $\mathbf{r}_{ij}$  и  $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$  методом Финбака-Уоррена), определять степень кристалличности для материалов смешанной структуры, содержащих кристаллическую компоненту, в удобном графическом режиме анализировать дифрактограммы поликристаллических веществ.

На первом этапе проводилось сравнительное исследование структуры и морфологии серии образцов, которые после формирования были подвергнуты термообработке на воздухе при Т = 773-1323 К. Второй этап, целью которого являлось детальное изучение фазовых преобразований АОА при нагреве выше температуры кристаллизации, осуществлялся путем рентгенографического исследования структурных изменений при ступенчатом отжиге образцов с последовательным повышением температуры с шагом 20К в интервале 1093-1213 К. Кроме того, был выполнен ряд высокотемпературных отжигов при T ≥ 1573 К. Микрорельеф поверхности оксидов изучался с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125. Для наблюдения был использован метод угольных реплик, оттененных платиной.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотографии реплик поверхности барьерного и пористого слоев исследованных АОА в исходном состоянии представлены на рис.2. Как видно из рисунка, поверхность исходного образца представляет собой достаточно регулярную ячеистую структуру (рис.2а). Среднее значение эффективного диаметра ячейки  $<D_{3b}> \approx (210\pm5)$  нм. На противоположной



Рис. 2. Фотографии реплик поверхности пористых АОА ( $\delta = 80$  мкм), полученных в 3%  $C_2H_2O_4$ , со стороны барьерного слоя (а) и электролита (b).



Рис. 3. ПЭМ-изображения поверхности барьерного слоя АОА: а – после отжига при 1223 К, b – фотография извлечения АОА, отожженного при 1323 К.

стороне АОА наблюдаются выходы пор (рис.2b). Отделение реплик с поверхности пористого слоя АОА является весьма сложной задачей, что связано с сильной адгезией угольной реплики, обусловленной самим строением этой поверхности. Рельеф поверхности пористого слоя хранит «память» о состоянии поверхности пленки в момент, еще предшествующий стадии стационарного роста пор, поэтому выходы пор характеризуются большей плотностью и меньшими диаметрами по сравнению с плотностью ячеек, содержащих регулярные поры, сформировавшиеся на стадии стационарного роста. По этой причине целесообразнее проводить изучение изменений морфологических особенностей поверхности АОА, происходящих в результате отжига, со стороны барьерного слоя.

Электронно-микроскопическое изучение реплик поверхности барьерного слоя АОА позволило установить, что вплоть до температур отжига ~1223 К имеет место сохранение регулярной ячеистой структуры оксидов (рис.3), несмотря на прошедшее, согласно данным рентгеноструктурного анализа, преобразование структуры из рентгеноаморфного в поликристаллическое состояние. Электронографический анализ структуры так называемых «извлечений» свидетельствует о том, что в состав термообработанных АОА входят кристаллические фазы δ – Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (начиная с температуры отжига 973 К) и  $\theta$ -Al<sub>2</sub> $O_{2}$  (T = 1223 K). Морфологические изменения поверхности барьерного слоя после отжига в диапазоне температур Т=973-1223К ограничиваются появлением неоднородного рельефа поверхности ячеек, тогда как в результате термообработки при 1323 К отмечаются (хотя и локальные) нарушения периодической структуры ячеек, при этом резко уменьшается механическая прочность АОА.

Рентгенографическое изучение кинетики структурных преобразований пористых оксидов

позволило установить, что в исходном состоянии и после отжига при температурах до Т=973 К, все исследованные оксиды являлись рентгеноаморфными (рис.4). Незначительные изменения интерференционных функций H(s), практически для всего диапазона s находятся в пределах погрешности эксперимента и расчета (~3-5%) за исключением области значений s ~ 25-35 нм<sup>-1</sup>, где регистрируется появление слабого размытого максимума, более выраженного для АОА, термообработанного при 973 К (рис.4, кривая 3). Следует отметить, что положение этого дополнительного пика достаточно хорошо соответствует отражению (400) дефектной шпинельной структуры  $\gamma(\eta) - Al_2O_2$  [6]. На основании этого можно выдвинуть предположение о том, что в результате отжига в диапазоне температур 773-973 К происходит некоторое структурное пре-



**Рис. 4.** Кривые H(s) для AOA, сформированного в  $3\%H_2C_2O_4$ : 1- исходное состояние; 2- после отжига при 773 K; 3 – после отжига при 973 K.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, Том 8, № 1, 2006

#### Таблица 1

	r <sub>1</sub> , нм	$\sigma_1, HM$	N <sub>1</sub> , ат			
Исходное состояние	0.184	0.020	4.90±0.05			
После отжига при Т=773 К, 30 мин	0.184	0.020	4.90±0.05			
После отжига при Т=973 К, 30 мин	0.184	0.022	5.00±0.05			
$\Delta r_1 = (0.001 \div 0.003)$ HM, $\Delta \sigma_1 = (0.001 \div 0.004)$ HM						

Параметры 1-ой координационной сферы Al-O(I) пористых АОА (б=80 мкм)

образование оксида (при сохранении его рентгеноаморфности), связанное с упорядочением катионной подрешетки, что и приводит к изменению в ходе кривых интенсивности.

Расчет параметров ближнего порядка методом парных функций показал (табл.1), что структурные характеристики для первой координационной сферы, как исходного, так и термообработанного при 773 К оксидов совпадают с точностью до 2%. При сравнении аналогичных параметров исходного оксида и отожженного при 973 К обнаружена тенденция к увеличению первого координационного числа, дающая основание предположить возможность интегрального увеличения доли октаэдрически координированных катионов алюминия в результате термообработки при этой температуре.

Появление кристаллической оксидной фазы на рентгенограммах пористых оксидов впервые зарегистрировано после отжига при 1023К, тогда как электронографически мелкие фрагменты кристаллической фазы обнаруживаются уже после термообработки при T=973К. Как показала оценка, степень кристалличности для AOA, подвергнутых термообработке в температурном интервале T = 1053-1113 К изменяется от ~ 70±10% до ~90±10%. В момент завершения кристаллизации аморфного оксида в его составе присутствуют две кристаллические оксидные фазы:  $\gamma(\eta)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дифрактограмма АОА, подвергнутых термообработке при T = 1113К (рис.5*c*), для которых степень кристалличности составляет ~100%, и дифрактограммы дефектных шпинельных структур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные путем прокаливания бемита и байерита [6], выказывают хорошее соответствие, хотя и отмечается некоторое отличие в соотношении интенсивностей дифракционных линий (440) и (400). Однако, подробный анализ рентгенограмм, выполненный с учетом данных



**Рис. 5.** Дифрактограммы свободных анодных оксидов алюминия, сформированных в  $3\% C_2H_2O_4$ , в исходном состоянии (а) и после термообработки в течение 30 мин при T=1053 K (b), 1113 K (c) и 1773 K (d).

комплексного исследования фазовых превращений при прокаливании, как бемита и байерита, так и пористых оксидов алюминия [1,6,7], позволяет утверждать, что уже после отжига при 1053 К (рис.5b) в составе оксида присутствует не только кубическая фаза  $\gamma(\eta)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и тетрагональная δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Грубая оценка, полученная из анализа интенсивностей дифракционных линий на рентгенограмме АОА, отожженного при 1053 К, дает следующее соотношение фаз:  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ~ 20%,  $\gamma(\eta)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ~50%, аморфная составляющая ~30%. С увеличением температуры отжига доля фазы δ-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивается, о чем свидетельствует появление новых отражений в угловом интервале 20<sub>Сл</sub>~20-30° и увеличение интенсивности дифракционной линии, соответствующей значению 20 ~ 56° (табл.2). Следует отметить, что возможно именно по причине присутствия дополнительно тетрагональной δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наблюдается разное соотношение интенсивностей основных отражений для  $\gamma(\eta)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных прокаливанием бемита и байерита и отожженных анодных оксидов.

Следы моноклинной фазы  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фиксируются после термообработки при температуре T~1173-1223 К. Появление в составе образцов фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (совместно с  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) регистрируется лишь после отжига при температуре 1573 К, а окончательное

фазовое преобразование в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается лишь после термического воздействия при 1773 К (рис.5d).

А нализ результатов структурноморфологических исследований позволяет выдвинуть предположение о механизме фазовых преобразований в пористых анодных оксидах алюминия при термических воздействиях.

Известно, что в пористых АОА, сформированных в водных растворах щавелевой, серной, ортофосфорной кислот, содержание анионов электролита, как правило, заметно больше, чем в барьерных, и находится в диапазоне 3.5-15 вес.% [8]. Причем, распределение анионов носит неоднородный характер. Наряду с условно чистым Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пористых АОА присутствует заметная доля оксида, «обогащенного» анионами электролита. Установлено, что они сосредоточены в основном в стенках и у дна пор, а содержание анионов в «загрязненных» областях может превышать более чем в два раза среднюю концентрацию их в пористой пленке [9]. В исследованных нами пористых АОА, сформированных в 3%  $H_2C_2O_4$ , наряду с чистым  $Al_2O_3$ (границы ячеек и барьерный слой) присутствует значительная (~45% объема) доля оксида, «обогащенного» анионами электролита (стенки и дно пор), хорошо выявляемая на ПЭМ-изображениях

Таблица 2

No	T=12	223 K	T = 1323 K		Фаза
линии	<b>d</b> , нм	I, и/с	<b>d</b> , нм	I, и/с	
1			0.804	100	δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	0.502	80	0.507	200	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	0.404	40	0.404	120	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	0.343	След	0.343	160	С
5			0.308	След	δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	0.271	1360	0.271	1700	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	0.243	2240	0.243	2500	$\gamma(\eta)$ -, $\delta$ -, $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	0.231	След	0.231	1600	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	0.197	1550	0.197	1900	$\gamma(\eta)$ -, $\delta$ -, $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	0.179	50	0.179	100	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	0.162	След	0.162	280	δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12	0.153	800	0.153	900	δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13	0.145	След	0.145	1230	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	0.140	8000	0.140	8200	$\gamma(\eta)$ -, $\delta$ -, $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15	0.128	150	0.128	260	δ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Межплоскостные расстояния (d, нм) и интенсивности отражений (I, и/с) на дифрактограммах отожженных оксидов алюминия

АОА после термической кристаллизации (рис.3b). Считается [10], что кристаллизация пористых оксидов происходит лишь после удаления анионов/ частиц электролита, входящих в оксид, и области чистого Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> кристаллизуются раньше, чем «загрязненные» части АОА. Согласно [10] удаление оксалат-ионов происходит при нагреве (электронным пучком) пористого оксида до Т = 1133 К. Тогда кристаллизация рентгеноаморфных АОА начнется с преобразования барьерного слоя и границ ячеек. Электронно-микроскопическое изучение морфологии барьерного слоя оксидов выявило первые признаки присутствия кристаллической фазы уже после отжига при 773 К, хотя вид рентгенограмм таких оксидов по-прежнему свидетельствовал об аморфной структуре оксида. Как уже указывалось, завершение кристаллизации зарегистрировано после термообработки при Т~1113 К. В таком случае в процессе термического воздействия при этой температуре успевает произойти не только удаление анионов электролита и кристаллизация «загрязненной» части оксида, но и развитие микрокристаллической фазы в областях чистого оксида алюминия. Иными словами, кристаллизация чистого аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> будет развиваться быстрее, чем обогащенного анионами электролита. Можно предположить, что именно эта особенность преобразований при нагреве пористого оксида, вызванная гетерогенностью его состава, приводит к появлению в составе поликристаллического оксида наряду с кубической γ(η)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тетрагональной  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### выводы

1. Структурные преобразования в пористых оксидах алюминия при отжиге в области температур Т=773-973К ограничиваются упорядочением катионной подрешетки оксида при сохранении его рентгеноаморфности и типа взаимной координации алюминия и кислорода, что было установлено ранее и для оксидов барьерного типа.

2. В ходе термической кристаллизации образуются многофазные поликристаллические нанопори-

стые оксидные пленки алюминия, что обусловлено различными скоростями фазовых преобразований областей чистого аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и материала оксида, обогащенного анионами электролита.

3. Установленная динамика структурноморфологических изменений в процессе кристаллизации нанопористых АОА дает возможность выбора оптимальных условий для изготовления химически стойких поликристаллических мембран нанометрового масштаба.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I., Rzhevskii A.M., Paterson R.// J. Membrane Sci. 1995. V. 98. P.131-142.

2. Бондарева С.В., Махнева Г.М., Садакова Г.П. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. 1987. Т. 30. Вып. 3. С. 59 – 62.

3. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1275-1278.

4. Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupakhina E.A.//Thin Solid Films. 2000. V. 366. P. 37-42.

5. *Уоррен Б.Е.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264-1270.

6. *Zhou R.-S., Snyder R.L.* // Acta Cryst. 1991. B 47. P. 617-630.

7. Мардилович П.П., Трохимец А.И., Зарецкий М.В. и др. // Журн.прикл. спектр. 1985. Т. 42. № 6. С. 959-966.

8. *Despic A., Parkhutik V.P. //* Modern Aspects of Electrochem. N.Y.-L. 1989. V. 20. P. 401-503.

9. Ono S., Ishinose H., Masuko N. // Corros. Sci. 1992. V. 33. No. 6. P. 841-850.

10. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. // Журн.прикл. химии. 1981. Т. 54. № 10. С. 2301-2303.